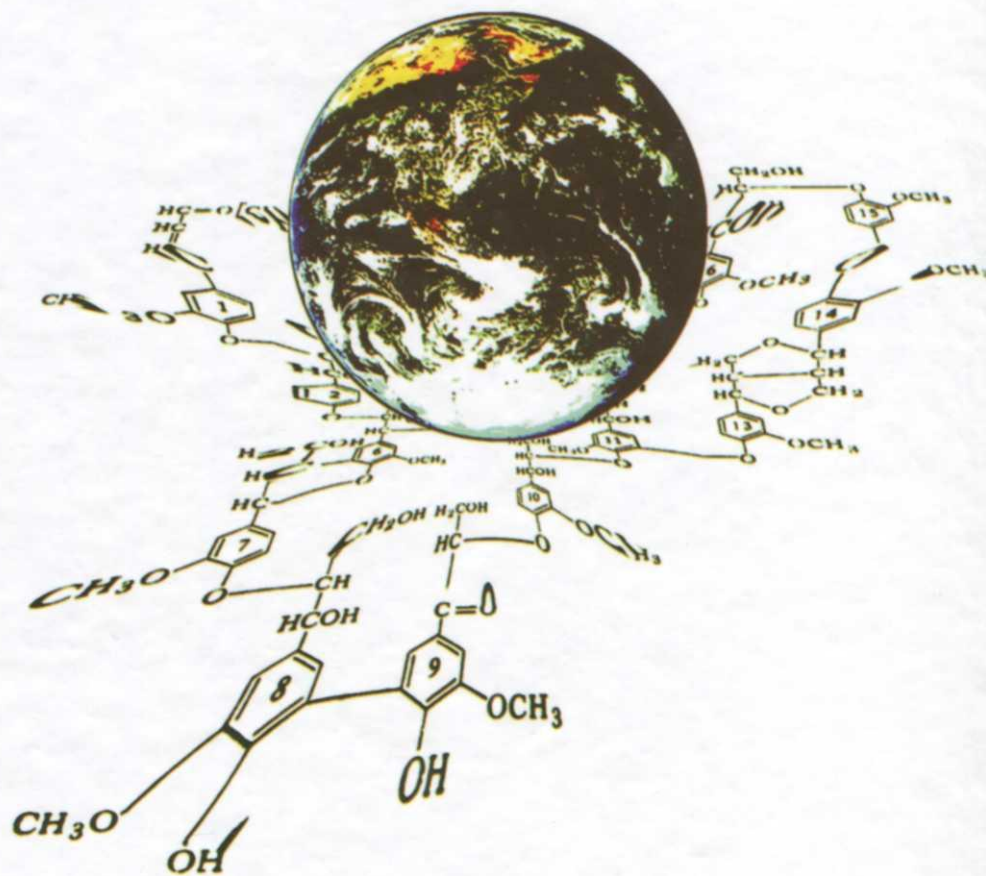




Физикохимия растительных полимеров

МАТЕРИАЛЫ V МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

Архангельск

2013

Российская академия наук
Министерство образования и науки РФ
Российский фонд фундаментальных исследований
Правительство Архангельской области
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова
Институт экологических проблем Севера УрО РАН

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**МАТЕРИАЛЫ
V МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

(8-11 июля 2013 г.)

Архангельск

2013

УДК 547.9(082)+543.64(082)

ББК 24.73я43+24.46я43

Ф 50

Редакторская коллегия:

Ю.Г. Хабаров, д-р хим. наук, проф.;

Н.С. Горбова, канд. хим. наук, доц.;

Т.Э. Скребец, канд. хим. наук, доц.;

А.В. Ладесов, аспирант

Под редакцией

д-ра хим. наук, проф., засл. деятеля науки К.Г. Боголицына

Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-06024-г) и Уральского отделения РАН (проект № 13-5-МШ-576).

Физикохимия растительных полимеров: материалы V международной
Ф 50 конференции (8–11 июля 2013 года) / под ред. д-ра хим. наук, проф.,
заслуж. деятеля науки К.Г. Боголицына. – Архангельск: Ин-т экол. проблем
Севера УрО РАН, 2013. – 269 с.: ил. – ISBN 978-5-85879-875-0

Представлены материалы докладов по фундаментальным исследованиям в области химии растительных полимеров по следующим направлениям: физикохимия лигнина и лигноцеллюлозных материалов, перспективы модификации лигнина и использования продуктов на его основе, новые физико-химические методы исследования и анализа растительных полимеров, научные основы современных методов делигнификации древесины, сверхкритические флюиды в химии растительных полимеров.

ISBN 978-5-85879-875-0

© Институт экологических
проблем Севера УрО РАН, 2013
© ОАО «ИПП «Правда Севера», 2013

Содержание

<i>А.П. Карманов.</i> Топология макромолекул лигнинов. Проблемы и достижения.....	9
<i>А.П. Сеницын, О.В. Проскурина, А.В. Чекушина, О.А. Сеницына, А.М. Рожкова, И.Н. Зоров, О.Г. Короткова, П.В. Волков, Д.О. Осипов, Е.А. Кондратьева.</i> Создание высокоэффективных ферментных комплексов для конверсии лигноцеллюлозных материалов.....	12
<i>О.С. Бровко, Ю.Г. Хабаров.</i> Модификация технических лигнинов.....	14
<i>Ю.Н. Сазанов, С.М. Крутов, Н.Н. Сапрыкина, Т.А. Костырева, Е.Н. Попова, Е.В. Ипатова, Е.М. Куликова, И.В. Кошелева, Т.Н. Спирина.</i> Композиты на основе гидролизного лигнина и полиакрилонитрила.....	19
<i>А.И. Албулов.</i> Перспективные формы лечебно-профилактических препаратов на основе экстрактов растений, водорослей и хитозана.....	23
<i>А.С. Амосова, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын.</i> Влияние параметров процесса и качества сырья на экстракцию каротина из моркови сверхкритическим диоксидом углерода.....	25
<i>Е.Н. Коптелова, М.А. Архилин, А.В. Минина, Н.А. Кутакова, С.И. Третьяков.</i> Извлечение и очистка БАВ из отходов биомассы дерева.....	29
<i>И.М. Бабкин, Ю.Г. Хабаров, Л.А. Валова.</i> Влияние физических факторов на формирование наноразмерных магнитоактивных ферроколлоидов с участием модифицированных лигносульфоновых кислот.....	33
<i>М.Г. Белецкая, Н.И. Богданович.</i> Характеристика пористой структуры углеродных адсорбентов методом термохимической активации из гидролизного лигнина.....	36
<i>А.Л. Белоглазова, Н.Р. Попова, К.Г. Боголицын.</i> Окисление лигнинных веществ перуксусной кислотой в присутствии полиоксометаллата.....	38
<i>Е.М. Бенько, О.Р. Манисова, Г.П. Муравьева, В.В. Лунин.</i> Влияние озонирования на структуру древесины.....	42
<i>А.Л. Бычков, О.И. Ломовский.</i> Механохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья.....	44
<i>Д.Г. Чухчин, Е.А. Варакин, Е.В. Новожилов, К.Ю. Терентьев, Е.В. Смирнов, Е.А. Белых.</i> Исследование суспензий целлюлозных волокон методом электронной микроскопии.....	46

<i>В.П. Варламов, Д.В.Курек, М.В. Коновалова, Е.А. Дурнев, Е.А. Мартинсон, С.Г. Литвинец. Биоконпозиты хитозана и растительных полимеров.....</i>	51
<i>П.В.Волков, А.М. Рожкова, Д.О. Осипов, А.П.Синицын. Роль экспансино-подобного белка сволленина в процессе осахаривания целлюлозосодержащих субстратов.....</i>	54
<i>А.В.Гусаков, А.П. Синицын. Структурные особенности и физико-химические параметры лигноцеллюлозных материалов, определяющие их реакционную способность при ферментативной деградации.....</i>	56
<i>Г.С. Доценко, А.В.Чекушина, Е.Г. Кондратьева, Д.О. Осипов, О.А. Синицына, О.Г. Короткова, В.И. Степанов, Е.В.Новожилов, Е.Р.Ачильдиев, А.П. Синицын. Реакционная способность лигноцеллюлозных материалов при ферментативном осахаривании...</i>	58
<i>А.Б. Дягилева, А.И. Смирнова, М.Ю. Белавина, В.Б. Война. Особенности формирования поверхностного заряда органоминеральной структуры на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов.....</i>	63
<i>А.Б. Дягилева, А.И.Смирнова. Дисперсии органоминеральных структур на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов.....</i>	67
<i>И.Н.Зоров, Е.В.Бушина, О.В.Проскурина, Д.О.Осипов, П.В. Волков, А.В. Чекушина, А.М. Рожкова, А.П. Синицын. Анализ продуктов ферментативного гидролиза растительной биомассы.....</i>	71
<i>К.Г. Боголицын, И.Н. Зубов, М.А. Гусакова, Д.Г. Чухчин, М.В. Сурсо, С.С. Хвиюзов, А.А. Красикова. Морфология древесной матрицы можжевельника.....</i>	74
<i>Н.Л. Иванченко, А.Н. Шкаев, К.Г. Боголицын. Потенциалы полуволны окисления гваякола в системе вода-метанол.....</i>	78
<i>А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын. Синтез триацетата целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода.....</i>	81
<i>Я.В. Казаков, Т.Н. Манахова, А.В. Малков. Оценка деструкции клеточной стенки волокон хвойной сульфатной небеленой целлюлозы при химическом и механическом воздействии.....</i>	83
<i>К.Г. Боголицын, П.А.Каплицин. Исследование тенденций к накоплению биологически активных веществ бурными водорослями Арктических морей.....</i>	88

<i>А.П.Карманов, О.Ю.Деркачева, Л.С.Кочева.</i> Анализ ИК-спектров медицинских лигнинов.....	93
<i>Е.М. Кашина, А.В. Малков, К.Г. Боголицын.</i> Определение содержания тяжелых металлов в водорослях методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	95
<i>Е.Д.Климова, В.Ю.Конюхов.</i> Взаимосвязь физико-химических свойств бумаги с качеством печатной продукции.....	98
<i>И.Н.Ковернинский, С.Ю.Кожевников, А.С.Смолин, Р.О.Шабиев.</i> Электроповерхностные явления на волокне в присутствии многозарядных полимеров.....	102
<i>П.Г. Цыриков, Е.К. Михальченко, Е.С. Тимохина, В.Ю. Конюхов.</i> Исследование адсорбционных свойств лигнина методом обращенной газовой хроматографии.....	106
<i>А.В. Кочанова, Е.И. Кучева, В.С. Лекомцева, Л.С. Кочева, А.П. Карманов.</i> Новые направления использования корьевых отходов ОАО «Монди СЛПК».....	109
<i>Л.С. Кочева, А.П. Карманов.</i> Целлюлоза и лигнин в медицине.....	113
<i>С.М Крутов, Е.В.Ипатова, Ю.Н. Сазанов.</i> Новые возможности использования технических лигнинов биохимических предприятий...	117
<i>А.Г. Кузнецов, Л.Г. Махотина, Ю.А. Князева, Э.Л. Аким.</i> Использование методов исследования дзета-потенциала и катионной потребности для анализа свойств растительного полимера арабиногалактана.....	121
<i>И.А. Кузнецова, Н.С. Ларионов, К.Г. Боголицын.</i> Исследование сорбционных свойств верхового торфа по отношению к ионам тяжелых металлов в статических и динамических условиях.....	126
<i>Т. П. Кукина.</i> Исследование полиизопреноидов растений и грибов методом ВЭЖХ с внешним стандартом.....	131
<i>Н.А.Кутакова.</i> Сравнительная характеристика продуктов кислотной карбонизации гидролизного лигнина и целлюлозного лигнина березы.....	136
<i>К.Г.Боголицын, А.В.Ладесов, Д.С.Косяков, А.С. Амосов.</i> Варка древесины при мягких условиях в ионной жидкости метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия и её смеси с диметилсульфоксидом.....	140
<i>Д.Е. Лахманов, Ю.Г. Хабаров, В.А. Попов.</i> Изучение деполимеризации гидролизного лигнина азотной кислотой в водно-спиртовой среде.....	142
<i>Т.Н.Луговицкая, К.Н.Болатбаев, С.С.Набойченко.</i> Идентификация и исследование свойств термоокисленных лигносульфонатов.....	145

<i>Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович, С.И. Третьяков, Е.Н. Коптелова, Н.А. Кутакова.</i> Кинетическая диффузионная модель с участием компонентов растительного сырья.....	148
<i>Н.А. Мамлеева, Г.Е. Абросимова, А.Н. Харланов, В.В. Лунин.</i> Превращения лиственной древесины в системе O_3/H_2O_2	153
<i>В.И. Маркин, М.Ю. Чепрасова, Н.Г. Базарнова.</i> Карбоксиметилирование древесины сосны в водной среде под воздействием микроволнового излучения.....	158
<i>Е.В. Новожилов, А.С. Аксенов, К.Ю. Терентьев, С.В. Беневоленский.</i> Современные направления использования ксиланаз в переработке лигноцеллюлозного сырья.....	162
<i>Д.В. Овчинников, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, К.Г. Боголицын.</i> Определение родственных лигнину фенолов методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	165
<i>Д.О. Осипов, С.А. Константинова, А.П. Сеницын.</i> Использование ферментного комплекса целлюлаз гриба <i>Penicillium</i> для получения нанофибриллированной целлюлозы.....	167
<i>И.А. Паламарчук, К.Г. Боголицын, Т.А. Бойцова, О.С. Бровко, А.В. Ладесов, В.П. Варламов.</i> Влияние структуры полиэлектролитного комплекса лигносульфонат – хитозан на адсорбцию катионов кобальта.....	168
<i>М.В. Панфилова, К.Г. Боголицын, Д.С. Косяков, Н.С. Горбова.</i> Спектры флуоресценции диоксанлигнина в системе вода – N,N-диметилформамида.....	172
<i>Л.Н. Парфенова, С.Б. Селянина, К.Г. Боголицын, М.В. Труфанова, С.А. Кирилкина, Т.А. Корельская, А.С. Орлов.</i> Лигногуминовые соединения – связующее звено между лигнином и гумусом.....	174
<i>И.А. Платонов, Н.В. Никитченко, Л.В. Павлова, Т.В. Платонова.</i> Жидкостная экстракция под давлением биологически активных веществ из лекарственного растительного сырья.....	178
<i>Е.Н. Покровская, Т.Г. Бельцова.</i> Создание долговечных древесных материалов.....	180
<i>С.А. Покрышкин, К.Г. Боголицын.</i> Ферментативное окисление лигнина пероксидом водорода в среде вода-ДМСО.....	183
<i>О.В. Проскурина, А.М. Рожкова, П.В. Волков, Д.О. Осипов, А.П. Сеницын.</i> Новая группа ферментов для конверсии лигноцеллюлозной биомассы.....	187
<i>М.А. Пустынная, С.С. Хвиюзов, М.А. Гусакова, К.Г. Боголицын.</i> Протолитические свойства диоксанлигнина осины (<i>Populus tremula</i>)...	189

<i>А.М.Рожкова, О.Г.Короткова, О.В.Проскурина, И.Н.Зоров, Д.О.Осипов, О.Н.Окунев, А.В.Кошелев, В.Ю.Матыс, А.П.Синицын.</i>	
Генно-инженерные подходы в создании биокатализаторов для деградации лигно-целлюлозного сырья.....	194
<i>М.Е.Романов, Л.А.Миловидова.</i> Влияние условий сульфатной варки и кислородно-щелочной обработки лиственной целлюлозы (70% береза, 30% осина) на состав лигнинов.....	196
<i>Н.О.Русанова, К.Г.Боголицын, О.С.Бровко, Т.А.Бойцова.</i> Модификация водорастворимых сульфированных лигнинов методом мембранной фильтрации.....	203
<i>Ю.А.Саврасова, Н.И.Богданович, Н.А.Макаревич.</i> Микропористые углеродные адсорбенты на основе древесных отходов.....	207
<i>Ю.В.Севастьянова, Н.Н.Фетюкова.</i> Сравнение химического состава здоровой и сухостойной древесины ели.....	211
<i>М.П.Семушина, К.Г.Боголицын, А.Ю.Кожевников.</i> Использование технических лигнинов в качестве сорбентов высокотоксичного ракетного топлива на основе 1,1-диметилгидразина.....	213
<i>А.А.Слобода, Н.В.Селиванова, С.А.Покрышкин, М.А.Гусакова, К.Г.Боголицын.</i> Сравнительная характеристика экстрактов, получаемых жидкостной экстракцией из здоровой и пораженной гнилью древесины осины (<i>Populus tremula</i>), методом ГХ-МС.....	218
<i>А.Э.Томсон, Т.В.Соколова, Ю.Ю.Навоша, В.П.Стригуцкий, С.В.Пармон, В.С.Пехтерева.</i> Применение ИК- и ЭПР-спектроскопии в исследовании механизмов сорбции газообразных веществ полимерной матрицей торфа.....	222
<i>О.К.Красильникова, Т.Ю.Гранкина, Т.В.Будтова, О.В.Соловцова, Л.Н.Никитин.</i> Сорбция паров воды целлюлозой высушенной в сверхкритических условиях.....	226
<i>А.Е.Суханов, О.В.Летилова.</i> УФ-спектрофотометрическая оценка превращений лигнина еловой древесины в щелочных растворах моносахаридов.....	231
<i>Д.А.Сухов, О.Ю.Деркачева.</i> Структурные изменения остаточного лигнина древесины осины и березы при сульфатной варке.....	236
<i>Т.В.Торцева, Н.Р.Попова, К.Г.Боголицын.</i> Каталитическая пероксидная делигнификация целлюлозы в кислой среде в присутствии полиоксометаллатов.....	240
<i>В.А.Удальцов, Г.А.Пазухина.</i> Возможности совершенствования щелочного способа делигнификации древесины.....	244

<i>Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын.</i> Определение антрахинона в бумаге методом жидкостной tandemной хромато-масс-спектрометрии.....	245
<i>О.А Фридман, А.В. Сорокина.</i> Химическая модификация композита ацетат целлюлозы – древесная мука.....	249
<i>А.В. Чекушина, А.П. Сеницын.</i> Анализ компонентного состава ферментных препаратов для эффективного гидролиза лигноцеллюлозных материалов.....	253
<i>В.Г. Пименов, Е.Е. Шевелева, А.М. Сахаров.</i> Низкоплотные микроячеистые полимерные аэрогели на основе ацетата целлюлозы...	255
<i>Н.В. Шкаева, Д.С. Косяков, Т.Э. Скребец, К.Г.Боголицын.</i> Исследование модельных соединений лигнина методом дифференциальной сканирующей калориметрии.....	260
<i>Н.В. Шорина, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын, Н.С. Горбова.</i> Оценка влияния растворителя на константы кислотности родственных лигнину фенолов на основе формализма Камлета-Тафта.....	262
<i>В.А. Скоркин.</i> Масс-спектрометрические методы для исследования полимеров.....	266
Алфавитный указатель.....	268

ТОПОЛОГИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ЛИГНИНОВ. ПРОБЛЕМЫ И ДОСТИЖЕНИЯ

А.П. Карманов

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

Сыктывкарский государственный университет, г. Сыктывкар, Россия

In the work results of research of the structural organization natural lignins are discussed. The experimental approaches are analyzed, allowing to establish topology of macromolecules. Problems and achievements in the field of research of structure lignins of various biological origin are considered.

В работе обсуждаются результаты исследования структурной организации природных лигнинов. Рассмотрены экспериментальные данные и теоретические концепции о топологии макромолекул лигнинов. Анализируются классические экспериментальные подходы, позволяющие установить топологию макромолекул. Показано, что одним из наиболее информативных подходов к оценке топологии является метод седиментационно-диффузионного анализа. Конформационные свойства макромолекул выявляются в процессах поступательного и вращательного трения, поэтому для экспериментальных исследований применяются методы молекулярной гидродинамики – седиментация в ультрацентрифуге, поступательная диффузия и вискозиметрия. Указанные методы и современные теории гидродинамики позволяют адекватно оценить размеры, конформационные параметры и топологию макромолекул любой степени сложности.

Однако, несмотря на многолетние исследования и достаточно большой объем экспериментальных данных о гидродинамических свойствах лигнинов различного происхождения, проблема топологической структуры макромолекул природных лигнинов не может считаться окончательно решенной. Существующие проблемы связаны с особенностями лигнинов как природного химического соединения: в первую очередь, со сложностью, изменчивостью и непредсказуемостью его химической структуры, которая во многом зависит от биологического вида растения. Кроме того, следует отметить проблему сохранения нативной структуры лигнина в процессах его выделения из растительной ткани. Набор прямых экспериментальных методов, используемые для характеристики топологической структуры лигнинов, является достаточно

узким, что оставляет некоторые актуальные вопросы за пределами обсуждения. В частности, к одному из наиболее важных свойств, предопределяющих конформацию макромолекул, относится термодинамическая гибкость цепей и субцепей, однако экспериментальные данные о термодинамической гибкости лигнина как высокомолекулярного соединения в литературе практически отсутствуют.

В представленной работе будут обсуждены различные точки зрения на структуру макромолекул лигнина, в том числе авторская концепция о поливариантности топологической структуры. Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что макромолекулы лиственных лигнинов относятся к универсальному классу звездообразных полимеров, конформационные свойства которых определяются линейной топологией ветвей. Топологическая структура хвойных лигнинов относится к классу хаотически разветвленных полимеров. Обнаружены также лигнины, гидродинамическое поведение которых идентично поведению синтетических линейных полимеров. Следует отметить, что определяющую роль для топологии макромолекул играет биологический фактор, а именно биологический вид растения. В частности, для различных жизненных форм березы (*Betula verrucosa*, *Betula nana*) структура выделенных из них лигнинов оказалась идентичной, также как для различных вегетативных частей растения *Betula verrucosa*. Таким образом, было показано, что топология макромолекул в пределах определенных таксономических групп растений остается постоянной и неизменной. С другой стороны, в рамках одного и того же семейства могут быть, различные классы топологических структур: однолетние злаки характеризуются как строго линейные полимеры, тогда как лигнин многолетнего злака бамбука оказался разветвленным полимером. Поэтому можно констатировать двойственность природы лигнина: поливариантность–моновариантность. Такого рода дуализм структурной организации лигнинов указывает на то, что, наряду с биологическими механизмами, в биосинтезе лигнина существенную роль играют закономерности динамической самоорганизации, которые управляют процессами в живых открытых диссипативных системах.

Живая природа, да и не только живая, предпочитает многообразие, и нет оснований полагать, что лигнин – этот самый изменчивый класс биополимеров, является строго однотипным, например, сетчатым, полимером для всех растений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (код проекта 12-М-45-2012) и гранта РФФИ (код проекта 12-04-00445-а).

СОЗДАНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ФЕРМЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ КОНВЕРСИИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.П.Синицын^{1,2}, *О.В.Проскурина*¹, *А.В.Чекушина*², *О.А.Синицына*¹,
*А.М.Рожкова*², *И.Н.Зоров*^{1,2}, *О.Г.Короткова*², *П.В.Волков*², *Д.О.Осипов*²,
*Е.А.Кондратьева*²

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

² Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва, 119071

Lignocellulosic biomass (LCB) is cheap and renewable feedstocks for production of useful products and fuel. One of the main problems when processes of biocatalytic conversion of LCB are scaled up is the increasing of catalytic activity of enzyme complexes. Comparative investigation of hydrolytic ability of cellulases and hemicellulases enzyme preparations produced by *Penicillium* sp. and *Trichoderma* sp. fungal strains were carried out and it was shown that for most of different LCB feedstocks the *Penicillium* enzymes lead to the higher yield of glucose and other sugars. Highly active *Penicillium* sp. strains producers of individual cellulases and hemicellulases and complexes of these enzymes were developed. Optimization of composition of cellulases and hemicellulases multienzyme complexes for the improvement of saccharification efficiency of different LCB feedstocks was carried out.

Лигноцеллюлозная биомасса (ЛЦБ) представляет собой дешевый и возобновляемый источник сырья для получения различных продуктов и топлива. Источниками ЛЦБ являются растения, а также муниципальные и промышленные и сельскохозяйственный отходы. В основе биокаталитического превращения ЛЦБ в полезные продукты лежит ферментативный гидролиз входящих в состав ЛЦБ полисахаридов с помощью ферментных комплексов целлюлаз и гемицеллюлаз и последующие превращение образовавшихся С5 и С6 сахаров в полезные продукты. При масштабировании процессов биокаталитического превращения ЛЦМ одной из основных проблем является повышение каталитической активности ферментных комплексов и индивидуальных ферментов. Осуществлено сравнительное исследование гидролитической способности коммерческих и лабораторных целлюлазных и гемицеллюлазных ферментных препаратов, продуцируемых грибами родов *Penicillium* и *Trichoderma*, и показано, что для большинства видов ЛЦБ ферменты *Penicillium* обеспечивают более высокий выход глюкозы и других сахаров, чем ферменты *Trichoderma*. С помощью методов генной инженерии получены высокоактивные штаммы продуценты

индивидуальных целлюлаз и гемицеллюлаз и их комплексов. Проведена оптимизация состава мультиферментных целлюлазных и гемицеллюлазных мультиферментных композиций для достижения максимальной эффективности осахаривания различных видов ЛЦБ.

МОДИФИКАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ

О.С. Бровко¹, Ю.Г. Хабаров²

¹Институт экологических проблем Севера УрО РАН

²Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск

The main methods for the modification of industrial lignins (sulfate and hydrolysis lignins, lignosulfonates) were considered. The perspectives of the use of modified lignins were shown.

Актуальной задачей рационального природопользования является решение проблемы утилизации крупнотоннажных промышленных отходов, которые занимают значительные земельные территории и выступают источником загрязнения окружающей среды. При этом ряд углеродсодержащих отходов можно рассматривать как вторичные сырьевые ресурсы. Технические лигнины в этом плане следует рассматривать как ценные вторичные продукты, образующиеся в процессах сульфитной (бисульфитной) и сульфатной делигнификации древесины, а также при переработке древесины на гидролизных предприятиях. В первом случае образуются лигносульфонаты (ЛС), во втором – сульфатный лигнин (СЛ), а в третьем – гидролизный лигнин (ГЛ).

Сульфатная варка в настоящее время является преобладающим способом производства целлюлозы (95% мирового производства), при этом сульфатный лигнин в основном сжигается в составе отработанных щелоков в цикле регенерации химикатов, и лишь небольшая его часть (около 100 тыс. т/г) выделяется из щелоков для получения целевых продуктов.

В СССР на гидролизных предприятиях, производивших этиловый (гидролизный) спирт и кормовые дрожжи, в качестве отхода образовывался гидролизный лигнин, однако к концу XX века из-за низкой рентабельности технологического процесса практически все гидролизные заводы были закрыты или перепрофилированы. Выход технического ГЛ достигает 40% от исходного сырья. По некоторым оценкам в настоящее время на территории России в отвалах залегают более 840 млн. тонн технического гидролизного лигнина. Такие многокилометровые свалки представляют потенциальную опасность из-за способности лигнина к самовозгоранию. Примером тому могут служить многочисленные случаи пожаров на полигонах хранения гидролизного лигнина: это и

самовозгорание на свалке ЗАО «Канский БХЗ», на лигнинохранилище Зиминского гидролизного завода, Ивдельского гидролизного завода, а также Кировского БХЗ.

Особый тип технических лигнинов, выпускаемый в виде товарного продукта и наиболее широко используемый в промышленности, это лигносульфонаты – водорастворимые сульфированные лигнины. Производство ЛС в мире, за исключением стран бывшего СССР, составляет около 1,175 млн. т/г. В последние годы в связи с сокращением производства волокнистых полуфабрикатов сульфитными способами в России объемы производства ЛС оцениваются в 150 тыс. т/г.

Лигнин, содержание которого в древесине достигает 30 вес. %, - ароматический многофункциональный, полидисперсный полимер нерегулярного строения, который в ходе химической переработки древесины претерпевает существенные изменения, что, однако, не приводит к росту его токсичности (лигносульфонаты - IV; гидролизный лигнин - V класс опасности), и технические лигнины могут с успехом применяться во всех сферах человеческой деятельности. Основным сдерживающим фактором активного использования технических лигнинов является нестабильность их свойств, связанная с видом используемого для переработки сырья и особенностями технологического процесса. Решение проблемы в этом плане видится в изменении отношения к техническим лигнинам: рассмотрение их не как отходов, а как ценных вторичных продуктов, качество которых должно регламентироваться соответствующими ТУ, что собственно и имеет место для лигносульфонатов и обуславливает наиболее широкую область применения этого вида технических лигнинов.

Сложившиеся в настоящее время направления использования технических лигнинов представлены на рисунке 1.

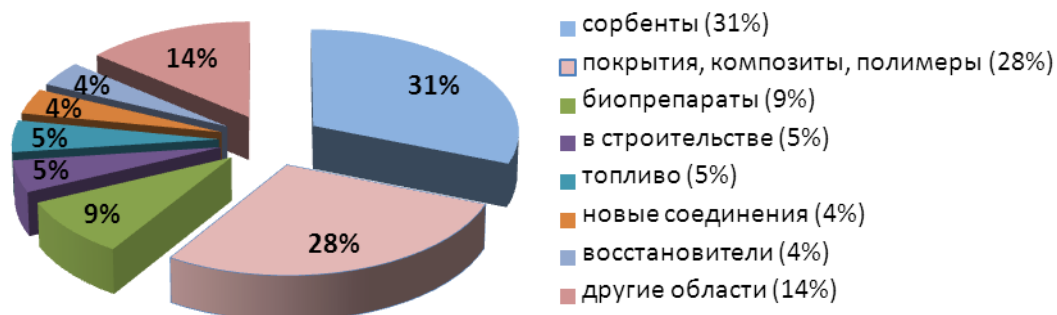


Рисунок 1 - Направления использования технических лигнинов

Улучшение потребительских свойств лигнинов может быть достигнуто путем их направленной модификации с применением различных физических, физико-химических и химических методов. В результате область использования лигнинов расширяется, эффективность их применения возрастает. Однако проведенная модификация должна быть экономически оправдана. При этом химическая модификация лигнинов затруднена их трехмерной структурой, которая создает стерические препятствия к доступу реагентов.

Для улучшения адгезионных, диспергирующих, комплексообразующих и других свойств лигнины подвергают сульфированию, сульфоалкилированию, нитрованию, нитрозированию, окислению, десульфированию, алкилированию, карбоксилированию, ацилированию, конденсации, деполимеризации, сополимеризации, а также очистке от низкомолекулярных примесей и другим превращениям.

Введение карбоксильных групп в структуру при озонировании СЛ и ЛС позволяет получать диспергаторы, используемые для повышения продуктивности нефтяных скважин в качестве сурфактантов, а также при диспергировании красителей и инсектицидов. Лигносульфонаты хрома и феррохрома - эффективные разжижители буровых растворов. В последнее время для этих целей применяют экологически менее опасные сополимеры ЛС и акрилата. Лигносульфонат-акрилатные сополимеры применяются также для повышения пластичности и прочности керамических изделий, снижения образования накипи при водообработке. Введение в макромолекулу ЛС звеньев метилакрилата приводит к повышению рН устойчивости полиэлектролитного комплекса сополимера с хитозаном (ХТ), который может быть использован для создания полимерных матриц для иммобилизации рН-зависимых биологически активных веществ и ферментов. Для улучшения диспергирующей способности ЛС в глинистых суспензиях проводят их конденсацию в кислой среде.

Частичное демеоксилирование ЛС позволяет использовать их для повышения выхода ценных металлов из сульфидных и углеродистых руд (патентообладатель компания Ligno Tech, USA).

Модифицированные ЛС применяют для детоксикации биоцидов, в т.ч. четвертичных аммониевых соединений (ЧАС); препарат обеспечивает удаление ЧАС, используемых в системе водообеспечения электростанции, перед поступлением стоков в Великие озера.

Модификация ЛС по реакции с бензиловым спиртом позволяет получить продукт с хорошей термоустойчивостью и пониженными восстанавливающими свойствами для азокрасителей, применяющийся при

окрашивании текстильных волокон в качестве диспергатора и наполнителя. Лучшие свойства в таких системах проявляет сульфонированный СЛ. Модифицированные ЛС используются также как расширитель в свинцовых аккумуляторах.

Предварительное введение гидроксиметильных групп в структуру технических лигнинов позволяет ввести до 30% препарата в состав фенолформальдегидных смол и далее использовать их в качестве адгезивов.

Широко используются технические лигнины и в агропромышленном секторе. Водорастворимые модифицированные ЛС применяются в качестве связующих и комплексообразующих агентов при производстве гранулированных пестицидов. Модификация ЛС для ослабления адгезионных и повышения смачивающих свойств перспективна для приготовления гранул пестицидов методом экструзии. При сшивке макромолекул СЛ эпихлоргидрином или формальдегидом получают обратимо набухающий гель – носитель, позволяющий осуществлять контроль за выделением пестицидов. Железо-лигносульфонатные комплексы с содержанием железа 28-50% могут применяться в качестве удобрений и являются эффективным и значительно менее дорогим по сравнению с синтетическими аналогами средством для лечения хлороза растений. Обработка ГЛ электрическим газовым разрядом и электрогидравлическим ударом в водной среде снимают его токсический и мутагенный эффект, а также способствуют появлению рост-стимулирующего эффекта на кукурузе.

На основе модифицированного ГЛ выпускаются медицинский энтеросорбент «Полифепан», сочетающий высокую сорбционную активность к широкому кругу токсикантов и микроорганизмов с практическим отсутствием противопоказаний к применению, эффективны также энтеросорбенты на основе ГЛ модифицированного йодом. Технические модифицированные лигнины могут применяться также для сорбции тяжелых металлов, радионуклидов, благородных металлов, а также ряда органических соединений (пирен, фенантрен, нафталин, 1-нафтол).

Наличие активных функциональных групп в макромолекулах лигнинов обуславливает широкие возможности изменения их структуры методом интерполимерного комплексообразования и придания образующимся интерполимерным комплексам (ИПЭК) качественно новых потребительских свойств. Комплексы-сорбенты с улучшенными сорбционными свойствами по отношению к тяжелым металлам (ТМ) и

органическим красителям получены на основе ЛС и ХТ, а также ЛС и полиэтиленполиамины. Наибольшей сорбционной емкостью по отношению к ТМ обладает ИПЭК ЛС-ПЭПА, а по отношению к метиленовому голубому – ИПЭК ЛС – ХТ. На основе ИПЭК ЛС – ХТ получены полимерные пленки – мембраны, которые могут быть использованы в процессе диализа.

Модификация ЛС с помощью реакции нитрозирования позволяет использовать их для синтеза магнитоактивного соединения на основе сульфата железа(II) с высокой относительной магнитной восприимчивостью.

Истощение запасов органического сырья стимулирует развитие процессов получения биоразлагаемых материалов из технических лигнинов. Уровень исследований, связанных с модификацией лигнинов, позволяет надеяться, что многие материалы с их использованием будут производиться в промышленном масштабе.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

*Ю.Н. Сазанов¹, С.М. Крутов², Н.Н. Сапрыкина¹, Т.А. Костырева¹,
Е.Н. Попова¹, Е.В. Ипатов², Е.М. Куликова¹, И.В. Кошелева¹, Т.Н. Спирина¹*

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН

² Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова

During interaction of hydrolyzed lignin with PAN in solution of DMSO it takes place formation of composite compounds. Film and fibre precursors obtained are perspective for syntheses of carbon adsorbents.

Утилизация гидролизного лигнина (ГЛГ) по-прежнему остаётся актуальной проблемой, задачей которой является не только обеспечение экологической безопасности пространства вокруг биохимических предприятий, но и использование ГЛГ в качестве компонента смесевых композиций с различными синтетическими материалами [1]. Решению некоторых вопросов совместимости ГЛГ с синтетическими полимерами на примере полиакрилонитрила (ПАН) посвящена представленная работа. Основной задачей проведённого исследования явилась разработка режимов синтеза композитных прекурсоров (КП) на основе ГЛГ-ПАН, приготовление материалов (плёнок, волокон) с максимальным содержанием ГЛГ и определение перспективных путей карбонизации КП для получения углеродных адсорбентов.

ГЛГ – микронизированный гидролизный лигнин Кировского биохимического завода, ПАН – промышленный сополимер «Нитрон». В качестве среды взаимодействия ГЛГ – ПАН использован диметилсульфоксид (ДМСО) категории «ХЧ». При исследовании реакций взаимодействия ГЛГ – ПАН и свойств промежуточных и конечных продуктов опирались на результаты физико-химических методов анализа: комплексный термический анализ в динамическом режиме (ТГА, ДСК, TVA) (приборы фирмы НЕТ ТГ-209F1, 204 FD), электронная микроскопия – SUPRA-SSVP (Цейс, Германия), элементный анализ – CHN-анализатор фирмы Уоттерс и встроенный спектрометр МХ фирмы INCA Оксфорд (Англия), реологические измерения на приборе ПИРСП.

Морфологическая структура исследованных образцов дает основание считать, что в условиях реакции в интервале температур 150-220°C происходит в среде ДМСО взаимодействие между ГЛГ и ПАН, которое заметно по изменению конфигурации поверхности КП, по сравнению с поверхностями ПАН и ГЛГ.

Результаты элементного анализа, приведённые в табл.1 так же указывают на наличие элементов ГЛГ и ПАН в структуре КП и присутствие комплексов с ДМСО.

Таблица 1.

Пробы*	C	N	O	Si**	S
1	90,71	2.04	6,27	-	0,99
2	94,02	1,73	1,86	-	2,39
3	88,72	5,90	4,38	0,20	0,80
4	85,45	4,04	2,64	1,70	6.18
5	84,50	10,54	4,12	-	0,83
Среднее значение	88,68	4,85	3,85	0,95	2,24

*. Произвольно выбранные точки на электронных фотографиях.

**. Зольные включения в ГЛГ.

Данные термогравиметрии (Табл.2) показывают, что полиакрилонитрил оказал существенное влияние на термостойкость КП даже при наличии всего 20% в композитном материале.

Таблица 2. Величина карбонизованного остатка после термообработки образцов до 800°C

Соотношение компонентов ПАН - ГЛГ	Масса коксового остатка (%)
0: 100	21,7
100: 0	46.6
30: 70	48,3
50: 50	50,8
20: 80	47,3

В качестве примера на рис.1 и 2 приведены кривые ТГА, ДСК и TVA, на которых наблюдаются качественные и количественные различия потерь массы, выделения летучих продуктов и изменения термических характеристик исходных композитных образцов, подтверждающих взаимодействие между ГЛГ и ПАН [2].

Это явление так же заметно при реологическом исследовании вязкости растворов ГЛГ. ПАН и КП при соотношении 70:30 в растворе ДМСО при концентрации ПАН 8%. Результаты измерений, отраженные на

рис.3, показывают, что вязкости индивидуальных 8%-ных растворов ГЛГ и ПАН в ДМСО в условиях ньютоновского течения различаются на 2 порядка: $3 \cdot 10^{-2} \text{Па} \cdot \text{с}$ для ГЛГ и $2,5 \text{Па} \cdot \text{с}$ для ПАН. Вязкость композиционного раствора составляет $5 \cdot 10^2 \text{Па} \cdot \text{с}$. Этот факт свидетельствует о появлении сильного межмолекулярного взаимодействия.

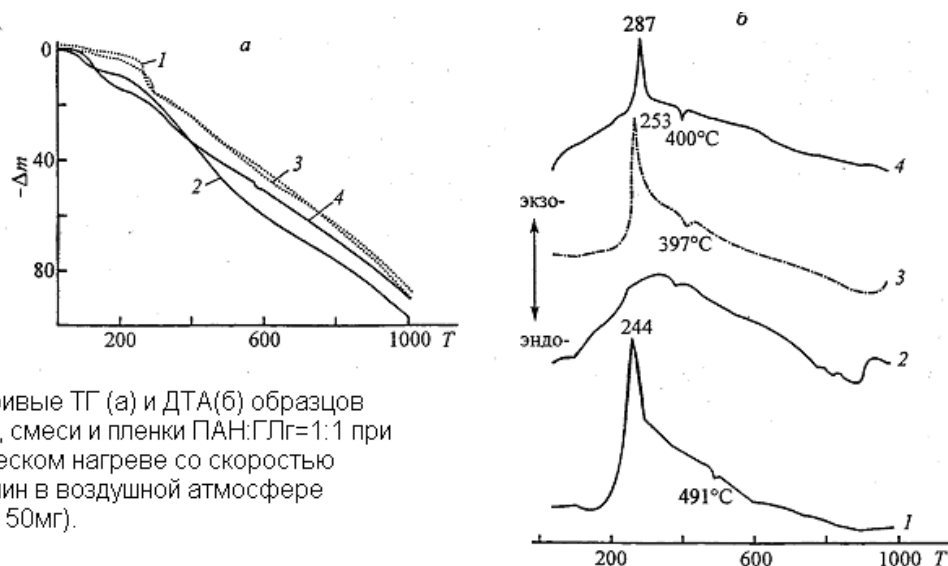


Рис.1. Кривые ТГ (а) и ДТА(б) образцов ГЛГ,ПАН, смеси и пленки ПАН:ГЛГ=1:1 при динамическом нагреве со скоростью 10град/мин в воздушной атмосфере (навеска 50мг).

Δm – потеря массы (%), T – температура ($^{\circ}\text{C}$). 1 – пленка ПАН, 2 – порошок ГЛГ, 3 – сухая порошковая смесь ПАН: ГЛГ=1:1, 4 – пленка ПАН: ГЛГ=1:1

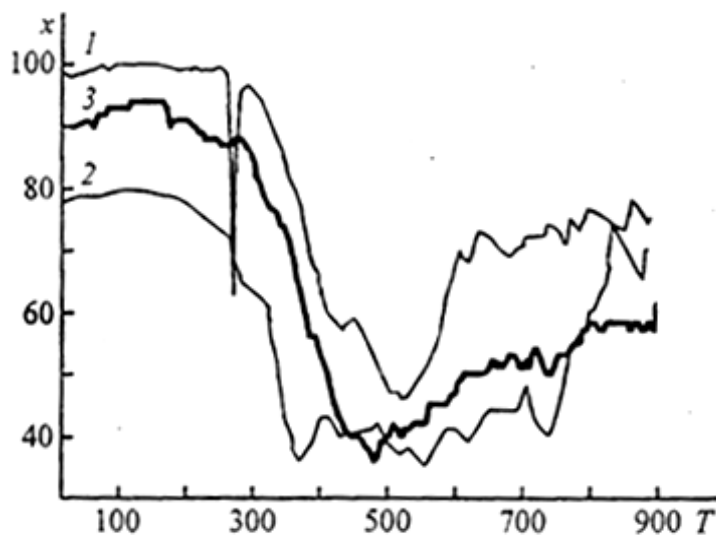


Рис. 2. Кривые ТВА при динамическом нагреве со скоростью 7 град·мин⁻¹, (навеска 50мг). x – степень вакуума (мв), T – температура ($^{\circ}\text{C}$). 1 – пленка ПАН, 2 – порошок ГЛГ, 3 – пленка ПАН+ГЛГ=1:1

композиционного раствора составляет $5 \cdot 10^2 \text{Па} \cdot \text{с}$. Этот факт свидетельствует о появлении сильного межмолекулярного взаимодействия между ПАН и ГЛГ, приводящее к значительному увеличению вязкости композиционного раствора (на 2 порядка по сравнению с ПАН).

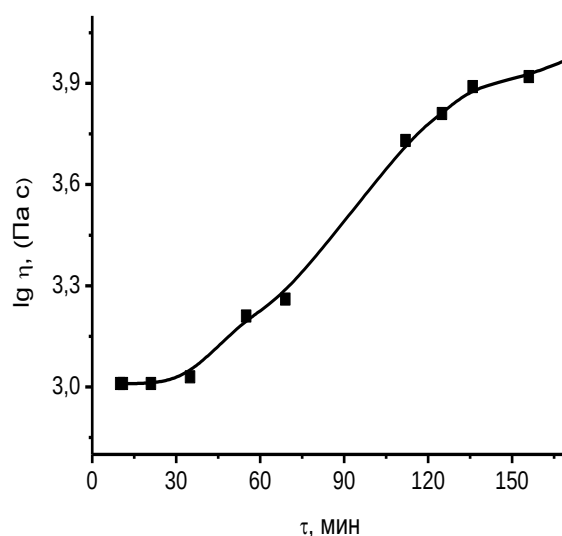


Рис. 3. Зависимость вязкости от времени раствора композиции 70% ГЛГ - 30% ПАН (ДМСО). $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\gamma = 2 \cdot 10^{-2}\text{ с}^{-1}$.

Следует отметить, что в конечной точке эксперимента визуально на дисках рабочего узла образуются фрактальные упорядоченные структуры, имеющие достаточные прочностные свойства при растяжении, что приводит к образованию трехмерной структуры, с легкостью отделяющейся от металлических дисков прибора.

Таким образом, образование в среде ДМСО модифицированного полиакрилом гидролизного лигнина привело к получению прекурсоров в виде формовочных растворов. При использовании «мокрого» способа формования изготовлены экспериментальные волокна с достаточной формостойкостью для последующей термообработки с целью получения углеродных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кононов Г.Н. Химия древесины и её основных компонентов. М. МГУЛеса. 1999. 247с.
2. Сазанов Ю.Н., Костычева Д.М., Федорова Г.Н. и др. // ЖПХ. 2008. Т.81. вып.7. с.1141-1144.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФОРМЫ ЛЕЧЕБНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ, ВОДОРΟΣЛЕЙ И ХИТОЗАНА.

Албулов А.И.

ЗАО «Биопрогресс», 141142, Московская обл., п. Биокомбината

e-mail: info@bioprogress.ru

Общеизвестно, что одним из наиболее удобных в применении являются таблетированные формы лекарственных препаратов. В частности, при изготовлении таблеток из таких субстанций как лекарственные травы и водоросли используются как высушенные и размолотые до порошкообразного состояния растения, так и их сухие водные экстракты. Однако содержание биологически активных компонентов быстро сокращается под действием факторов внешней среды, а следовательно, лечебный эффект и срок годности таких таблетированных препаратов ограничивается несколькими месяцами.

Одним из эффективных средств, способным устранить или уменьшить эти потери, является полисахарид природного происхождения хитозан и его водорастворимые формы. Этот биополимер обладает такими преимуществами как высокие сорбционные свойства, низкая токсичность, биodeградируемость, термостабильность и биосовместимость.

Нами были приготовлены и испытаны с экстрактами лекарственных трав и водорослей такие модификации хитозана, как сукциноил, гидрохлорид, глутамат и аскорбат. Достигалась полная сорбция растительных экстрактов на водорастворимых хитозанах пищевой квалификации, и полученные продукты высушивались лиофильно. Испытание порошковых и таблетированных препаратов проводились на лабораторных мышах, молодняке сельскохозяйственных животных, а также на людях-добровольцах. Были получены результаты, подтверждающие высокую эффективность воздействия на подопытных животных растительных экстрактов, сорбированных на глутамате и сукцинате хитозана.

По разработанной технологии получена и сертифицирована биологически активная добавка к пище «Фитохитодез 02», рекомендуемая при нарушениях пищеварительной функции желудочно-кишечного тракта.

Препараты из различных лекарственных сборов с хитозаном успешно проходят испытания при различных патологических состояниях в

клиниках г. Москвы и Твери, с целью дальнейшего их применения как альтернативы химическим лекарственным препаратам.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА И КАЧЕСТВА СЫРЬЯ НА ЭКСТРАКЦИЮ КАРОТИНА ИЗ МОРКОВИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

А.С. Амосова, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын
Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В. Ломоносова, институт теоретической и прикладной химии,
г. Архангельск

Influence of supercritical CO₂ parameters on the extraction process of carotenes from carrot is investigated. The carotenes extent increase (to 50% from their contents in raw materials) with increase of temperature and pressure is shown. Influence of quality of raw materials on extent of extraction of carotenes is defined.

В последнее время возрос спрос на природные пигменты, что было вызвано ростом опасений, связанных с потреблением синтетических красителей. Одним из природных красителей является β - каротин, который служит провитамином А, является антиоксидантом, обладает иммуностимулирующим и адаптогенным действием [1,2]. К основным источником каротина относят морковь, в которой β-каротин составляет большую часть каротина (60-80%) [3].

Каротин получают преимущественно химическим синтезом. Другие способы извлечения каротина подразумевают их экстракцию из природного сырья органическими растворителями, что создаёт трудности при очистке экстракта, и высоких температур, которые способствуют изомеризации каротина, приводящей к потере их активности.

Сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) с использованием диоксида углерода (СК СО₂) оказалась хорошей альтернативой применению органических растворителей, обеспечивая мягкое извлечение биологически активных веществ. СК СО₂ использовался при экстракции каротина из растений и показал себя как хороший экстрагент [4-7].

Целью работы является подбор эффективных условий для извлечения каротина из моркови методом СКФЭ. Для достижения этой цели необходимо рассмотреть влияние параметров процесса и качества исходного сырья (влажности и размера частиц сырья) на выход каротина.

Экстракцию проводили на сверхкритическом флюидном экстракторе MV-10ASFE. В качестве сырья использовали морковь сорта Шантане. Пробоподготовку проводили путем измельчения сырья, высушивания в

сушильном шкафу при температуре 40⁰С до требуемой влажности и дальнейшего измельчения моркови до определенного размера частиц. В ходе работы варьировали влажность сырья (4,5 – 84,0%), размер частиц сырья (0,05- 5,00мм) и параметры экстракции (температуру (60, 70, 80 ⁰С) и давление (100 – 350 атм., шаг 50 атм.)). Полученные экстракты анализировали на общее содержание каротина.

Для определения содержания каротина в исходном сырье материал подвергали экстрагированию ацетоном в аппарате Сокслета. Определение содержания каротина проводили спектрофотометрически при длине волны 450 нм. Расчет вели на содержание β -каротина по закону Бугера – Ламберта – Бера, используя коэффициент экстинкции ($A_{1\text{см}}^{1\%}$) 2600 [8]. На основании анализа СК экстрактов определяли степень извлечения каротина при экстракции. Экстракцию при одинаковых условиях проводили в трех параллельных экспериментах. Исходное сырьё содержало 461±11 мг/кг каротина при содержании β - каротина 80%.

Изучение влияния влажности сырья на экстракцию каротина проводили при 300 атм. и 80 ⁰С. Использовались одинаковые по массе навески моркови различной влажности. Степень извлечения каротина пересчитана на абсолютно сухое сырье. Зависимость изменения выхода каротина от влажности сырья приведена на рисунке 1.

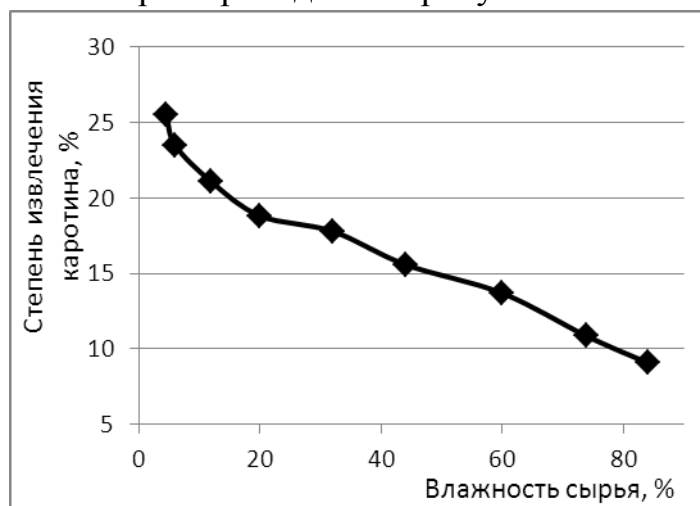


Рис.1. Зависимость степени извлечения каротина от влажности сырья.

Из приведенных результатов исследований видно, что чем меньше влажность моркови, тем выход продукта больше. Наиболее резкое повышение выхода пигмента (26%) достигается при влажности 4-5%.

При изучении влияния размеров частиц сырья на выход каротина экстракцию проводили при 300 атм. и 80 ⁰С. Влажность сырья 4,5%. Зависимость выхода каротина от размера частиц моркови представлена на рисунке 2.

Из зависимости видно, что с уменьшением размера частиц выход каротина увеличивается не равномерно. При размере меньше 1 мм наблюдается резкий рост данной зависимости и наибольшее извлечение каротина (54%) было достигнуто при размере частиц 0,05 мм.

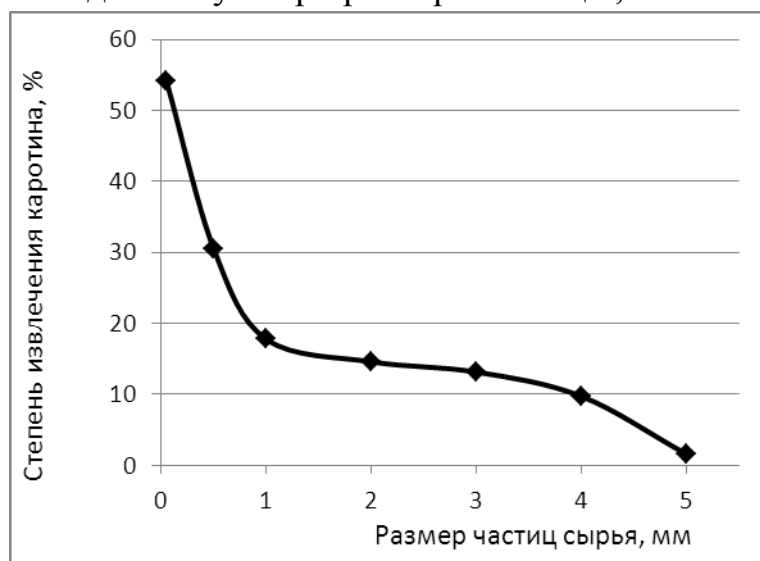


Рис. 2. Зависимость степени извлечения каротина от размера частиц сыра.

При изучении влияния температуры и давления на степень извлечения каротина влажность исходного сыра составляла 4,5%, размер частиц 1 – 0,5 мм. Зависимость изменения степени извлечения каротина параметров процесса приведена на рисунке 3.

Из приведённых данных видно, что увеличение температуры и давления способствует увеличению степени извлечения каротина из сыра. При давлении от 250 атм. наблюдается резкое увеличение степени извлечения каротина при 80 °С, тогда как при температурах 60 и 70 °С выход повышается незначительно. Максимальная степень извлечения каротина в исследуемом интервале температур наблюдается при давлении 350 атм. и составляет 17% для 60 °С, 19% при 70 °С и 50% при 80 °С.

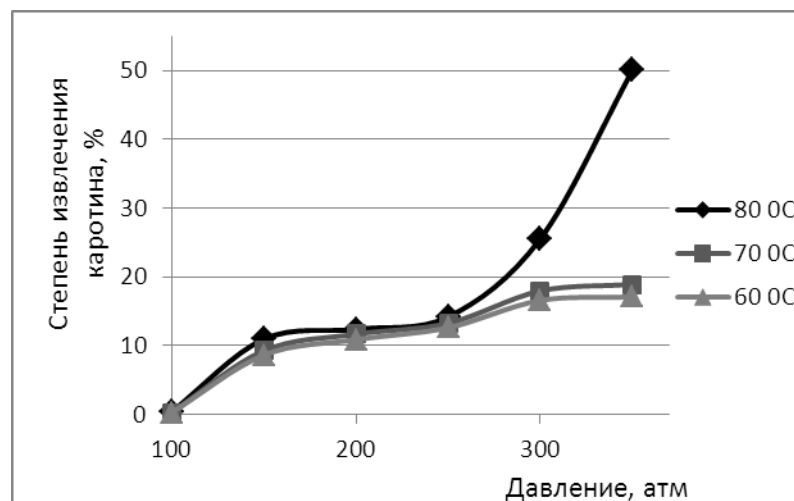


Рис.3. Зависимость степени извлечения каротина в ходе СКФЭ от параметров процесса.

В результате проведённых исследований показана возможность выделения каротина из возобновляемого природного сырья на примере корнеплодов моркови. Установлена зависимость выхода каротина в процессе экстракции от влажности, степени измельчения сырья и от параметров экстракции. В качестве оптимальных условий проведения процесса экстракции можно рекомендовать давление 350 атм. при температуре 80 °С, влажность исходного сырья не более 5% и размер частиц сырья менее 1мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Block, G., Patterson, B., Subar, A., Nutr. Cancer, v. 18, p. 1, 1992.
2. Steinmetz, K. A., Potter, J. D., Int. J. Cancer, v. 53, p. 711, 1993.
3. Chen, B.H., Peng, H. Y., Chen, H. E., Agric. J. Food Chem., v. 43, p. 1912, 1995.
4. Reverchon, E., and De Marco, I. J. Supercrit. Fluids, v. 38, p. 146–166, 2006.
5. Pourmortazavi, S. M., and Hajimirsadeghi, S. S. J. Chromatogr. A 1163, p. 2–24, 2007.
6. Chang, C. J., and Randolph, A. D. Precipitation of β -carotene in supercritical fluids. AIChE 35, p. 1876, 1989.
7. Jay, A. J. and Steytler, D. C., J. of Supercrit. Fluids v.5, p. 274, 1992.
8. Delia B. Rodriguez-Amaya. A guide to carotenoid analysis in foods. ILSI Press, p. 65, 2001.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ОЧИСТКА БАВ ИЗ ОТХОДОВ БИОМАССЫ ДЕРЕВА

*Е.Н. Коптелова, М.А. Архилин, Минина А.В., Н.А. Кутакова,
С.И. Третьяков*

Северный (Арктический) Федеральный Университет имени М.В.
Ломоносова

Lumbering and woodworking wastes are a potential precursor for a producing of different valuable chemical compounds, feeding stuffs as well as therapeutic and bioactive drugs. Purification of betulin from a birch bark by adsorption and extraction method was investigated. The obtained product contained 75 to 97 % main compound and was designed to chemical, pharmaceutical and food manufacturing. Also extraction of drugs from alcoholic fir tree green extract was researched. Extraction of bioflavonoids, carotenoids and chlorophyll was shown. 93-96 % carotenoids of fir from model solutions were extracted using activated carbons. Thus, adsorption and extraction of drugs with using of activated carbons is a perspective manufacturing process.

Отходы лесозаготовки и деревообработки являются потенциальным сырьем для производства ценных химических веществ, кормовых продуктов, лечебных и биоактивных препаратов. Одним из перспективных направлений является извлечение БАВ из коры и древесной зелени (ДЗ).

При производстве фанеры ежегодно образуется более 300 тыс. пл. м³ березовой коры. Разработанные способы утилизации ее немногочисленны, в повседневной практике кора вывозится в отвалы или сжигается. Однако кора березы содержит разнообразные экстрактивные вещества (ЭВ). В экстрактах бересты преобладают пентациклические тритерпеноиды, главным представителем которых является бетулин, его содержание во внешней части коры варьируется в пределах 10-35 % от массы. Биологическая активность ЭВ бересты разнообразна и представляет большой интерес для химико-фармацевтической промышленности.

В настоящее время является актуальным выбор способа очистки выделенного бетулина с получением продукта с различным содержанием бетулинола, предназначенного для применения в пищевой, медицинской и химической промышленности. Наиболее распространенным способом очистки бетулина от балластных веществ является его перекристаллизация из различных органических растворителей.

Целью исследования являлась очистка бетулина-сырца, полученного из отходов окорки березовой древесины, от нежелательных примесей

методом совмещенной экстракции и адсорбции с использованием органического растворителя и активного угля (АУ) осветляющего типа. Использовали экспериментальный образец угля марки АУ 20 с выраженной мезопористой структурой, осветляющей способностью по метиленовому голубому (МГ) 505 мг/г. В качестве экстрагента применяли этиловый спирт.

Количественное содержание бетулинола в бетулине-сырце определяли методом ВЭЖХ* на хроматографе LC-20 фирмы Shimadzu. Колонка Zorbax Eclipse Pluse C-18, 3×100 mm, размер частиц 3,5 μm. Температура колонки 40 °С. Хроматографирование проводилось в градиентном режиме подачи элюентов; объем вводимой пробы 2 мкл; скорость потока 0,4 мл/мин. Детектирование – на диодно-матричном детекторе при длине волны 205 нм. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость параметров очистки от дозировки угля АУ 20

№ опыта	Стадия очистки	Масса бетулина-сырца, г	Масса угля АУ 20, г	Выход бетулина, %	Содержание бетулинола в бетулине, %
I	1	5,0	0,75	88	74,7
	2	1,0	0,15	82	88,4
	3	0,5	0,10	84	92,6
II	1	5,0	1,00	85	84,1
	2	1,0	0,20	83	96,9

В 1-м опыте расход АУ составил 15 % на каждой стадии, во 2-ом – 20 %. Удаление примесей проводили при кипячении раствора бетулина-сырца с навеской АУ с последующей фильтрацией. Выделение бетулина из раствора осуществляли упариванием растворителя и сушкой продукта. Порцию бетулина, полученного на 1-ой стадии очистки, использовали в качестве бетулина-сырца на 2-ой и далее от 2-ой на 3-ей стадии.

Анализируя полученные данные, отметим, что содержание основного вещества в бетулине увеличивается на каждом этапе и достигает 92,6...96,9 %. С увеличением расхода АУ сокращается количество стадий, необходимое для достижения определенного уровня очистки. Выход очищенного бетулина на каждой стадии превышает 80 %, в то время как по методу перекристаллизации он составляет 50...60 %. Бетулин с высоким содержанием бетулинола (более 95 %) образуется уже на второй стадии очистки при расходе угля 20 %. Продукт с содержанием бетулинола 70...75 % можно использовать в химической промышленности после однократной очистки при расходе АУ менее 15 %. Для использования в

пищевой промышленности рекомендуется продукт с содержанием бетулинола не менее 80 %, для достижения которого требуется увеличивать дозировку АУ или проводить двухступенчатую очистку с меньшей дозой. Бетулин с массовой долей бетулинола выше 90 % предназначен для фармацевтической промышленности, требуется не менее трех стадий очистки при расходе сорбента 15 % или две стадии при расходе 20 %.

Также исследуется возможность селективного выделения БАВ из экстрактов ДЗ с помощью активных углей. Петролейные экстракты содержат неполярные БАВ: каротиноиды, стерины, жирорастворимые витамины (Е и К), хлорофилл и др.; спиртовые экстракты наряду с неполярными веществами содержат и полярные БАВ – биофлавоноиды, аминокислоты, витамин С и т.д. Образцы порошковых активных углей, получаемые из отходов переработки древесины под руководством д.т.н. Н.И. Богдановича, обладают высокими адсорбционными свойствами, они используются в исследованиях наряду с промышленными образцами углей.

При работе с ДЗ целью являлось изучение адсорбции БАВ из экстрактов ДЗ ели и модельных растворов различными АУ. Для адсорбции использовались угли марок ОУ-Б и ПХ-14. Уголь ПХ-14 из еловых опилок имеет удельную поверхность 2470 м²/г, ОУ-Б – 850 м²/г. Процесс адсорбции проводили в статических условиях с перемешиванием механической мешалкой со скоростью 200 с⁻¹ в течение 30 мин, дозировка а.с. угля – 1 г/л. После адсорбции раствор фильтровали через складчатый узкопористый фильтр, затем отбирали порцию фильтрата для анализа. Для получения спиртового экстракта ДЗ ели проводили исчерпывающую экстракцию дефлегмационным методом в аппарате Сокслета.

Изначально вели запись спектра спиртового экстракта ДЗ ели до освещения в интервале длин волн 320-700 нм относительно 95 %-го этилового спирта на спектрофотометре СФ-46. Затем по вышеуказанной методике проводили освещение и фильтрацию раствора, записывали спектр осветленного раствора (рис. 1). В спектре спиртового экстракта до адсорбции обнаружены пики: $\lambda_{\max} = 340$ нм (флавоноиды), $\lambda_{\max} = 470$ нм (плечо, каротиноиды), $\lambda_{\max} = 665$ нм (хлорофилл), в спектре после адсорбции наблюдается заметное снижение интенсивности пиков, что говорит об извлечении вышеуказанных веществ активными углями.

При исследовании также использовали спиртовой и петролейный модельные растворы каротиноидов. Петролейный раствор каротиноидов

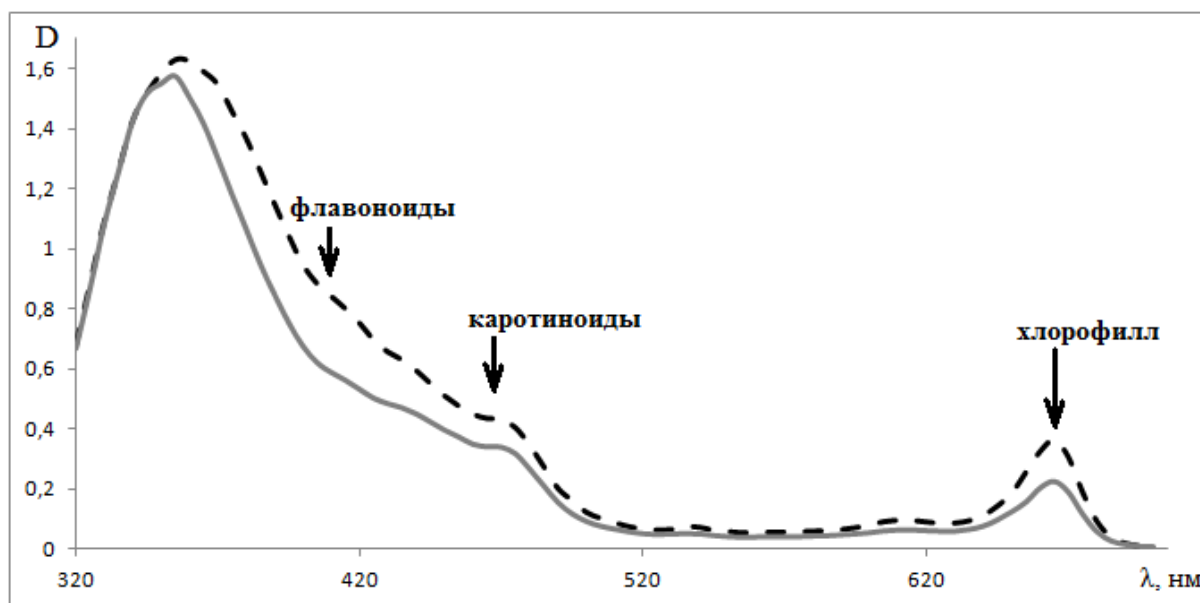


Рисунок 1. Спектр спиртового экстракта ДЗ ели до адсорбции активным углем ПХ-14 (сверху) и после адсорбции (сплошная линия).

получали путем омыления спиртового экстракта ДЗ спиртовым 0,5 М раствором КОН с последующим переводом каротиноидов в петролейный эфир. Спиртовой модельный раствор каротиноидов получали упариванием петролейного раствора каротиноидов при 70 °С с последующим растворением каротиноидов в 95%-ном этиловом спирте. Измерение концентрации каротиноидов до и после адсорбции вели фотометрическим методом с использованием фотоэлектроколориметра КФК-2 (светофильтр с $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$). Результаты исследований представлены в виде табл. 2.

Таблица 2. Результаты адсорбции каротиноидов активными углями

Марка активного угля	Спиртовой раствор			Петролейный раствор		
	$C_{\text{нач}}$, мг/л	$C_{\text{остат}}$, мг/л	Степень извлечения, %	$C_{\text{нач}}$, мг/л	$C_{\text{остат}}$, мг/л	Степень извлечения, %
ПХ-14	1,9	0,062	96	1,9	0,073	96
ОУ-Б	1,9	0,11	94	1,9	0,12	93

Из табличных данных видно, что активные угли являются хорошими сорбентами по отношению к каротиноидам. При этом экспериментальный уголь ПХ-14 показал лучшую осветляющую способность – остаточная концентрация каротиноидов оказалась почти в 2 раза меньше, чем при адсорбции углем ОУ марки Б. Во всех случаях концентрация каротиноидов в растворе снизилась более чем в 15 раз.

Таким образом, адсорбция БАВ на активных углях является перспективным технологическим процессом.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ ФЕРРОКОЛЛОИДОВ С УЧАСТИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

И.М. Бабкин, Ю.Г. Хабаров, Л.А. Валова

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.

Ломоносова, г. Архангельск

It has been established that the synthesis of magnetic fluid using nitrosated lignosulfonate is much faster under the effect of a magnetic field, that is, the process can be attributed to magnetochemical transformations.

Технические лигносульфонаты (ЛСТ) относятся к ценным побочным продуктам, образующимся при сульфитном способе делигнификации древесины. Нами впервые было обнаружено, нитрозирование лигносульфонатов придает им новое свойство, способность вызывать пептизацию осадка магнетита при конденсационном способе синтеза наноразмерного устойчивого коллоидного раствора [1].

Ранее было изучено влияние условий нитрозирования ЛСТ на пептизацию [2]. В данной работе изучено влияние физических факторов на синтез МС. К одним из таких факторов относится влияние магнитного поля.

Образование коллоидных частиц магнетита происходит в твердой фазе после подщелачивания реакционной смеси. Это окислительно-восстановительное превращение, в ходе которого $2/3$ катионов железа(II) окисляются в катионы железа(III), у которых имеется неспаренный электрон. Известно, что в доменах магнитных материалов спины этих электронов параллельны друг другу, поэтому было предположено, что на синтез МС можно повлиять с помощью магнетохимических воздействий, при использовании которых синтез МС в процесс будет проходить иначе, чем в естественных условиях.

Действительно, экспериментальные результаты подтвердили это предположение. Влияние магнитного поля на синтез МС было изучено в опытах, в которых конденсацию проводили в естественных условиях, в поле постоянного магнита и электромагнитном поле, оценивали динамику и скорость формирования величины относительной магнитной восприимчивости (ОМВ) (рисунок 1) и степень осаждения МС (рисунок 2).

Из рисунков 1 и 2 видно, что магнитное поле оказывает многостороннее влияние на синтез МС. Во-первых, ускоряет синтез МС, во-вторых, повышает значение ОМВ, в-третьих, ускоряет осаждение МС и образует более компактный осадок. Процесс осаждения завершается через 20 мин.

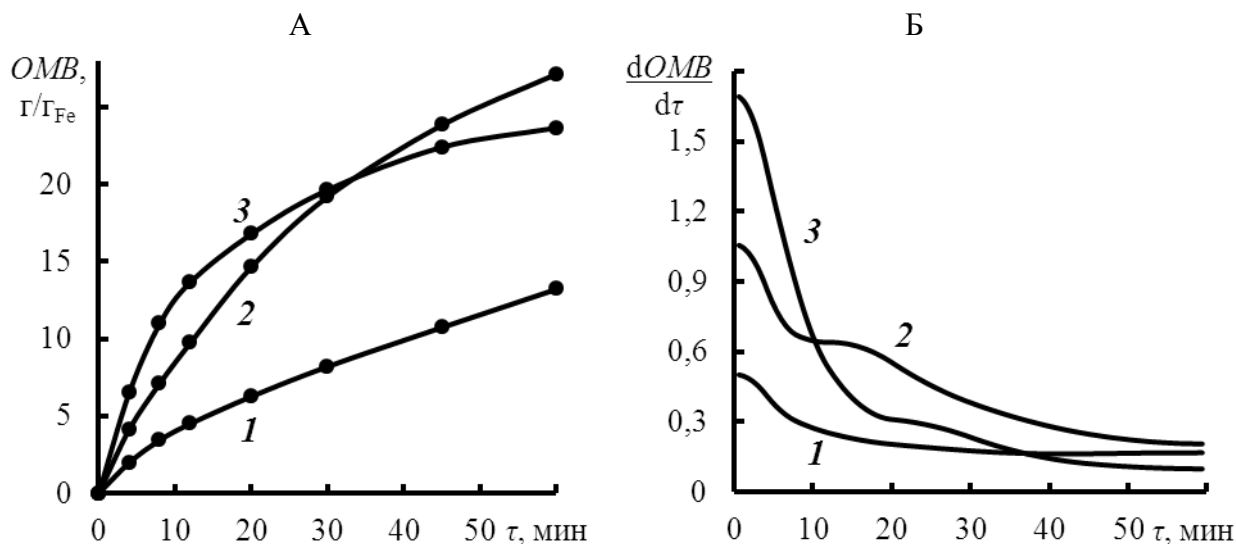


Рисунок 1 – Динамика изменения величины ОМВ (А) и скорости синтеза (Б) в зависимости от продолжительности синтеза МС в естественных условиях (1), электромагнитном поле (2) и магнитном поле (3)

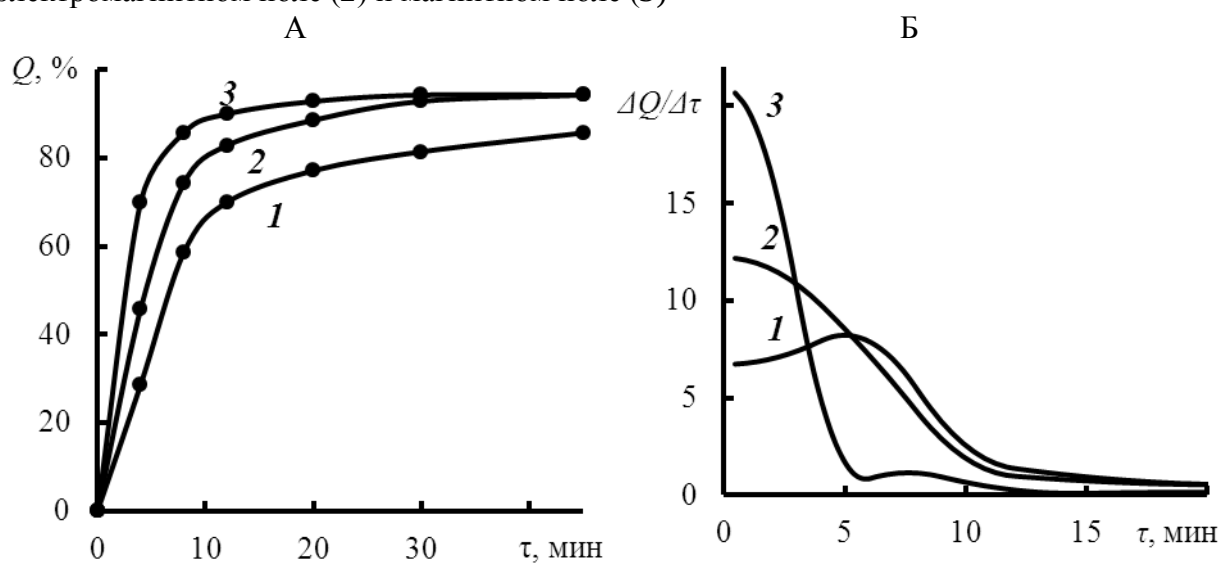


Рисунок 2 – Степень (Q , %) (А) и скорость ($dQ/d\tau$) (Б) осаждения МС в зависимости от продолжительности синтеза в естественных условиях (1), электромагнитном поле (2) и магнитном поле (3)

Кроме этого магнитное поле не оказывает влияния на процесс пептизации, которая независимо начинается через 40...90 мин после начала синтеза МС.

Таким образом, показано, что синтез наноразмерного магнитоактивного соединения является магнетохимическим процессом, который ускоряется в условиях воздействия магнитного поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А.* Синтез магнитоактивного соединения на основе сульфата железа(II) // Журнал прикладной химии. – 2012. – т. 85, вып. 6.- С.900-905.

2. *Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А.* Влияние условий нитрозирования лигносульфонатов на синтез магнитоактивного соединения // Журнал прикладной химии. – 2012. – т. 85, № 4. – С. 576-580.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ИЗ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА.

М.Г. Белецкая, Н.И. Богданович

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В.Ломоносова
г. Архангельск

The possibility of the synthesis of carbon adsorbents from the hydrolysis of lignin was shown. It was conducted by thermochemical activation. The influence of operating parameters such as temperature predpiroliza and pyrolysis, as well as the dosage of alkali to the output properties of adsorbents, the specific surface and the volume of the pores was researched. For the work we used the method of the planned experiment. The result is a characteristic of the porous structure of adsorbents, its dependence on the operating parameters of synthesis.

Мировой опыт свидетельствует, что производство и потребление активных углей (АУ) имеет устойчивую тенденцию к росту. Большой ассортимент адсорбентов можно получать на основе крупнотоннажных отходов химической и механической переработки древесины: опилок, коры, отходов лесозаготовок, осадков сточных вод, технических лигносульфонатов,

Следует отметить, что в синтезе активных углей в настоящее время методы химической активации находят все большее распространение. Это объясняется тем, что они позволяют получать адсорбенты со строго заданными параметрами пористой структуры и с высокими кинетическими показателями адсорбционных процессов. Так же к преимуществам способа следует отнести сравнительно короткое время активирования сырья, большой выход углеродного остатка, высокие адсорбционные свойства активного угля.

В рамках данной работы в качестве активирующего агента был выбран гидроксид натрия. Для исследований использовали гидролизный лигнин из отходов Архангельского гидролизного завода.

Анализ образцов АУ проводили при низкотемпературной адсорбции азота на ASAP 2020 фирмы Micrometrics (США). На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции полученными образцами, а в таблице 1 представлены сравнительные данные, полученные при фиксированной дозировке гидроксида натрия и различных температурах предпиролиза и пиролиза.

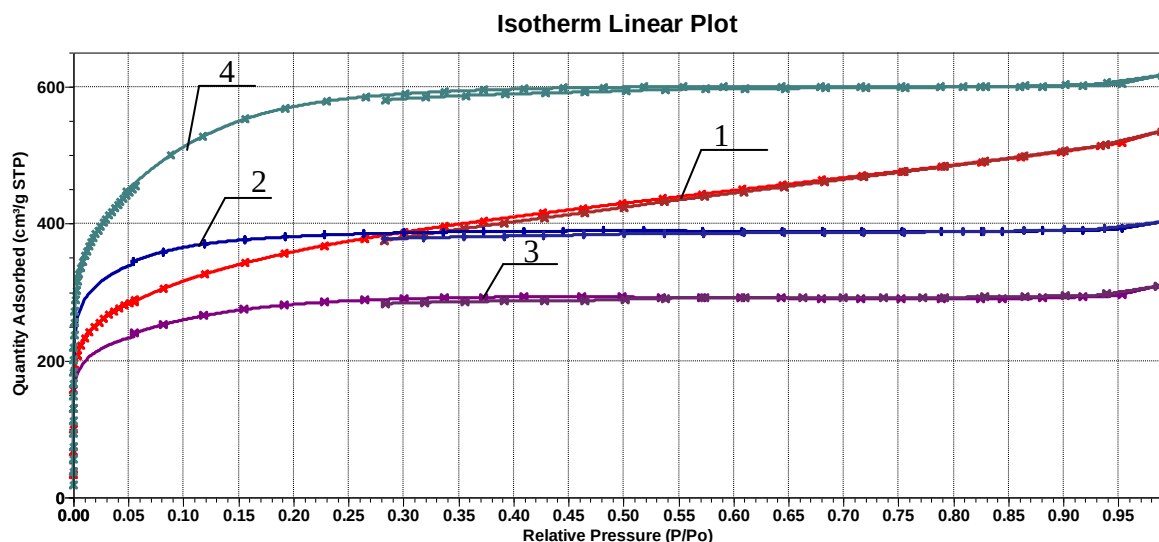


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции-десорбции азота активированным углем (см. таблицу 1)

Полученные изотермы (рисунок 1) по классификации ИЮПАК относятся к I типу, что указывает на то, что в структуре адсорбентов преобладают щелевидные поры, развитая микропористая система, и пренебрежительно малый объем пор других размеров.

Таблица 1 – Характеристики полученных образцов

№	$T_{\text{пл}}$, °C	$T_{\text{п}}$, °C	Выход АУ, %	Адсорбционные свойства, мг/г		УПП по БЭТ, м²/г	УПП по Лэнгмюру, м²/г	Объем мезопор, см³/г	Объем микропор, см³/г
				МГ	J₂				
1	370	630	27,73	657	1209	1162	2439	0.83	0.56
2	430	630	29,95	746	1529	1117	1721	0.62	0.57
3	370	720	25,66	593	1073	849	1301	0.48	0.39
4	430	720	30,09	851	1820	1692	2678	0.95	0.93

Примечание: $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{п}}$ - температура предпириза и активации, соответственно; МГ - метиленовый голубой; J₂-йод; УПП – удельная площадь поверхности; БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Тэйлора.

Из результатов проведенных исследований видно, что при высокой температуре предпириза повышение температуры активации при синтезе АУ оказывает положительное действие на развитие пористой структуры и удельной поверхности. При низких температурах предпириза температурные условия активации оказывают совершенно обратное действие на формирование пористой структуры активных углей.

ОКИСЛЕНИЕ ЛИГНИННЫХ ВЕЩЕСТВ ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА.

А.Л. Белоглазова, Н.Р. Попова, К.Г. Боголицын

Северный Арктический федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Catalytic oxidation of dioksanlignin, technical sulfate lignin by peracetic acid in acidic medium in the presence of vanadomolybdophosphate as a catalyst was investigated. Influence of the concentration of catalyst on the oxidative process was studied. Low-molecular products were identified.

Использование комплексных соединений металлов переменной валентности, в частности, полиоксометаллатов, в качестве гомогенных катализаторов в процессах делигнификации и отбелки целлюлозы, а также при получении продуктов широкого спектра потребительских свойств из лигносодержащего сырья представляет интерес благодаря их эффективности в условиях окисления экологически безопасными окислителями, такими как кислород, пероксид водорода, перуксусная кислота, озон [1].

Цель данной работы – изучение процесса каталитического лигнинных веществ перуксусной кислотой (ПК). В качестве объектов исследования были выбраны диоксанлигнин (ДЛ), полученный по методу Пеппера и хвойный технический сульфатный лигнин (ТСЛ), выделенный из производственного черного щелока Соломбальского ЦБК методом дробного осаждения. В качестве катализатора использовали марганецсодержащий ванадомолибдофосфат натрия $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$, каталитическая активность которого была установлена при исследовании процесса окисления модельного соединения лигнина гваяцильного ряда – феруловой кислоты пероксидными соединениями [2].

Процесс окисления контролировался по изменению содержания карбоксильных групп в окисленном лигнине, который выделяли из раствора путем подкисления соляной кислотой, фугования раствора и высушивания образца в вакуум-сушильном шкафу; и по идентификации низкомолекулярных продуктов окисления, выделенных из фугата путем экстракции хлороформом.

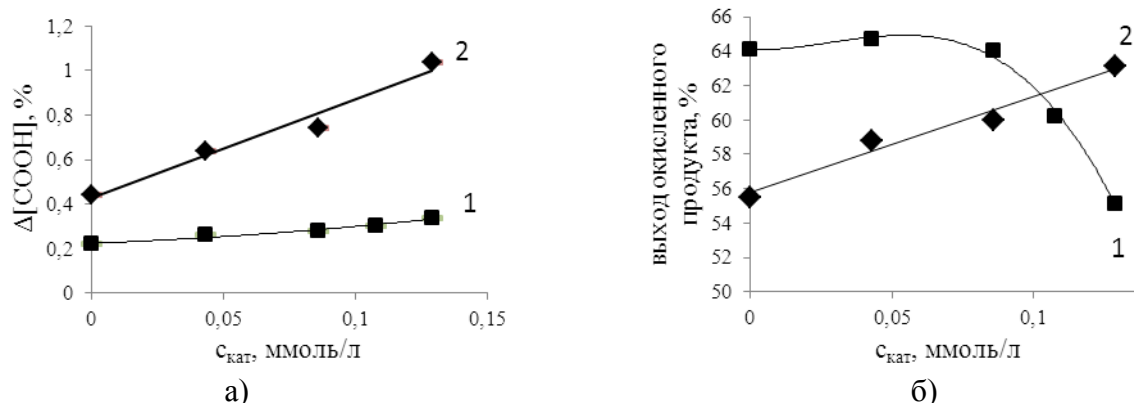


Рис. 1. Зависимость приращения содержания карбоксильных групп (а) и выхода продукта окисления (б) диоксанлигнина (1) и технического сульфатного лигнина (2) от концентрации катализатора: рН2, $s_{\text{лигнин}}=1$ г/л, $s_{\text{ПК}}=1,72$ ммоль/л, $t=50$ °С

Из представленных экспериментальных данных видно (рис. 1а), что в процессе каталитического окисления технического сульфатного лигнина, при увеличении концентрации катализатора, содержание карбоксильных групп в окисленном лигнине возрастает, что свидетельствует об интенсификации окислительных процессов. В то же время, изменение концентрации катализатора почти не влияет на процесс приращения карбоксильных групп в диоксанлигнине, что может быть обусловлено меньшей доступностью для окисления его реакционных центров [3].

Анализ данных по выходу продукта окисления показал, что увеличение концентрации катализатора до 0,086 ммоль/л не влияет на выход, дальнейшее же увеличение приводит к уменьшению выхода продукта окисления диоксанлигнина, что обусловлено увеличением доли растворенного лигнина. Увеличение выхода окисленного ТСЛ с увеличением концентрации катализатора указывает на протекание процессов полимеризации (рис.1б).

Низкомолекулярные продукты, образующиеся при окислении лигнинных веществ идентифицированы методом хромато-масс-спектрометрии (Shimadzu QP-2010 Plus) с предварительным силилированием проб бис(триметилсилил)трифлюороацетамидом.

Полученные данные представлены в таблице1.

Таблица 1. Относительное содержание (%) низкомолекулярных продуктов окисления лигнинных веществ*

Наименование компонентов	ДЛ	ТСЛ
Ванилин	49,2	46,1
Бензойная кислота	14,9	7,4
4-ацетил-2-метоксифенол	4,1	30,3

Ванилэтандиол	13,4	10,0
3-метокси-4-гидроксibenзойная кислота	12,5	-
2-метоксибензо-1,4-хинон	5,9	-
Гваякол	-	6,2

* Идентификация продуктов окисления методом хромато-масс-спектрометрии выполнена в ЦКП НО «Арктика».

Основным низкомолекулярным продуктом каталитического окисления как диоксанлигнина, так и технического сульфатного лигнина является ванилин (табл.1), при этом его выход с увеличением концентрации катализатора повышается (рис. 2).

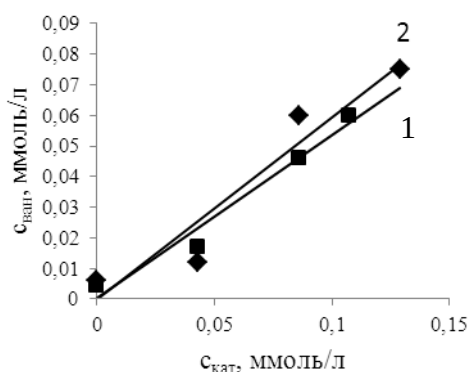


Рис. 2. Зависимость концентрации ванилина в растворе при каталитическом окислении диоксанлигнина (1) и технического сульфатного лигнина (2) от концентрации катализатора: pH_2 , $c_{\text{лигнин}}=1$ г/л, $c_{\text{ПК}}=1,72$ ммоль/л, $t=50$ °С

Отмечается некоторое различие в качественном составе низкомолекулярных компонентов, образующихся при окислении диоксанлигнина и ТСЛ. Так относительное содержание 4-ацетил-2-метоксифенола содержится в 7,4 раза больше в низкомолекулярных продуктах окисления ТСЛ по сравнению с ДЛ, а относительное содержание бензойной кислоты образуется в 2 раза больше в продуктах окисления ДЛ.

Таким образом, полученные результаты показывают, что марганецсодержащий ванадомolibдофосфат натрия проявляет каталитическую активность в процессах окисления лигнинных веществ, но более эффективен при окислении технических, измененных лигнинов, при этом возможно образование и выделение ценных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. [и др.]. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 492 с.
2. Beloglazova A.L., Popova N.R., Bogolitsyn K.G., Verholomova K.V. The role of the nature of oxidant in catalytic oxidation of model lignin compounds using polyoxometalate // Proceedings of «EWLP 2012:12th European workshop on Lignocellulosics and pulp». August 27-30, 2012, Hanasaari Cultural Centre Espoo, Finland . P. 172-175.

3. Торцева Т.В., Попова Н.Р., К.Г. Боголицын, Малков А.Л. / Каталитическое окисление диоксанлигнина и технического сульфатного лигнина растворенным молекулярным кислородом // Лесной журнал. 2012. №3. С. 115-121.

ВЛИЯНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ДРЕВЕСИНЫ

Е.М. Бенько, О.Р. Манисова, Г.П. Муравьева, В.В. Лунин.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет

It was found that ozone treatment of aspen wood leads to changes in its structural characteristics. Ozonation was shown accompanied by a decrease of average size and the visible surface value of the wood particles. The specific surface area of wood, available for the enzyme molecules, was determined on the basis of data on the adsorption of hemoglobin. The increase in the rate of adsorption and adsorption value after ozonation indicate a more efficient protein binding on wood ozonized. According to the results of X-ray analysis the decrease in the index of crystallinity of cellulose and crystallite size occurs. Ozonation followed by deposition of oxalate crystals in the pores of the wood.

Озонирование является эффективным способом делигнификации растительных материалов и может быть использовано для предобработки биомассы с целью повышения ее реакционной способности в процессах биоконверсии в сахара и этанол. Реакции ферментативного гидролиза целлюлозосодержащих материалов протекают в гетерогенной среде, поэтому их скорость зависит от физико-химических и структурных свойств субстрата. В связи с совершенствованием методов озонной предобработки биомассы представляет интерес изучение структурных изменений, происходящих в растительных субстратах в процессе озонирования.

Объектом исследования служила древесина осины. Для озонирования использовали образцы опилок с относительной влажностью 50%. После озонирования образцы промывали водой, высушивали до постоянного веса и исследовали различными методами: оптической микроскопии (МБС-9/ MDC 560 - Scope Photo, Image J), рентгенографии (Stoe Stad P), сканирующей электронной микроскопии и рентгено-флюоресцентного микроанализа (JEOL JSM-6390LA). Удельную площадь поверхности древесины рассчитывали на основании изотерм адсорбции гемоглобина из водных растворов, концентрацию белка определяли спектрофотометрически (Cary 3E Varian, $\lambda = 400$ нм).

Установлено, что озонирование приводит к уменьшению видимой поверхности частиц древесины. Это может быть связано с деструкцией комплекса лигнина и гемицеллюлозы и извлечением части продуктов озонолиза в водную среду. В рамках модели топохимической реакции,

полученные численные значения хорошо коррелируют с экспериментально определяемой потерей массы образца. Однако, более вероятно допущение, что делигнификация приводит к увеличению пористости образца и уменьшению жесткости структуры, что вызывает его усадку и уменьшение среднего размера частиц. Средний радиус частиц древесины при дозе поглощенного озона 3,6 моль O_3 /ФПЕ уменьшается с 0,3 до 0,2 мм. Рассчитанное значение удельной площади внешней поверхности исходной древесины составляет 0,04 м²/г.

Получены кинетические кривые и изотермы адсорбции гемоглобина на образцах исходной и озонированной древесины. Увеличение скорости и величины адсорбции после озонирования указывают на более эффективное связывание белка озонированной древесиной. Значительно возрастает скорость набухания древесины. Оценка удельной площади поверхности для образца с расходом озона 3,6 моль O_3 /ФПЕ дает величину ~ 1 м²/г, а для необработанного 0,4 м²/г, что на порядок превышает удельную площадь внешней поверхности древесины.

Как следует из результатов РГА, при относительно небольших дозах озона индекс кристалличности целлюлозы практически не меняется. Однако при дозах озона более 2,5 моль O_3 /ФПЕ он заметно падает, размеры кристаллитов также уменьшаются, что свидетельствует о разрушении надмолекулярной структуры лигноцеллюлозной матрицы и частичной аморфизации целлюлозы.

При исследовании морфологии поверхности в образцах озонированной древесины обнаружены кристаллические структуры, преимущественно локализованные в устьях пор сосудистых клеток. Они отнесены к оксалату кальция, который является продуктом взаимодействия образующейся при озонолизе лигнина щавелевой кислоты и присутствующего в древесине кальция.

Полученные результаты показывают, что под действием озона в древесине происходят структурные изменения, благоприятствующие повышению реакционной способности растительных субстратов в процессах ферментативного гидролиза в сахара.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

А.Л. Бычков, О.И. Ломовский

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, 630128,
г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, *bychkov_a@solid.nsc.ru*

In our study the information about mechanical treatment of corn straw and rice husk in centrifugal roller mill is introduced. The processes occurring in plant materials moving gradually by grinding zone of mill are shown here. It is shown that in the initial period of grinding plant material forms dense aggregates consisting of crushed particles. With further grinding is a destruction of aggregates, releasing of particles and a further decrease in their size takes place. Carried correlation between of specific reactivity of lignocellulose with physicochemical parameters such as morphology of the resulting product specific, total surface area, the pore area, the degree of crystallinity of cellulose

Механохимическая переработка возобновляемого лигноцеллюлозного сырья в биотопливо или продукты химической промышленности является важной и актуальной задачей для современной науки [1, 2]. Для многих регионов мира подобрано подходящее сырьё, проиллюстрирована энергетическая и экологическая эффективность внедрения различных видов биотоплива, например биоэтанола, биобутанола, биогаза, изучаются методы переработки лигноцеллюлозы в компоненты биотоплива и продукты химической промышленности [3-4].

Целью данной работы было экспериментальное изучение процессов, происходящих при механической активации соломы кукурузы в полупромышленной центробежно-роликовой мельнице (рис. 1).

Приведены данные, иллюстрирующие влияние морфологии продукта, удельной площади поверхности, степени кристалличности целлюлозы на реакционную способность обработанного материала. На первом этапе механической обработки наблюдается образование плотных агрегатов, состоящих из измельчённых частиц. При увеличении времени обработки агрегаты разрушаются и высвобождают частицы для дальнейшего измельчения.

Помимо изменения морфологии частиц, наблюдается 4,8-кратное увеличение площади поверхности материала, что приводит к увеличению скорости гидролиза в 2,8 раза. Уменьшение степени кристалличности целлюлозы с 64 до 31 % в свою очередь удваивает суммарный выход углеводов при последующем ферментативном гидролизе.

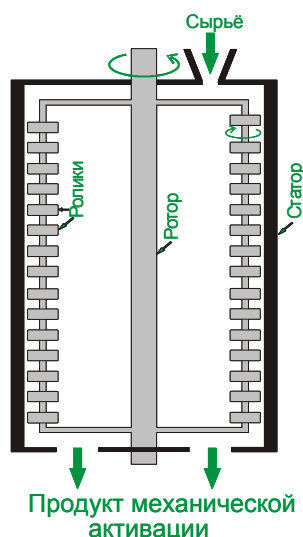


Рис. 1. Схема центробежной роликовой мельницы, использованной в работе.

Сделано предположение, что для соблюдения экономически значимого баланса «затраченная энергия – увеличение реакционной способности» необходимо подбирать величину зоны измельчения под каждый тип лигноцеллюлозного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lomosky O.I., Lomovsky I.O. Mechanochemically assisted extraction. Enhancing Extraction Processes in the Food Industry. Contemporary food engineering series. N. Lebovka et al. (Ed.), Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2011, p. 61-398.
2. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVIII. – С. 4-20.
3. Bychkov A.L., Ryabchikova E.I., Korolev K.G., Lomovsky O.I. Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw material // Biomass and Bioenergy. – 2012. – №. 47. – P. 260-267.
4. Menezes E.G.T., Carmo J.R., Menezes A.G.T. et al. Use of Different Extracts of Coffee Pulp for the Production of Bioethanol // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2013. – № 169. – P. 673-687.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

*Д.Г. Чухчин, Е.А. Варакин, Е.В. Новожилов, К.Ю. Терентьев,
Е.В. Смирнов, Е.А. Белых*

Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В.Ломоносова

Industrial cellulose suspensions, filtrates and fibers extracted from the cellulose suspensions are studied. Freeze drying during sample preparation for electron microscope allow to identify structural peculiarities of cellulose fibers and components of recycled water.

Использование электронной микроскопии позволяет визуально отслеживать наноструктурные изменения, происходящие с волокнами целлюлозы в результате химических и механических воздействий. Большинство таких исследований связано с изучением волокон различных фракций после их отделения на фильтре и высушивания.

В промышленных условиях подготовка целлюлозы для последующего изготовления бумаги происходит в виде суспензий целлюлозных волокон в водной фазе. Волокна в суспензии окружены оборотной водой, которая многократно используется для разбавления волокнистой массы. При рецикле оборотной воды в ней наряду с волокнами различных размеров, в основном их мелкой фракцией, накапливаются фрагменты и обрывки волокон и сосудов, паренхимные клетки сердцевинных лучей. В оборотных водах бумажных фабрик содержатся остатки крахмального связующего, различные химические вещества, предназначенные для улучшения качества бумажного листа. Указанные компоненты оборотных вод, играющие важную роль в процессе производства бумаги, после отделения волокон остаются в фильтрате и редко попадают в поле зрения исследователей.

Цель работы – методом электронной микроскопии оценить состояние волокон и компонентов оборотных вод в суспензии массы из различных волокнистых полуфабрикатов.

В исследовании использовали пробы сульфатной лиственной белёной целлюлозы, сульфатной хвойной небелёной целлюлозы, макулатурной массы, отобранные из производственных потоков в виде суспензий, а также фракцию волокон, выделенную из оборотной воды методом флотации (скоп). Для примера приведены результаты,

полученные с сульфатной лиственной белёной целлюлозой. Исходная целлюлоза (до размола) имела степень помола 14 °ШР, после промышленного размола на дисковых мельницах – 27 °ШР. Суспензию массы концентрацией 3,5– 3,6 % фильтрованием на металлической сетке разделяли на волокна и фильтраты, которые исследовали отдельно.

В современных исследованиях, проводимых с использованием электронной микроскопии, образцы волокон, как правило, сушат до воздушно сухого состояния [1,2], гораздо реже используют лиофильную сушку [3]. При высушивании волокон на воздухе даже при комнатной температуре происходят необратимые изменения структуры волокон. Физическая природа происходящих при таком виде сушки изменений, связана с уплотнением клеточных стенок волокон, сжатием внутреннего канала и пор, перехода трубчатой формы волокон в ленточную [4]. Первоначально было проведено сравнение двух методов высушивания: высушивание на воздухе до воздушно сухого состояния и высушивание методом лиофильной сушки на установке Labconco (FreeZone 2,5 L).

Исследования подготовленных проб проводили с применением сканирующего электронного микроскопа ZEISS «SIGMA VP» (детекторы InLens и SE2, ускоряющее напряжение 20 кВ). Для улучшения качества снимков образцы покрывали слоем золотопалладиевой смеси толщиной до 5 нм с помощью напылительной установки Q150T ES (Quorum).

На рисунке 1 видны отличия, которые имеют место при различных методах высушивания суспензии массы из беленой сульфатной целлюлозы. Очевидно, что при высушивании методом лиофильной сушки компоненты оборотной воды сохраняют свои структурные особенности (рисунок 1, б). При высушивании на воздухе эти компоненты не обнаружены в поле зрения микроскопа, так как они теряют свою объемную структуру и, вероятно, в сухом виде остаются на волокнах (рисунок 1, а).

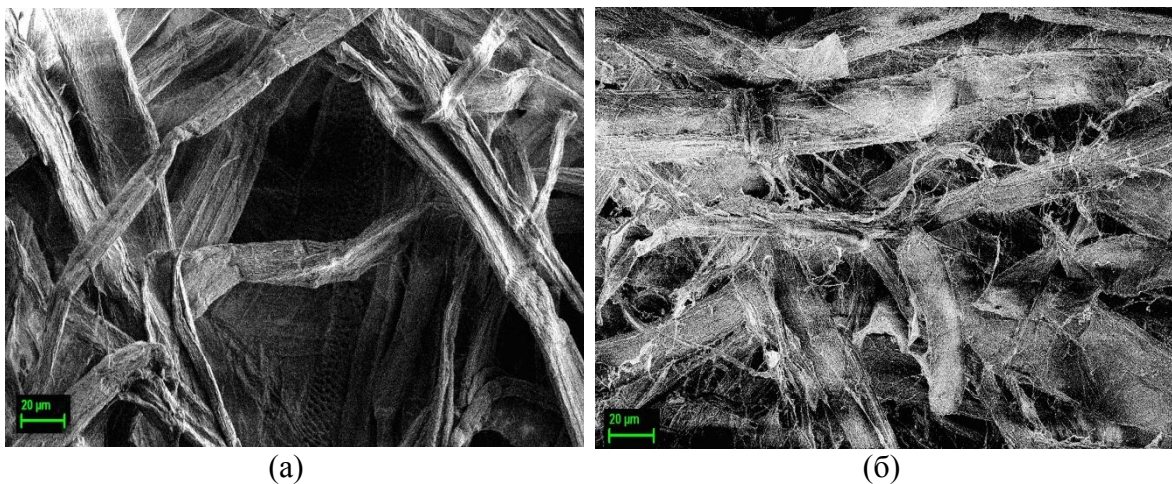
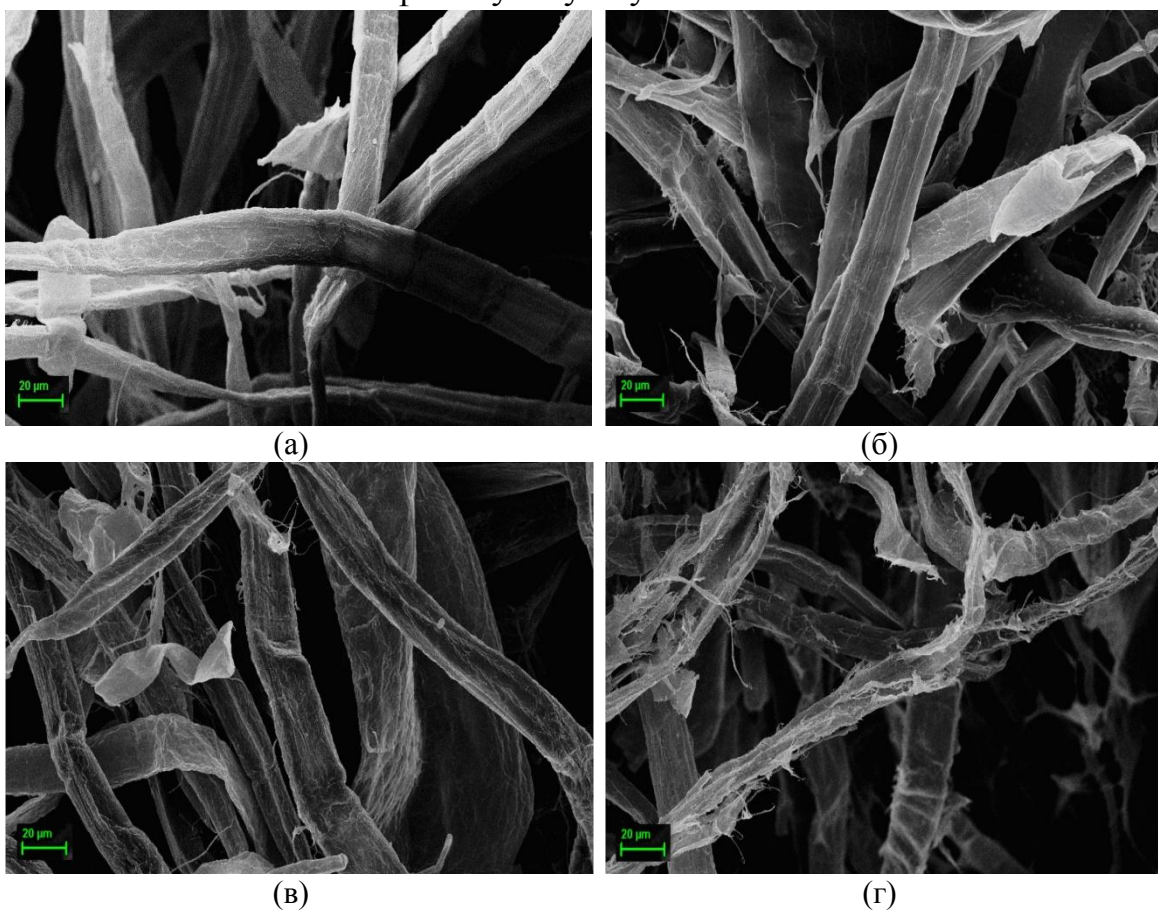


Рисунок 1- Микроснимки образцов суспензии исходной сульфатной белёной
лиственной целлюлозы: а – образец, высушенный на воздухе;
б – образец, высушенный лиофильно

В дальнейшем при подготовке проб суспензии, волокон и фильтратов для исследования методом электронной микроскопии использовали только лиофильную сушку.



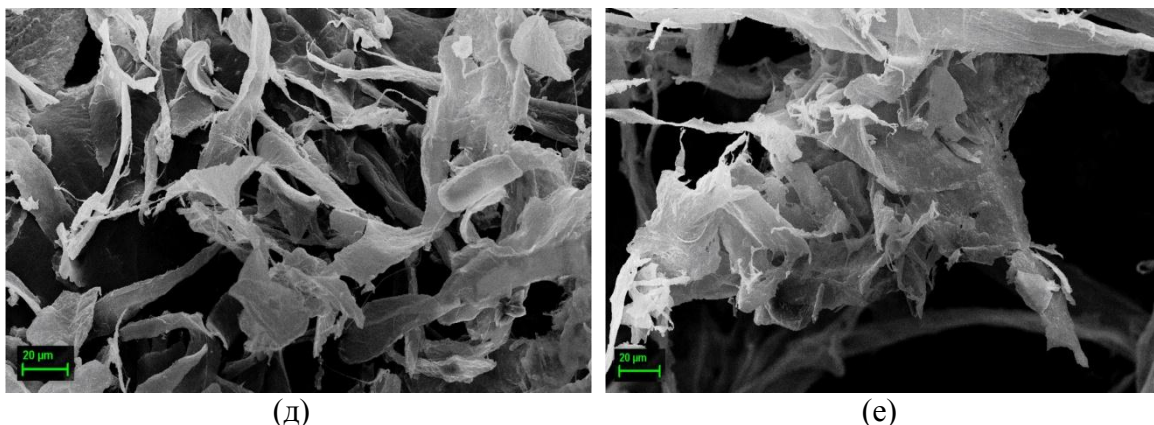


Рисунок 2 – Микроснимки образцов: а – суспензия исходной целлюлозы; б – суспензия размолотой целлюлозы; в – волокна исходной целлюлозы; г – волокна размолотой целлюлозы;
 д – сухие вещества фильтрата суспензии исходной целлюлозы;
 е – сухие вещества фильтрата суспензии размолотой целлюлозы.

В суспензии целлюлозы (рисунок 2, а и б) содержатся влажные волокна, которые не подвергались высушиванию, а также первичная мелочь, которая представлена главным образом паренхимными клетками сердцевинных лучей. Выделенные волокна исходной и размолотой целлюлозы отличаются степенью разработки наружной поверхности клеточных стенок (рисунок 2, в и г). При размоле целлюлозы идет фибриллирование волокон (рисунок 2, г). Так как при этом часть материала полностью отделяется от поверхности волокна, в суспензии массы накапливается вторичная мелочь.

При лиофильном высушивании сухих веществ фильтратов компоненты мелочи сохраняют объемную структуру (рисунок 2, д и е). Для некоторых видов целлюлозы суммарное количество первичной и вторичной мелочи может составлять 2,5...3,0 % [5]. Размеры отдельных фрагментов мелочи соизмеримы с шириной волокон. Такие структуры могут играть важную роль в формировании листа бумаги, участвовать в образовании межволоконных сил связи. Установлено, что первичная и вторичная мелочь ухудшают обезвоживание бумажной массы, но оказывают положительное влияние на прочностные показатели бумаги.

Для сульфатной хвойной небелёной целлюлозы получены аналогичные зависимости. Отличия наблюдались у макулатурной массы, что связано с присутствием в суспензии отработанного крахмала, и в пробе скопа, где очень высоким было содержание мелочи.

Выводы:

1. Суспензия целлюлозных волокон содержит первичную и вторичную мелочь, размеры отдельных фрагментов которой соизмеримы с шириной волокон.
2. Лиофильная сушка в сочетании с напылением золотопалладиевой смесью позволяет выявить структурные особенности волокон и компонентов оборотных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guan Y., Qian L., Xiao H., Zheng A., He B. Synthesis of a novel antimicrobial-modified starch and its adsorption on cellulose fibers: part II—adsorption behaviors of cationic starch on cellulose fibers // *Cellulose*. 2008. No 15. P. 619–629.
2. Henriksson A., Gatenholm P. Surface properties of CTMP fibers modified with xylans // *Cellulose*. 2002. No 9. P. 55–64.
3. Duchesne I., Hult E.-L., Mohlin U., Daniel G., Iversen T., Lennholm H. The influence of hemicellulose on fibril aggregation of kraft pulp fibres as revealed by FE-SEM and CP/MAS ^{13}C -NMR // *Cellulose*. 2001. No 8. P. 103–111.
4. Фляте Д.М. Технология бумаги: учеб. для вузов. М., 1988. - 440 с.
5. M. Backstrom, M. M.-C. Kolar, M. Htun Characterization of fines from unbleached kraft pulps and their impact on sheet properties // *Holzforschung*. 2008. Vol. 62. P. 546-552.

БИОКОМПОЗИТЫ ХИТОЗАНА И РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В.П. Варламов¹, Д.В. Курек¹, М.В. Коновалова¹, Е.А. Дурнев²,
Е.А. Мартинсон², С.Г. Литвинец²*

¹Центр «Биоинженерия» РАН, Москва

²Вятский Государственный Университет, Вятка

Possibility pectin and chitosan based biomaterials preparation was investigated, optimal conditions of their formation were selected. Obtained composites could be potentially used as barrier materials for preventing adhesion formation.

Разработаны некоторые методы получения биокomпозитов на основе природных биополимеров: хитозана и пектинов из растительного сырья с последующим связыванием с модельным белком: БСА. Был использован хитозан с различными характеристиками (молекулярная масса и степень деацетилирования) и пектин из различного растительного сырья. Были подобраны соотношения компонентов и условия взаимодействия для образования стабильных наночастиц.

Размер полученных частиц определяли методом динамического рассеяния света в унимодальном режиме на приборе 90 Plus Partical Size Analyzer Brookhaven instruments corporation (США) при температуре 25°C, фиксированном угле 90° и длине волны лазера 661 нм. Размерный анализ данных для полученных частиц проводили по интенсивности сигнала

Для получения хитозан-пектиновых частиц с БСА термическим способом готовили растворы хитозана с ММ=200 кДа, СД=86% и пектина кипрея концентрацией 1 мг/мл в 0,05 М ацетатном буферном растворе с рН=4,5. Затем получали хитозан-пектиновый полиэлектролитный комплекс (ПЭК), добавляя по каплям раствор пектина в раствор хитозана, объемное соотношение хитозан-пектин=4:1. К полученному ПЭК добавляли раствор модельного белка БСА в 0,05 М ацетатном буфере с рН=5,2 до конечной концентрации 1,46 мг/мл, объемное соотношение ПЭК-БСА=4:1. При постепенном нагревании раствора со скоростью 2,5°C/мин до 70°C в течение 17 мин образовались хитозан-пектиновые частицы с БСА.

После образования частиц суспензию центрифугировали 20 мин при 14000 об/мин, в фугате измеряли содержание белка. Эффективная сорбция белка при данном соотношении ПЭК-БСА составила 15%. Частицы ресуспендировали в деионизованной воде.

Определение размера и морфологии частиц методом АСМ осуществляли на приборе ИНТЕГРА Прима (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме. По данным АСМ частицы, собранные в агрегаты, полидисперсны, имеют четкую круглую форму и размер 250 ± 30 нм, что соответствует результатам, полученным методом ДРС (рис. 1).

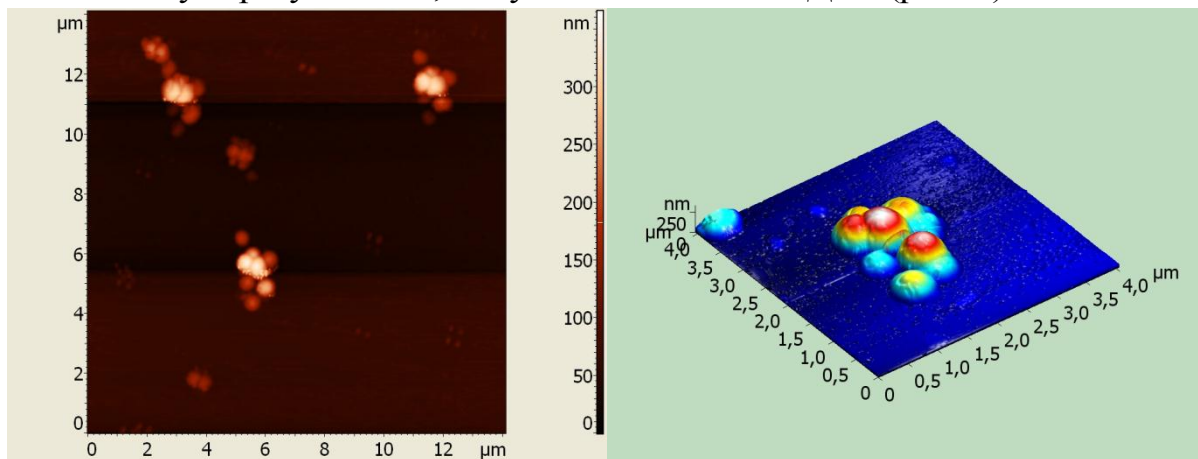


Рисунок 1. Изображения хитозан-пектиновых частиц с БСА, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

Для получения хитозановых частиц с БСА покрытых пектином готовили раствор хитозана с ММ=200 кДа, СД=86% концентрацией 2,67 мг/мл в 0,25%-ой уксусной кислоте. К раствору хитозана добавляли ПЭГ-2000 до концентрации 10 мг/мл. Полученный раствор доводили 1 М NaOH до pH 5,2.

БСА растворяли в 0,025 М ацетатном буфере, pH 5,2. Исходная концентрация белка составила 3,7 мг/мл. К раствору хитозана добавляли различные объемы раствора белка, затем постепенно при перемешивании вносили 100 мкл 0,1 %-ного раствора триполифосфата натрия. Конечная концентрация хитозана во всех образцах составила 1699 мкг/мл. Исследовали зависимость эффективной сорбции белка от начального массового соотношения хитозана и белка. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость эффективной сорбции белка от начального массового соотношения хитозана и белка.

№ образца	1	2	3
Соотношение хитозана и белка	5:1	1,68:1	1:1
Конц. БСА исходная мкг/мл	336	1009	1681
Конц. БСА в фугате, мкг/мл	180	510	960
Концентрация БСА в частицах, мкг/мл	156	499	721
Эффективная сорбция, %	46	50	43

Было выяснено, что эффективность сорбции достигает 50 % при массовом соотношении хитозан-БСА 1,68:1, а затем уменьшается.

Затем готовили раствор пектина кипрея в 0,05 М ацетатном буфере, рН 4,5. 0,097 мл раствора CaCl_2 (0,103 мг/мл) добавляли при перемешивании в 0,5 мл пектинового раствора (2 мг/мл) для частичной сшивки пектина, предварительного желирования раствора. Конечное соотношение Ca^{2+} /пектин = 0,01. В пре-гель при перемешивании добавляли частицы, полученные при начальном массовом соотношении хитозан-БСА 1,68:1.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 12-04-97039

РОЛЬ ЭКСПАНСИНО-ПОДОБНОГО БЕЛКА СВОЛЛЕНИНА В ПРОЦЕССЕ ОСАХАРИВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ

Волков П.В., Рожкова А.М., Осипов Д.О., Сеницын А.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимии им.А.Н. Баха РАН

Swollenin is a novel plant expansin-like protein that has high amino acid sequence homology to plant expansins. First swollenin has been identified in *Trichoderma reesei*. Despite the significant sequence homology between swollenin and the expansin, a typical domain structure for fungal cellulase is rather found in swollenin with a N-terminal cellulose binding module (CBM) connected by a linker region to an expansin homologous domain. Similar to expansins, swollenin from *T.reesei* has been shown to be able to swell the cotton fibers and filter paper without producing detectable amounts of reducing sugars. Because of its unique characteristics, great interests have thus been provoked regarding its potential synergism with cellulases in the efficient hydrolysis of cellulose. In this study recombinant swollenin *T.reesei* was successfully produced in *Penicillium canescens* for the enzyme preparation and further study of its properties.

Сволленин – новый белок грибного происхождения с высокой гомологией аминокислотной последовательности к растительным экспансином. В 1992 г. сволленин впервые был выделен из белкового комплекса низшего гриба *Trichoderma reesei*, который получил своё название за его способность приводить к набуханию волокон хлопка. Структура сволленина представляет собой экспансино-подобный домен, связанный коротким пептидным линкером, богатого серином и треонином, с целлюлозосвязывающим модулем, который необходимый для адсорбции сволленина на микрокристаллической целлюлозе.

Исследования показывают, что сволленин может действовать на целлюлозу и приводить к частичному разрушению волокон, появлению аморфных участков, уменьшению кристалличности, и, соответственно увеличению доступности целлюлазам, что в тоже время не приводит к накоплению редуцирующих сахаров.

В лаборатории биотехнологии ферментов ИНБИ РАН методами генной инженерии и микробиологии на основе реципиентного штамма путем гетерологичной экспрессии *Penicillium canescens* был получен штамм продуцент сволленина *Trichoderma reesei*.

Эксперименты по ферментативному гидролизу микрокристаллической целлюлозы, а также других природных целлюлозосодержащих субстратов (измельчённая сосна и осина), различными дозировками компонентов целлюлазного комплекса гриба *P. verruculosum* с добавлением гомогенного сволленина *T. reesii* позволит определить коэффициент синергизма, а также оптимальное соотношение смешиваемых компонентов по белку для достижения максимальной глубины конверсии субстратов в простые сахара.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПРИ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ДЕГРАДАЦИИ

А.В.Гусаков,^{1,2} А.П.Синицын^{1,2}

¹ Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимии им. А.Н.Баха РАН, Москва

Ферментативный гидролиз целлюлозы до глюкозы является наиболее дорогой и трудоемкой стадией в процессах биоконверсии лигноцеллюлозных отходов в жидкие виды топлива и другие полезные продукты. Скорость ферментативной реакции и конечный выход продукта в значительной мере зависит от структурных особенностей и физико-химических параметров субстрата.

В докладе обобщены собственные и литературные данные по влиянию свойств лигноцеллюлозных материалов на их реакционную способность при ферментативном гидролизе под действием целлюлазных препаратов, продуцируемых мутантными штаммами микроскопических грибов. К числу рассмотренных параметров относятся размер частиц, степень полимеризации и индекс кристалличности целлюлозы, площадь поверхности, доступная действию ферментов, структура пор и их распределение по размерам, наличие лигнина, гемицеллюлоз и других нецеллюлозных компонентов растительной биомассы в субстрате, их процентное содержание и физико-химические свойства.

Часто указанные параметры являются взаимозависимыми, и их вклад может быть различным на различных стадиях ферментативной реакции, а также в зависимости от того, какие ферменты (из какого микробного продуцента) используются для гидролиза целлюлозы. Одним из наиболее важных и универсальных параметров, определяющих скорость ферментативной деградации целлюлозы, является площадь её поверхности, доступная действию ферментов. Реакционная способность субстрата также существенно зависит от степени кристалличности целлюлозы, а также от содержания и физико-химических свойств лигнина. Относительный вклад этих и других (указанных выше) параметров в реакционную способность субстрата в значительной мере обусловлен

способом его предобработки, являющейся необходимой стадией в процессах биоконверсии лигноцеллюлозного сырья.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ФЕРМЕНТАТИВНОМ ОСАХАРИВАНИИ

*Г.С. Доценко^{1,2,*}, А.В. Чекушина², Е.Г. Кондратьева², Д.О. Осипов²,
О.А. Сеницына^{1,2}, О.Г. Короткова², В.И. Степанов³, Е.В.Новожилов⁴,
Е.Р.Ачильдиев⁵, А.П. Сеницын^{1,2}*

1Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1, телефон: (495) 939-16-71, факс: (495) 932-88-46, e-mail: info@rector.msu.ru;

2Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва, 119071, Ленинский просп., д. 33, корп. 2, телефон: (495) 954-5283, факс: (495) 954-27-32, e-mail: inbi@inbi.ras.ru;

3ГНУ ВНИИПБТ РАСХН, Москва, 111033, ул. Самокатная, д. 4-Б, телефон/факс: (495) 362-44-95, e-mail: 3624495@mail.ru;

4Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, 163002, наб. Северной Двины, д. 17, телефон: (8182) 21-89-65, факс (8182) 21 89 65, e-mail: biotech@narfu.ru;

5ОАО «Восточно-сибирский комбинат биотехнологий», Москва, 109004, ул. Б. Коммунистическая, д. 27, телефон: (495) 912-70-09, факс: 911-39-23, e-mail: simos59@mail.ru; *gsdotsenko@gmail.com

The escalation of ecological problems and the depletion of unrenewable energy sources provided the interest towards the development and applying cellulosic materials as potential sources of carbohydrates, products of microbial synthesis and liquid fuel. The reactivity of 52 cellulosic materials – different industrial and agricultural wastes (native and pretreated) in hydrolysis with cellulolytic preparations *Penicillium verruculosum* B151 and *P. verruculosum* F10 was determined. Materials which possess the highest degree of conversion in exhausted hydrolysis were selected.

Обострение экологических проблем и истощение запасов невозобновляемых энергоресурсов обусловили интерес к разработке и использованию целлюлозосодержащих материалов (ЦСМ) как потенциального источника углеводов, продуктов микробного синтеза и жидкого моторного топлива. Из ЦСМ в результате ферментативного гидролиза могут быть получены сахара, которые являются как конечными целевыми продуктами, так и исходным сырьем для последующей переработки, например, для получения этанола или бутанола (биотоплива), органических кислот, аминокислот и других полезных продуктов. Однако

для промышленной реализации процесса ферментативного получения глюкозы и других сахаров необходимо решить ряд проблем, одной из которых является поиск конкретных ЦСМ, которые удовлетворяли бы требованиям высокой реакционной способности (в дальнейшем – РС) при ферментативном гидролизе и были доступны в необходимых количествах.

Целью данной работы является изучение РС различных видов ЦСМ, в том числе отходов и вторичных продуктов сельского хозяйства и промышленности при ферментативном гидролизе под действием целлюлолитических ферментов (на примере лабораторных ферментных препаратов *Penicillium verruculosum* B151 и F10, общие и удельные активности которых по отношению к некоторым полисахаридным и олигосахаридным субстратам приведены в таблице 1).

Таблица 1. Общие и удельные активности использованных целлюлазных препаратов *P.verruculosum* B151 и *P.verruculosum* F10.

Препарат	Субстрат					
	ФБ	МКЦ	КМЦ	<i>n</i> -НФ-β-Глюк	Целло-биоза	Ксилан
	50°C, рН5,0	40°C, рН5,0	50°C, рН5,0	40°C, рН5,0	40°C, рН5,0	50°C, рН5,0
Общие активности препаратов, ед/г препарата						
B151#3.147.2	760	578	15116	1404	603	25028
F10 #3.201.2	147	853	4573	35263	46663	620
Удельные активности препаратов, ед/мг белка						
B151 #3.147.2	0,92	0,7	18,3	1,70	0,73	30,3
F10 #3.201.2	0,19	1,1	5,9	45,5	60,2	0,8

Дозировка ферментных препаратов *P.verruculosum* составляла 10 мг белка на 1 г сухого вещества субстрата для препарата B151 и 3 мг белка на 1 г сухого вещества субстрата для препарата F10. За критерий реакционной способности ЦСМ при ферментативном гидролизе принимали предельную степень конверсии по отношению к абсолютно сухому веществу, т.е. выход продуктов (восстанавливающих сахаров) при исчерпывающем гидролизе. Полученные экспериментальные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Реакционная способность различных ЦСМ при гидролизе целлюлазными препаратами *P.verruculosum* B151 и *P.verruculosum* F10 (50°C, рН5.0).

ЦСМ	РС, %
Отходы сельского хозяйства	
Солома пшеничная	12
Солома пшеничная, измельченная на лабораторной	45

планетарной шаровой мельнице АГО-2	
Солома пшеничная, предобработанная 1% NaOH, 85°C	55
Солома пшеничная, предобработанная паровым взрывом	75
Солома пшеничная, предобработанная паровым взрывом в присутствии Ca(OH) ₂	69
Свекловичный жом	20
Свекловичный жом, измельченный на молотковой дробилке	27
Свекловичный жом экструдированный	27
Овсяная шелуха	5
Овсяная шелуха, предобработанная паровым взрывом в присутствии Ca(OH) ₂	76
Соевая шелуха	38
Соевая шелуха, предобработанная паровым взрывом в присутствии Ca(OH) ₂	58
Кукурузные стебли	10
Кукурузные стебли, предобработанные паровым взрывом в присутствии H ₂ SO ₄	40-55
Кукурузные стебли, предобработанные паровым взрывом в присутствии Ca(OH) ₂	36
Кукурузные початки	24
Багасса	18
Багасса, измельченная на лабораторной планетарной шаровой мельнице АГО-2	42
Багасса, предобработанная паровым взрывом в присутствии Ca(OH) ₂	41
Багасса, предобработанная паровым в присутствии H ₂ SO ₄	34
Отходы пищевой промышленности	
Дробина пивная (пшеница-рожь)	10
Барда спиртовая (сухая)	18
Барда спиртовая (влажная)	16
Пшеничные отруби (без крахмала)	14
Кукурузные отруби (без крахмала)	12
Продукты и отходы лесной и деревообрабатывающей промышленности	
Сосновые опилки	8
Сосновые опилки, обессмоленные, измельченные на лабораторной панетарной шаровой мельнице АГО-2	45
Опилки лиственницы	6
Опилки лиственницы, измельченные на лабораторной	22

планетарной шаровой мельнице АГО-2	
Осиновые опилки	8
Осиновые опилки, измельченные на лабораторной планетарной шаровой мельнице АГО-2	50
Осиновые опилки, измельченные на промышленной импеллерной мельнице ИМ450 и далее обработанные 5% HNO ₃ (30 мин, 120°C)	62
Продукты и отходы целлюлозобумажной промышленности	
Сульфатная хвойная небеленая целлюлоза, влажная	11
Сульфатная хвойная небеленая целлюлоза после размола (14° ШР), влажная	18
Сульфатная хвойная беленая целлюлоза сухая	38
Сульфатная хвойная беленая целлюлоза после размола (28.7° ШР), влажная	48
Сульфатная лиственная беленая целлюлоза, влажная	47
Сульфатная лиственная беленая целлюлоза после размола (28.5° ШР), влажная	46
Пергамент	85
Скоп (коротковолокнистая целлюлоза)	13
Другие источники ЦСМ	
Верховой торф	3
Верховой торф после удаления гуминовых веществ	5
Водоросли <i>Laminaria saccharina</i>	12
Водоросли <i>Fucus vesiculosus</i>	5

Таким образом, исследованные нами не прошедшие специальной предобработки виды ЦСМ, как правило, имеют низкую РС и для использования ЦСМ в качестве сырья для ферментативного осахаривания целесообразно проводить предварительную обработку. Из всех рассмотренных нами видов ЦСМ наибольшей РС обладают пергамент, предобработанная паровым взрывом пшеничная солома, овсяная и соевая шелуха, предобработанные паровым взрывом в присутствии Ca(OH)₂, осиновые опилки после измельчения и обработки HNO₃, кукурузные стебли после обработки паровым взрывом в присутствии H₂SO₄, а также белёная сульфатная лиственная и хвойная целлюлоза. Эти виды ЦСМ являются наиболее перспективными для реализации и масштабирования процессов биоконверсии возобновляемого растительного сырья, превращения их в сахара путём ферментативного гидролиза (и последующего получения из сахаров различных полезных продуктов), поскольку обладают высокой реакционной способностью, доступны в необходимых количествах и использование которых позволяет в ряде

случаев решить проблему утилизации отходов и, таким образом, снизить затраты на производство глюкозы.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА И АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

А.Б.Дягилева, А.И.Смирнова, М.Ю.Белавина, В.Б.Война

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

Процесс модификации сульфатного лигнина (СЛ) с помощью алюмосодержащих компонентов (АСК) протекает с формированием новых органоминеральных структур (ОМС) полифункционального назначения, свойства которых существенно зависят от условий их получения [1].

В результате химической переработки биомассы древесины выделенные технические лигнины обладают значительным числом различающихся кислородсодержащих функциональных групп, таких как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и др. Величина поверхностного заряда водных дисперсий на основе СЛ определяется концентрацией и степенью диссоциации этих групп, которая зависит от величины рН среды, вида и концентрации компонентов, которые способны модифицировать структуру СЛ в водных системах.

Для измерения поверхностного заряда СЛ в присутствии различных электролитов в работах [2, 3] был использован метод обратного кислотно-основного потенциометрического титрования растворов. При исследовании поверхностного заряда СЛ при формировании ОМС в качестве фоновых электролитов использовались рабочие растворы, полученные путем кислотного вскрытия АСК на основе нефелинсодержащего сырья (НФК). Концентрация АСК определялась по активной части алюминия. Отличительная особенность АСК является то, что он в своем составе содержит как активный алюминий, так и ряд других примесей, в том числе соединения кремния и кальция. Диапазон концентраций АСК по активному алюминию составлял 10^{-4} - 10^{-3} моль/дм³.

Как видно из представленных данных (рис.1) характер полученных зависимостей коррелирует с ранее полученными результатами исследования дисперсии СЛ [3]. С увеличением рН происходит рост величины $\Delta\Gamma$ системы при всех используемых концентрациях электролита, что связано с возрастанием степени диссоциации функциональных групп лигнина, обладающих кислотными свойствами.

Повышение концентрации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ приводит к изменению порядка кривых. Взаимное расположение кривых $\Delta\Gamma - \text{pH}$, отвечающих концентрациям $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 10^{-4} - 10^{-3} моль/л, в области pH , в которой происходит гидролиз ионов алюминия [5], можно объяснить образованием лигногидроксиалюминиевых комплексов, в которых алюминий выступает в качестве центрального атома, а ОН-группы СЛ в качестве лиганда.

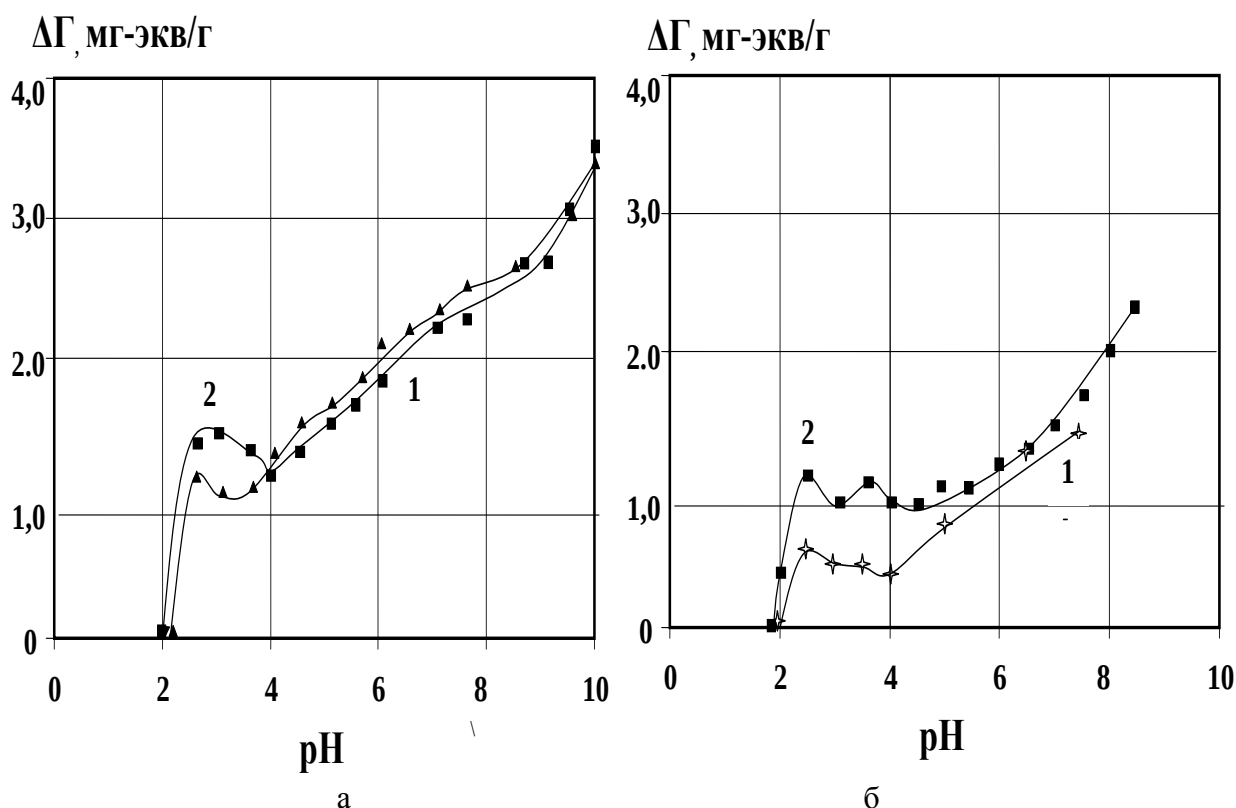


Рис. 1. Зависимость удельной адсорбции $\text{H}^+ - \text{OH}^-$ ионов ($\Delta\Gamma_{\text{OH}^- - \text{H}^+}$) на СЛ от pH в присутствии: а - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ моль/дм³: $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-3}$; б - АСК на основе НФК при концентрации по активному алюминию моль/дм³: $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-3}$

В области pH , соответствующей присутствию негидролизированных форм алюминия, взаимное расположение кривых показывает, что рост концентрации электролита приводит к увеличению величины поверхностного заряда. В области $\text{pH} > 3$ характер зависимости изменяется, что обусловлено влиянием гидролизированных форм алюминия, которые обладают различной адсорбционной способностью по отношению к СЛ и снижают величину его поверхностного заряда.

При использовании в качестве электролита АСК на основе НФК характер зависимости существенно изменяется (кривые 3 и 4), что связано с присутствием в системе, как алюминия, так и соединений кремния, которые обладают структурообразующими свойствами и модифицируют

порядок формирования макромолекул СЛ в водной среде, что приводит к изменению поверхностного заряда дисперсии СЛ.

Следует отметить, что величина поверхностного заряда СЛ в присутствии АСК на основе НФК, как при концентрации 10^{-4} , так и 10^{-3} моль/дм³, существенно меньше, чем в случае использования $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при соответствующих концентрациях. Этот эффект, наиболее вероятно, связан с присутствием в системе кремния и кальция, которые также способны снижать величину поверхностного заряда СЛ. Известно, что частицы кремнезема при $\text{pH} > 2$ имеют способность к полимеризации, причем скорость процесса пропорциональна концентрации ионов OH^- [6]. При более высоких значениях pH вплоть до 10.5 частицы кремнезема заряжены отрицательно, так же, как и СЛ, поэтому величина поверхностного заряда системы увеличивается. Однако в присутствии этих компонентов начинают происходить процессы агрегации частиц, что было отмечено ранее [1], и формируются модифицированные структуры СЛ, заряд поверхности которых существенно ниже зарядов индивидуальных компонентов. В этом случае в системе проявляется как специфическое взаимодействие между гидролизованной формой алюминия и кремния, так и координационные взаимодействия всех компонентов системы. Следует отметить, что для обоих атомов Al и Si координационное число по отношению к атому кислорода, согласно данным [6], может иметь значение 4 или 6, причем Al и Si имеют приблизительно один и тот же атомный диаметр. Поскольку $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ геометрически подобен $\text{Si}(\text{OH})_4$, то они могут конкурировать между собой при модификации СЛ и образовании ОМС. На поверхности СЛ, как основного компонента, могут образовываться алюмосиликатные участки, имеющие фиксированные отрицательные заряды [6], но меньше, чем заряд композиции минеральной составляющей АСК.

При концентрации АСК по активному алюминию 10^{-3} моль/дм³ величина поверхностного заряда становится больше, чем при 10^{-4} моль/дм³, т.е. тенденция уменьшения поверхностного заряда с увеличением концентраций не проявилась. Таким образом, при концентрации 10^{-3} моль/дм³ взаимное влияние алюминия и кремния, при их большей концентрации, привело к тому, что величина поверхностного заряда мозаичной структуры стала выше, чем при концентрации 10^{-4} моль/дм³. Изменения в структуре поверхности ОМС можно увидеть на снимках, полученных с помощью растровой микроскопии, которые будут приведены в докладе.

Таким образом, показано, что влияние АСК на основе НФК существенно изменяет величину поверхностного заряда СЛ, а механизм взаимодействия АСК отличается от влияния $Al_2(SO_4)_3$. Величина поверхностного заряда меняется, а модифицированный СЛ или ОМС на его основе имеют мозаичную структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова А. И., Дягилева А. Б.. Механизм формирования органоминеральных структур на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов // Лесной журнал. 2011. №6. С. 112-117.
2. Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. Потенциометрическое титрование сульфатного лигнина //Коллоид. Журнал, 1990. Т 52. № 6. С.1213-1216.
3. Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. О возможном механизме очистки сточных вод от лигнина сульфатом алюминия// Коллоид. журн. 1993, Т.55. №5. С.138-139.
4. Смирнова А. И., Дягилева А. Б. Органоминеральные структуры на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов // IV Международная конференция «Физикохимия растительных полимеров»: материалы. Архангельск, 2011. С. 160-162.
5. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах, М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
6. Айлер Р. Химия кремнезема. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. М.: Мир, 1982. т.1. 416 с.

ДИСПЕРСИИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА И АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

А.Б. Дягилева, А.И. Смирнова.

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

Водные растворы сульфатного лигнина (СЛ) являются полидисперсными системами, и размер частиц зависит от рН системы [1]. Присутствие электролитов в системе влияет на размер частиц модифицированных СЛ. Результаты исследования дисперсности систем СЛ в присутствии $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ приведены в работе [2] с использованием фильтрации через трековые мембраны, различающихся диаметром пор от 50 до 3500 нм. Формирование динамической мембраны в данном случае не учитывалось. Концентрации СЛ при исследовании составляли 10 мг/л. Результаты этих исследований показали, что при введении электролитов (HCl , H_2SO_4 , NaCl , CaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и AlCl_3) с ростом их концентрации и понижением рН происходит увеличение размеров образующихся агрегатов СЛ, вызванное сжатием ДЭС и уменьшением электрокинетического потенциала частиц, а введение CaCl_2 приводит к еще большему росту размеров частиц СЛ уже в области рН 3.0-9.5, что связано со специфической адсорбцией Ca^{2+} ионов на поверхности СЛ. При увеличении концентрации СЛ характер зависимости может существенно отличаться.

Современные инструментальные решения по исследованию дисперсных систем, основанные на методе светорассеяния, позволяют получить новую информацию по дисперсионному распределению частиц в водных средах. Однако комплексных исследований модифицированных СЛ в широком диапазоне рН с помощью этого метода не проводилось. Учитывая тот факт, что модификация СЛ при взаимодействии с алюмосодержащими компонентами различного происхождения происходит по различным механизмам, которые приводят к формированию полифункциональных органоминеральных структур (ОМС), возникает необходимость исследовать дисперсное распределение частиц в зависимости от рН, как самого лигнина, так и алюмосодержащих компонентов [3].

Как показали предварительные исследования с помощью анализатора размеров частиц Zetatrac (Microtrac Inc., США), проведенные на базе государственного политехнического университета, что поведение индивидуальных компонентов в широком диапазоне pH существенно отличается от поведения гетерогенной системы. Данная система была получена путем мгновенного смешения этих компонентов при концентрациях СЛ 100 мг/л и алюмосодержащего компонента на основе нефелинсодержащего сырья (НФК) 10^{-4} моль/дм³, рассчитанному по активному алюминию [3]. Дисперсный состав водных систем отдельных компонентов имеет в различном диапазоне pH специфическое распределение. Например, в щелочной области pH частицы СЛ представлены преимущественно мелкой фракцией от 10 до 800 нм, а частицы водного раствора НФК при близком значении pH представлены несколькими фракциями: 10-800 нм – 75%, 200-6450 нм – 25%. Распределение частиц ОМС следует рассматривать как самостоятельное поведение модифицированного СЛ с помощью алюмосодержащих компонентов.

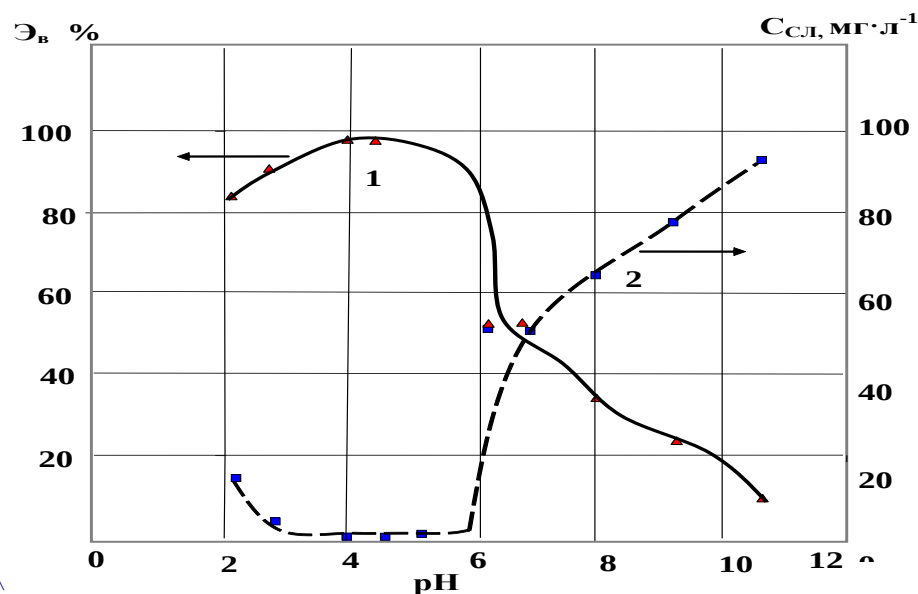


Рис 1. Зависимости эффективности участия СЛ в формировании ОМС(1) и остаточные концентрации СЛ (2) от pH системы.

Следует отметить, что в растворе остается некоторое количество седиментационно устойчивых частиц ОМС (рис.1), которые исследовались с помощью дисперсного анализа (рис.2). Преимущественно остаточные концентрации СЛ в исследованных системах составляли не более 10 мг/л. В качестве примера полидисперсного состава ОМС представлены данные по дисперсному распределению частиц ОМС в различном диапазоне pH при концентрации НФК 10^{-4} моль/дм³ в системе по активному алюминию.

Эти данные показывают, что даже в декантированной части раствора, существуют частицы, размер которых существенно зависят от характера взаимодействия компонентов модельной системы (рис. 2).

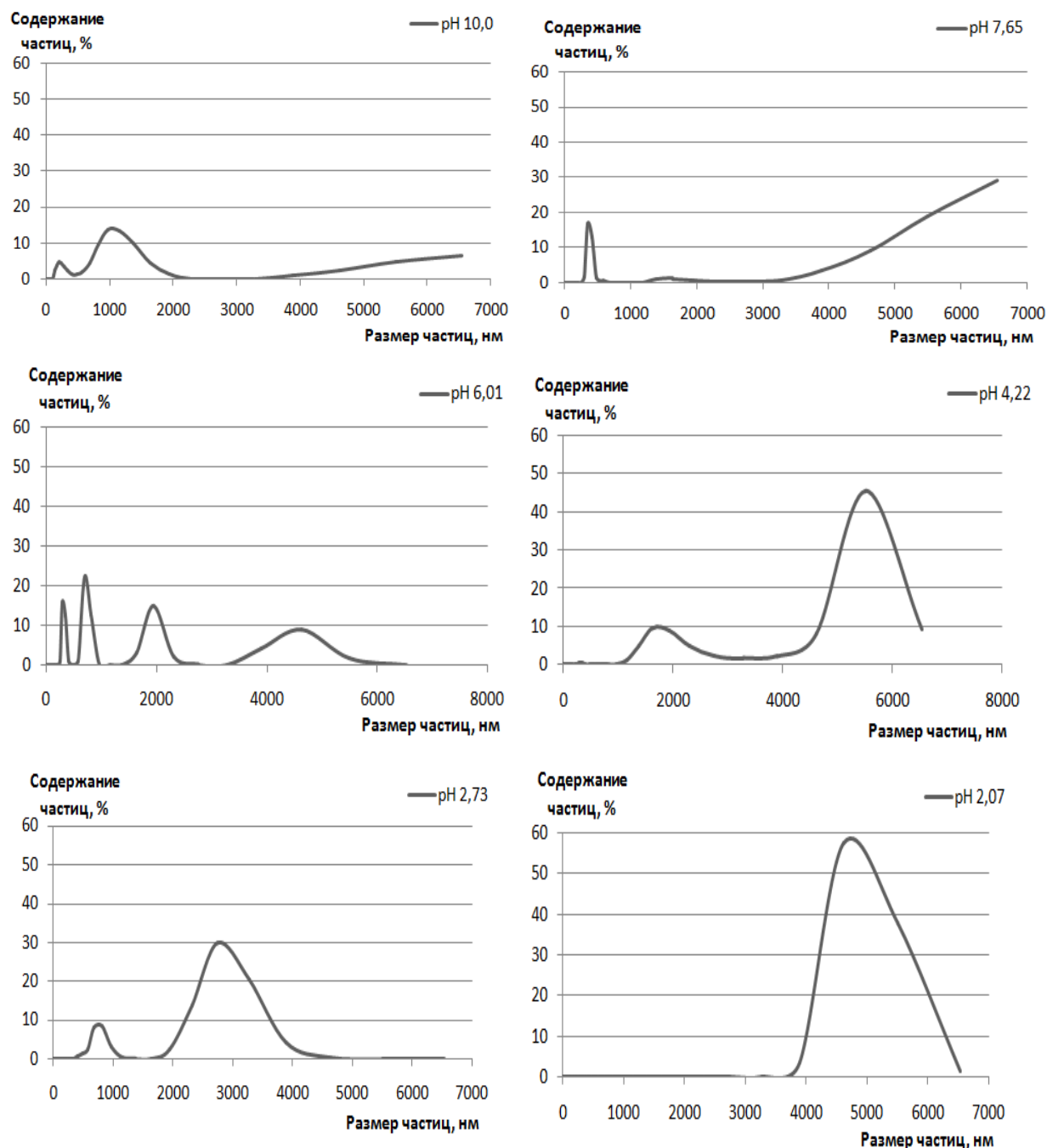


Рис. 2. Фазово-дисперсное распределение частиц ОМС при различных значениях pH системы. Концентрация исходных компонентов: СЛ 100 мг/л, (НФК) 10^{-4} моль/дм³ по активному алюминию.

В щелочной области при pH 10,04-9,20 ОМС имеют полидисперсный характер, наиболее выраженной является фракция, размеры частиц которых составляют от 800 до 2300 нм. При понижении pH системы доля мелких частиц возрастает. При pH 7,65 можно выделить

2 диапазона размеров частиц ОМС: частицы с размерами не более 500 нм, доля которых составляет около 20%, и частицы с размерами более 1500 нм - около 80 %, т.е. количество крупных частиц преобладает. Увеличение размеров образующихся агрегатов в этой области рН обусловлено образованием слабо положительно заряженных частиц гидроксида алюминия, находящихся вблизи изоэлектрического состояния $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рН 7,5), а также влиянием соединений кремния, которые наиболее активно проявляют себя в щелочной области [3]. При дальнейшем понижении рН до 6,01 полидисперсность системы увеличивается, что говорит о частичном взаимодействии компонентов системы и о ведущей роли СЛ в формировании ОМС. В кислой области рН преобладают крупные частицы с размерами от 2000 нм, причем при рН=2,07 количество крупных частиц доминирует.

Из представленных данных видно, что негидролизированные формы алюминия, а также присутствие соединений кремния в системе, оказывают существенное влияние на формирование ОМС и его фазово-дисперсное распределение в водных системах. В области рН ($\text{pH} \leq 2$), где при формировании ОМС доминируют ионы водорода и алюминия и таким образом проявляется концентрационный механизм формирования структуры. При $\text{pH} > 8$ ведущую роль в формировании комплекса будут играть ионы кальция и соединения кремния за счет специфической адсорбции и участия ОН-групп СЛ в процессе полимеризации соединений кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудакова И.А., Молодкина Л.М., Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. Исследование зависимости размеров частиц водных дисперсий сульфатного лигнина от рН на трековых мембранах // Коллоидный журнал, 2007, Т. 69, №2. с.261-264.
2. Морева Ю.Л., Чернобережский Ю.М. Исследование ультрафильтрационного выделения сульфатного лигнина из его разбавленных водных растворов в присутствии $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ // ЖПХ. 2010. Т. 83., № 12. С. 1978-1981.
3. Смирнова А. И., Дягилева А. Б.. Механизм формирования органоминеральных структур на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов // Лесной журнал. 2011. №6. С. 112-117.
4. Пилипенко А.Т, Фалендыш Н.Ф., Пархоменко Е.П. Состояние алюминия (III) в водных растворах // Химия и технология воды, 1982. Т. 4. №2. С. 136-147.

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

*И.Н.Зоров^{1,2}, Е.В.Бушина¹, О.В.Проскурина², Д.О.Осипов¹, П.В. Волков¹,
А.В. Чекушина¹, А.М. Рожкова¹, А.П. Сеницын^{1,2}*

¹ Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва, 119071

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119899

Modern world faces a number of key challenges and opportunities. Among all there has to be a transition from a society based on the ever-increasing use of nonsusceptible fossil resources to a more sustainable one where renewable resources make a growing contribution to energy and material needs. As the price of oil and gas for power generation can be very volatile and, in the longer term, can only increase, biofuels will comprise an increasing percentage of the car fuels. Moreover, enzyme technology will also be used for the conversion of agricultural and forestry stocks into a wide variety of fine and bulk chemicals, bioplastics, biofuels, pharmaceuticals etc. At present, the use of renewable feedstock, such as agricultural byproducts are gaining importance as starting material for future biotech products. Agricultural and forestry materials, including (ligno)cellulose or starch are first converted into sugars, which are subsequently transformed into a wide range of products, including ethanol, via fermentation.

The cost-effective strategy of achieving the results contains the following steps:

- Identifying of competitive biomass feedstocks which are best suited for regional needs (availability and competitive price)
- Strain development for higher productivity, efficiency, and precise correspondence to the selected process
- The development and optimization of viable processes for the conversion of biomass materials into fermentable sugars, (e.g. physical, chemical pretreatment, enzymatic hydrolysis, or combination of them)
- Creating added value for the co- and byproducts of bioprocesses, to improve the economics

Fine tuning of this multiparametric biotechnological model requires precise, efficient, and robust analytical tools and methods. Moreover, the understanding of the inside processes gives a powerful tool on the way of achieving practical results.

Quick and sensitive analytical methods for sugars determination after enzymatic hydrolysis were developed using HPLC with pulse amperometric detection. The optimization of separation and detection parameters enables to perform quantitative assaying of mono- and oligosaccharides. Among all arabinose, xylose, xylobiose, xylotriose, glucose, cellobiose, and cellotriose were assayed in less than 20 minutes. The efficiency of hydrolysis process of various biomass feedstocks by novel high-productivity enzyme strains based on *Penicillium* and *Trichoderma* sp. were studied.

The key role of α -glucosidase and α -xylosidase was studied for the process of monosaccharides production from cellulosic materials. Moreover the process of cellobiose hydrolysis accompanied by transglycosilation was studied for purified α -glucosidases from

Aspergillus, *Penicillium*, *Trichoderma*, and *Chrisosporium* strains. Disacchaides formation with 1,3-□, 1,2-□, and 1,6-□ linkages as well as tri- and tetrasaccharides was shown.

Современное общество сталкивается с необходимостью решения ряда ключевых проблем. Одной из важнейших является переход от модели развития общества, основанного на все возрастающем использовании ископаемых источников энергии и сырья, к более устойчивой модели, где возобновляемые источники будут постепенно замещать возрастающие потребности. Колебания цен на нефть и газ, с перспективой к дальнейшему увеличению, обуславливают постепенное увеличение использования биотоплив для автомобилей. Кроме того, биоконверсия лесосечных и сельскохозяйственных отходов с использованием ферментативных технологий послужит основой для получения широкого круга химических веществ, биопластиков, фармпрепаратов и т.д. В настоящее время использование непищевого растительного сырья рассматривается как основа для получения биотехнологических продуктов. На первой стадии отходы с/х и лесопереработки, включая лигноцеллюлозу и/или крахмалсодержащие материалы, конвертируются в простые сахара, которые затем трансформируются микробиологическими методами в широкий круг веществ.

Стратегия создания эффективных технологий биоконверсии должна включать:

- выбор региональных источников биомассы с точки зрения цены/доступности/количества;
- создание высокопродуктивных и эффективных штаммов-продуцентов ключевых гидролитических ферментов;
- разработка и оптимизация эффективных способов биоконверсии растительных материалов в простые сахара, включая методы предварительной физико-химической обработки сырья и ферментативного гидролиза;
- создание продуктов/метаболитов микробиологического синтеза с высокой добавленной стоимостью для улучшения экономики всего процесса.

Тонкая настройка и оптимизация всех стадий процесса биоконверсии требует точных, воспроизводимых и экспрессных методов анализа. Более того, понимание тонкостей протекающих процессов дает мощный инструмент для достижения практических результатов.

Быстрые и чувствительные аналитические методы для определения сахаров после ферментативного гидролиза были разработаны с

использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии с амперометрическим детектированием. Оптимизация процессов разделения и детектирования позволяет проводить количественный анализ моно-и олигосахаридов в широком диапазоне концентраций. Количественные данные о концентрациях арабинозы, ксилозы, ксилобиозы, ксилотриозы, глюкозы, целлобиозы и/или целлоолигосахаридов могут быть получены менее чем за 20 минут. Была изучена эффективность процесса гидролиза различного видов биомассы под действием высокоэффективных ферментов из новых штаммов-продуцентов на основе *Penicillium* и *Trichoderma*. Были изучены α -глюкозидазы и α -ксилозадазы, играющие ключевую роль в процессе глубокого осахаривания лигноцеллюлозных материалов. Было показано, что процессы гидролиза целлобиозы под действием очищенных α -глюкозидаз из штаммов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma* и *Chrisosporium* сопровождаются, при определенных условиях, трансгликозилированием с образованием ди- три- и тетрасахаридов с 1,3- α , 1,2- α и 1,6- α связями.

МОРФОЛОГИЯ ДРЕВЕСНОЙ МАТРИЦЫ МОЖЖЕВЕЛЬНИКА

К.Г. Боголицын^{1,2}, И.Н. Зубов¹, М.А. Гусакова¹, Д.Г. Чухчин², М.В. Сурсо¹,
С.С. Хвиюзов¹, А.А. Красикова¹

¹Институт экологических проблем Севера УрО РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 (Россия), e-mail: zubov.ivan@bk.ru

²Северный (Арктический) федеральный университет имени Ломоносова, наб. Северной Двины 17, Архангельск, 163000 (Россия)

Investigations of ultramicroscopic composition and supermolecular structure of wood matrix by electronic and atomic strength microscopy (ASM) methods were carried out. New dates about composition features and cell wall structure of Juniper wood were obtained.

Можжевельник – это хвойная порода семейства Кипарисовых (*Cupressaceae*) порядка Сосновых (*Pinales*). И проведенные микроскопические исследования подтверждают принадлежность можжевельника к отделу голосеменных (рисунок 1 а-б).

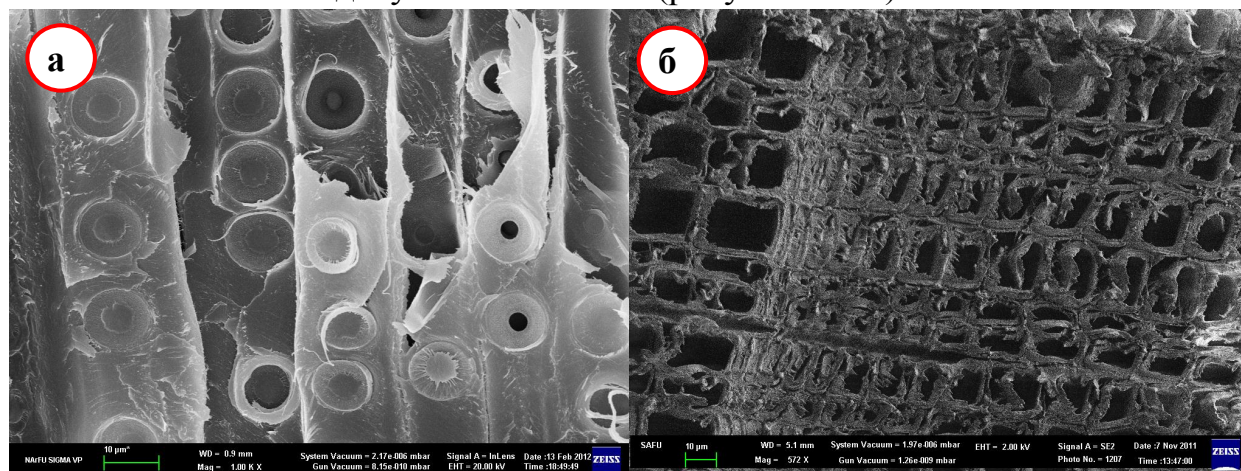


Рисунок 1: а - Радиальный скол образца древесины можжевельника; б - поперечный срез образца древесины можжевельника. Снимки разрешением: 100×(а), 500×(б) получены на SEM Sigma VP ZEISS

Основу древесины можжевельника составляют трахеиды, уложенные в плотные вертикальные "пачки", заключенные между горизонтальных (радиальных) сердцевинных лучей. Длина трахеид значительно превышает толщину и колеблется как в масштабах отдельно взятого годичного кольца так и дерева в целом от нескольких сотен до полутора тысяч мкм, диаметр 15-25 мкм для весенней и менее 10 мкм для осенней древесины (Рисунок 2).

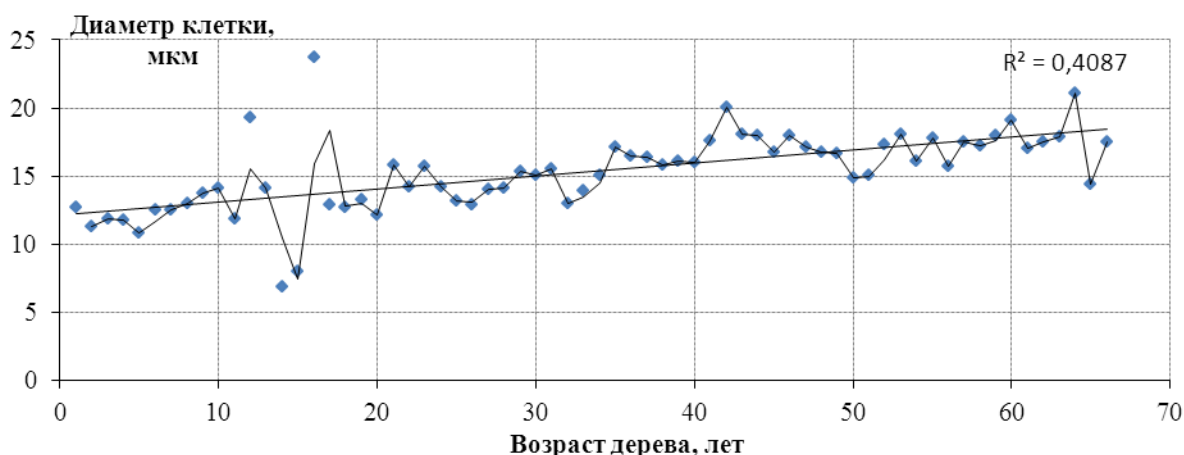


Рисунок 2 – Изменение среднего значения диаметра клетки в годичном слое древесины можжевельника в процессе роста.

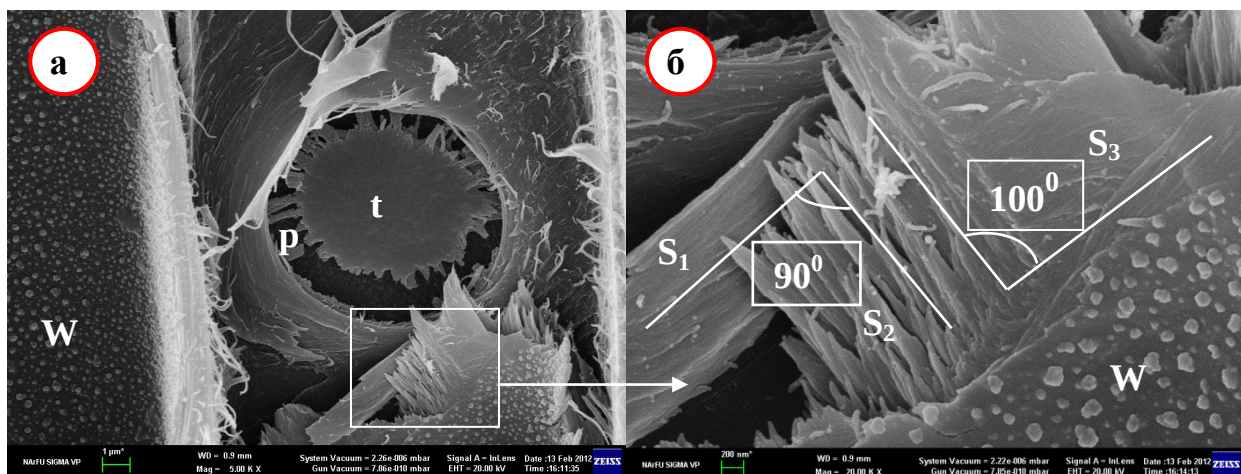
Тенденция увеличения количества клеток и их диаметра в годичном кольце с возрастом, вполне логична и может быть объяснена ростом энергетических и элементных потоков в древесине связанных в свою очередь с развитием корневой системы и кроны.

Весенние трахеиды можжевельника так же как у других хвойных содержат значительно большее количество пор и люмен большего диаметра. Эти особенности делают их основным проводящим элементом древесины можжевельника - аналогом сосудов.

Плотная упаковка и малый диаметр трахеид обуславливают высокую плотность древесины можжевельника (примерно 630 кг/м^3), что в 1,5 раза превышает плотность кедра.

Горизонтальные сердцевинные лучи представляют собой отложения паренхимных клеток (от 2 до 7 по высоте и 1-3 по толщине), содержащих спаренные поры и проходят, как правило, радиально по всей толщине ствола. Между тем отличительной особенностью древесины можжевельника является отсутствие смоляных ходов, характерных для большинства хвойных.

Еще одной особенностью можжевельника является то, что наряду с первичной Р и вторичной S оболочками клеточная стенка древесины можжевельника содержит третичную оболочку (бородавчатый слой) (рисунок 3 а-б) выстилающий внутренние полости клеток, а также поверхности пор. На снимках хорошо просматривается расположение слоев клеточной стенки древесины можжевельника и ориентация в них целлюлозных микрофибрилл.



S_1 , S_2 , S_3 , – слои вторичной клеточной стенки; W – бородавчатый слой; M – межклеточное вещество; p – наружная поверхность поры; t – торус.

Рисунок 3 – разрыв клеточной стенки древесины можжевельника. Снимки разрешением: 5000×(а), 20000×(б), получены на SEM Sigma VP ZEISS.

Так, наиболее объемный средний слой вторичной клеточной оболочки S_2 состоящий в основном из целлюлозы (до 70%) обеспечивает необходимую жесткость и прочность клеточной стенке трахеид и дереву в целом. Однако однонаправленность микрофибрилл и малый угол наклона относительно оси клетки (около 20 градусов) делает его наиболее хрупким и неустойчивым к продольно направленным (растяжение сжатие) механическим воздействиям (рисунок 4) [2]. Более тонкие слои S_1 и S_3 окружают S_2 с наружной и внутренней сторон клеточной стенки соответственно. И если микрофибриллы целлюлозы слоя S_1 преимущественно однонаправлены, то слой S_3 содержит перекрещивающиеся по направлению целлюлозные пластины – ламели, количество которых невелико.

В ходе эксперимента, на охлажденный в жидком азоте до температуры 77 К образец древесины можжевельника было оказано механическое воздействие (растяжение) вдоль оси волокна, что привело к разрушению самого толстого слоя S_2 и образованию спиральной структуры (рисунок 4 а).

Образование такой структуры свидетельствует о преимущественной однонаправленности микрофибрилл S_1 , и угле наклона около 30 градусов, причем одинаковое направление имеют спирали всех клеток.

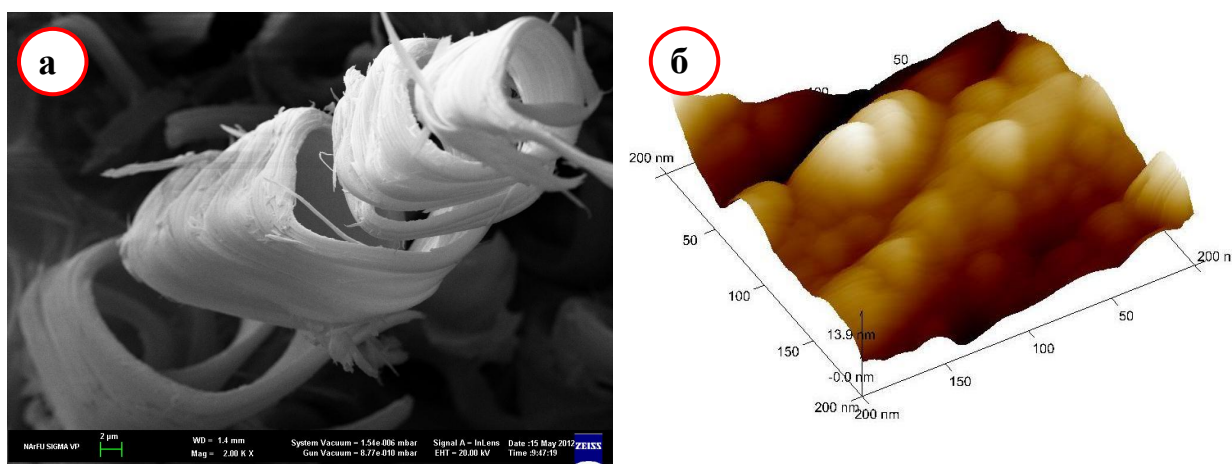


Рисунок 4: а – Спиральная структура клеточной стенки трахеиды с разрушенным слоем S2, снимок разрешением 2000× получен на SEM Sigma VP ZEISS. б – Поверхность слоя S1 на радиальном сколе образца древесины можжевельника, снимок сделан на АСМ Multimod 8 Bruker

Различное строение слоев клеточной стенки вероятнее всего связано с различными механизмами образования и компоновки в них целлюлозных микрофибрилл. Для микрофибрилл целлюлозы характерен достаточно широкий диапазон размеров. Так, например, их диаметр может колебаться от 5 до 350 нм.

Обнаруженный нами лигнин (рисунок 4б) представляет собой не сплошную матрицу между фибриллами целлюлозы, а откладывается в виде частиц шарообразной формы диаметром от 2 до 60 нм.

Исследования выполнены при финансовой поддержке междисциплинарного проекта УрО РАН (№ 12-М-45-2012) и проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН (№ 13-5-НП-303) на оборудовании ЦКП КТ РФ-Арктика, (ИЭПС, ИФПА УрО РАН и ЦКП НО «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. и др. Физическая химия лигнина: Монография. / под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. М.: Академкнига, 2010. 492с.
2. Боголицын К.Г., Чухчин Д.Г., Зубов И.Н., Гусакова М.А. Ультрамикростроение и надмолекулярная структура древесной матрицы // Химия растительного сырья. 2012. №3. С. 37-44.

ПОТЕНЦИАЛЫ ПОЛУВОЛНЫ ОКИСЛЕНИЯ ГВАЯКОЛА В СИСТЕМЕ ВОДА-МЕТАНОЛ

Н.Л. Иванченко, А.Н. Шкаев, К.Г. Боголицын

Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В.Ломоносова

The values of the half-wave oxidation potentials in different solvents and their mixtures can be used to compare the oxidative capacity of the various systems. Method of anodic stripping voltammetry using a rotating disk platinum electrode measured half-wave potentials of oxidation of guaiacol in a water-methanol. Shows the effect of changing the solvent on the half-wave potential in the whole range of the mixed solvent. A comparative analysis of the data obtained earlier for guaiacol in the water-ethanol.

Величина потенциала полуволны окисления $E_{1/2}$ определяется только свойствами фенольного соединения и среды, поэтому может служить критерием реакционной способности модельных соединений структурного звена лигнина. Наиболее широко распространенными растворителями в вольтамперометрии являются спирты и их смеси с водой благодаря хорошей растворимости в них многих органических веществ. Кроме того, спирты удовлетворяют вольтамперометрическим условиям измерения: устойчивость во времени; трудность окисления или восстановления на рабочем электроде и отсутствие взаимодействия материала электрода с растворителем, растворимость проводящих солей в безводном растворителе, обеспечение достаточной величины диффузионного тока.

Целью работы явилось изучение электрохимического поведения гваякола в водно-метанольной среде в диапазоне состава смешанного растворителя от 0 %об. до 90 %об. Методом анодной вольтамперометрии с использованием вращающегося дискового платинового электрода измерены $E_{1/2}$ гваякола (0,001 моль/л) в среде вода-метанол на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА» на фоне хлорида тетраметиламмония (0,1 моль/л) в кислой среде (pH=2). При измерении использовали следующие электроды: вспомогательный электрод - углесталовый электрод, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод (202 мВ). Скорость вращения рабочего платинового электрода – 1225 об/мин, скорость развертки потенциала – 100 мВ/с. Потенциалы полуволны окисления измерены после установления равновесия в системе.

Зависимость изменения $E_{1/2}$ гваякола на платиновом электроде в среде вода-метанол представлена на рисунке 1. Так как вольтамперометрические методы предполагают использование фонового электролита достаточной концентрации для устранения омического падения напряжения при прохождении тока через электролизер, то полученные величины потенциалов являются формальными, а не стандартными, так как относятся к ионной силе 0,1 моль/л. Таким образом величина $E_{1/2}$ относительно электрода сравнения кроме стандартного потенциала, включает в себя логарифм соотношения коэффициентов активности анионов окисленной и восстановленной форм.

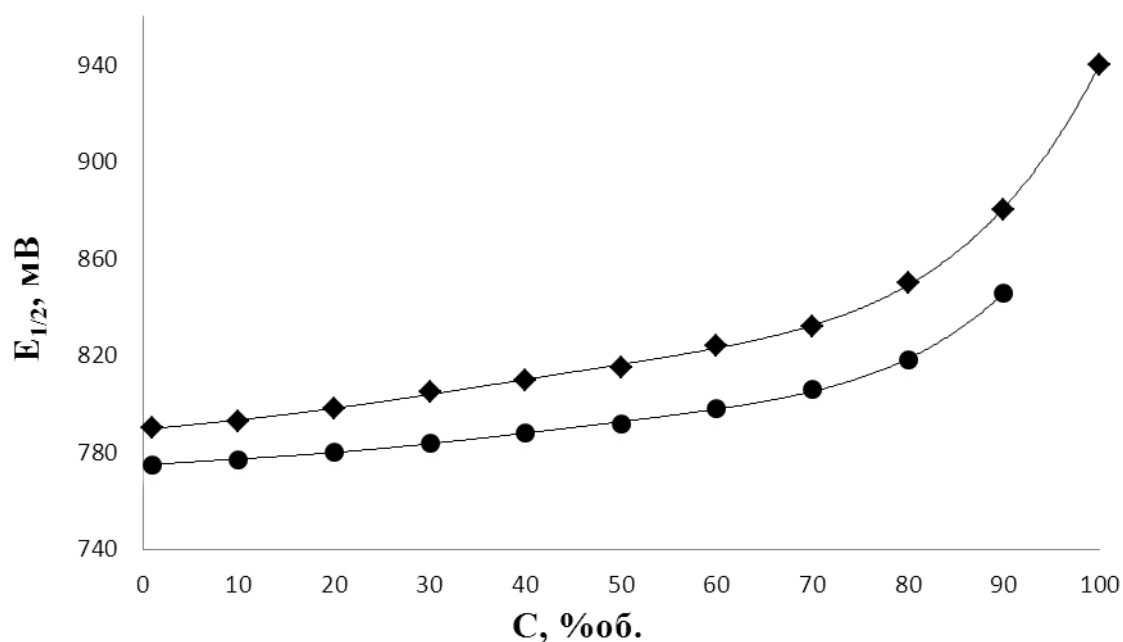


Рисунок 1. $E_{1/2}$ гваякола на платиновом электроде в водно-метанольной (♦) и водно-этанольной (●) среде относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения

Как видно из приведенной зависимости, с увеличением доли метанола возрастает потенциал полуволны гваякола. Аналогичная зависимость была получена ранее для гваякола в среде вода-этанол (рис 1) [1]. Концентрация метилового спирта в смешанном растворителе сильно влияет на $E_{1/2}$ гваякола на платиновом электроде и на реакционную способность. Данный характер изменения $E_{1/2}$ связан с влиянием растворителя на процессы окисления на электроде и с наличием величины диффузионного потенциала, возникающего на границе раздела фаз вода – смешанный растворитель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Боголицын, К.Г. Исследование влияния состава растворителя на окисление ванилина и гваякола на платиновом электроде [Текст] / К.Г.

Боголицын, Н.Л. Иванченко, Е.Ф. Потапова, А.Н. Шкаев // Химия растительного сырья, 2006. – №1(36). – С.11-14. – ISSN 1029-5151

СИНТЕЗ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА.

А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова.

The possibility of triacetate cellulose obtaining by direct acetylation of cellulose in supercritical carbon dioxide (SC CO₂). The necessity of the catalysts for cellulose acetate with a degree of substitution of more than 2 was established. Parameters of the synthesis process in SC CO₂ medium are those of the classical process.

Совершенствование существующих и разработка новых технологических процессов переработки возобновляемого природного сырья (целлюлозы) возможно только при обязательном учёте экологических проблем. Наиболее эффективным решением является разработка новых способов получения модифицированных волокон, исключая применение или образование в ходе технологического процесса токсичных веществ, что согласуется с принципами «зелёной» химии.

Промышленное производство сложных эфиров на основе целлюлозы в настоящее время получило широкое развитие. Обширная сырьевая база и ряд специфических свойств этих волокон обуславливают целесообразность не только их производства по традиционным схемам, но и разработку новых способов синтеза ацетатов целлюлозы.

Современное производство сложных эфиров целлюлозы (ацетатное, триацетатное волокно, ацетобутираты) не лишено существенных как экологических, так и технологических недостатков.

Актуальным аспектом является применение вместо традиционной реакционной среды в процессах ацилирования целлюлозы (бензол, уксусная кислота) сверхкритических сред, что позволяет не только регулировать скорость процесса, но и в некоторой степени изменять механизмы протекающих процессов. Использование сверхкритического углекислого газа выгодно отличается экологической безопасностью и простотой регенерации. В настоящее время существует ряд проектов и уже действующих промышленных установок с использованием сверхкритических сред в качестве растворителей.

Наиболее перспективным является использование сочетания преимуществ традиционных решений (использование «классических» реагентов) и сверхкритических флюидных технологий.

В связи с выше сказанным, целью работы явилось изучение возможности получения триацетата целлюлозы ацелированием целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода.

Объектом исследования являлась сульфитная вискозная целлюлоза, выработанная для химической переработки на вискозу Котласского ЦБК. Расход уксусного ангидрида был принят 300% от а.с.ц.

В качестве ацелирующего агента был выбран уксусный ангидрид. В ходе экспериментальной проверки возможности ацелирования, было обнаружено образование исключительно диацетата целлюлозы во всём диапазоне температур и давлений (60 – 80 °С и 100 – 350 атм).

С целью увеличения степени замещения при проведении реакции ацелирования, авторы опробовали в качестве катализаторов сильные минеральные кислоты. Серная кислота неизменно вызывала гидролиз и обугливание целлюлозного материала, даже при её расходе не более 0,05% от а.с.ц. Азотная и соляная кислота вызывали гидролитическое разложение целлюлозы.

Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве катализаторов карбонатов щелочных металлов. Так, в условиях проведения синтеза при температуре 80 °С и давлении 300 атм, выход триацетата целлюлозы составил 260 % от а.с.ц. при содержании связанной уксусной кислоты в триацетате 62%. Полученные результаты соответствуют показателям классического синтеза триацетата целлюлозы в среде ледяной уксусной кислоты.

ОЦЕНКА ДЕСТРУКЦИИ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ ВОЛОКОН ХВОЙНОЙ СУЛЬФАТНОЙ НЕБЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ И МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Я.В. Казаков, Т.Н. Манахова, А.В. Малков

Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В.Ломоносова

Evaluation of cell wall destruction of softwood kraft fibers under chemical and mechanical exposure. Yakov Kazakov, Tatiana Manakhova, Aleksey Malkov Northern (Arctic) Federal University named after M.V.Lomonosov

The dynamics of changes in the cell wall of softwood kraft fibers is investigated with decreasing in lignin content and increasing the degree of beating. The degree of crystallinity of the samples are defined. With application of scanning electronic microscopy data about state of fibers surface after rupture of the samples under shear stresses are obtained.

Одной из центральных задач физики и химии растительных полимеров является установление связи между строением и физико-химическими и механическими характеристиками материалов.

В результате прохождения полного технологического цикла изготовления целлюлозы и бумаги, в волокнах происходят обратимые и необратимые изменения, затрагивающие их надмолекулярную структуру. Для технической целлюлозы характерна структурная неоднородность, обусловленная наличием кристаллических и аморфных областей [1-4], и их соотношение является одним из базовых факторов, определяющих степень деструкции клеточной стенки волокон в процессе получения целлюлозы из древесины (делигнификации) и изменение состояния поверхности волокна и сплошности клеточной стенки в процессах производства бумаги.

Результатом изменений структуры стенки волокна, вызванных совместным влиянием химического и механического воздействия, является снижение прочностного потенциала волокон и изменения в деформационном поведении целлюлозного материала.

В работе представлены результаты оценки изменения характеристик клеточной стенки волокна методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии для промышленных образцов хвойной крафт-целлюлозы с различным содержанием лигнина. Число Каппа образцов варьировалось от 13 до 65.

Для оценки степени кристалличности образцы в виде отливок целлюлозы массой 75 г/м² были проанализированы на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 S*. Образец закреплялся на неотражающем держателе в один слой, дифрактограмму записывали с вращением (30 об./мин). Результаты свидетельствуют, что все образцы аналогичны по структуре и представляют собой целлюлозу I β с углами рассеяния 2 θ – 14,6, 16,2, 22,6° [2,3], что иллюстрируется максимумами на дифрактограмме, рис.1. И степень делигнификации, рис.1,*а*, и степень помола, рис.1,*б*, изменяют интенсивность и высоту пиков на дифрактограмме, что свидетельствует об изменении степени кристалличности, которая была рассчитана с помощью программного обеспечения дифрактометра, табл.1.

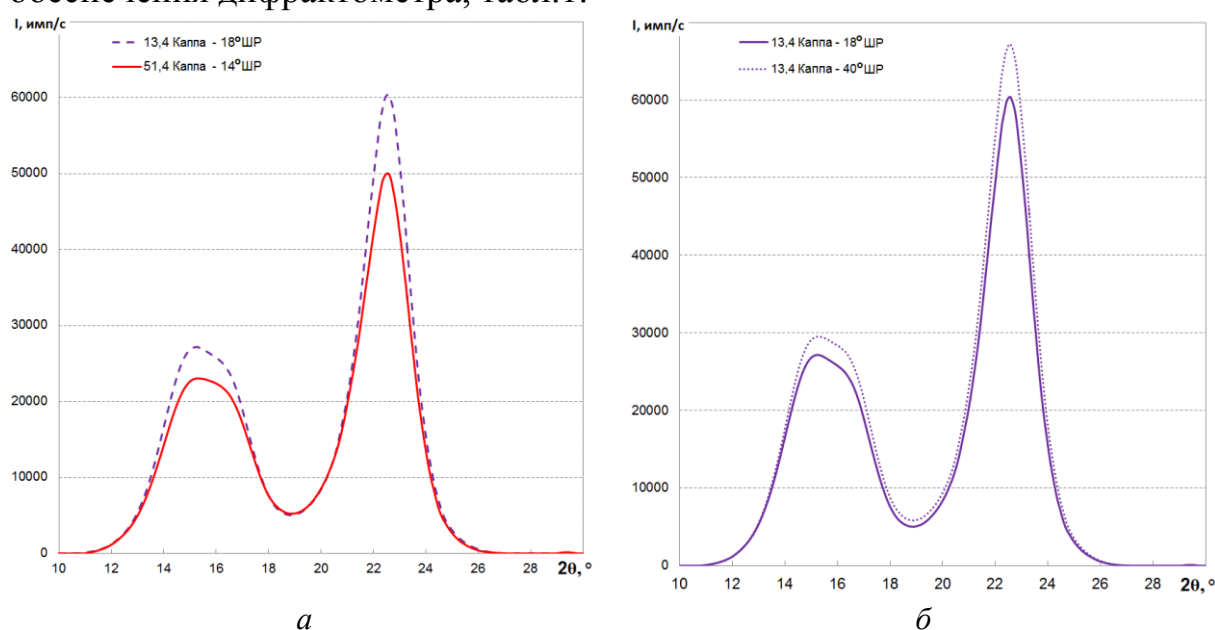


Рис.1. Фрагменты дифрактограмм образцов сульфатной хвойной небелёной целлюлозы: *а* – неразмолотые со степенью делигнификации 13,4 и 51,4 ед.Каппа; *б* – со степенью делигнификации 13,4 ед.Каппа и степенью помола 18 и 40 °ШП

Таблица 1. Степень кристалличности, %, образцов сульфатной хвойной небелёной целлюлозы

Степень делигнификации, единицы Каппа	Содержание лигнина, %	Степень помола, °ШП	
		15-18	40
13,4	2,0	63,32±1,86	64,21±1,88
25,9	3,9	63,24±1,86	63,36±1,86
35,2	5,3	61,89±1,82	61,99±1,82
51,4	7,7	61,34±1,81	61,42±1,81
65,1	9,8	61,37±1,81	61,50±1,81

Некоторое увеличение (на 2 %) степени кристалличности в процессе делигнификации связано с извлечением аморфных лигноуглеводных компонентов. Увеличение измеряемой величины степени кристалличности

для размолотых и высушенных образцов связывается с увеличением сил капиллярной контракции [2], которая стягивает молекулярные цепи, приводя их к расположению близкому к параллельному. При этом повышенное содержание лигнина в образце препятствует этому процессу, и разница степени кристалличности неразмолотых и размолотых образцов минимальна.

На механические свойства и деформационное поведение образцов хвойной целлюлозы определяющее влияние оказывает состояние поверхности волокон. Количественно его можно охарактеризовать через величину межволоконных сил связи, которые увеличиваются в процессе удаления лигнина и, в большей степени, при механическом воздействии – размоле. Качественная информация о состоянии поверхности была получена с помощью электронной микроскопии*, рис.2.

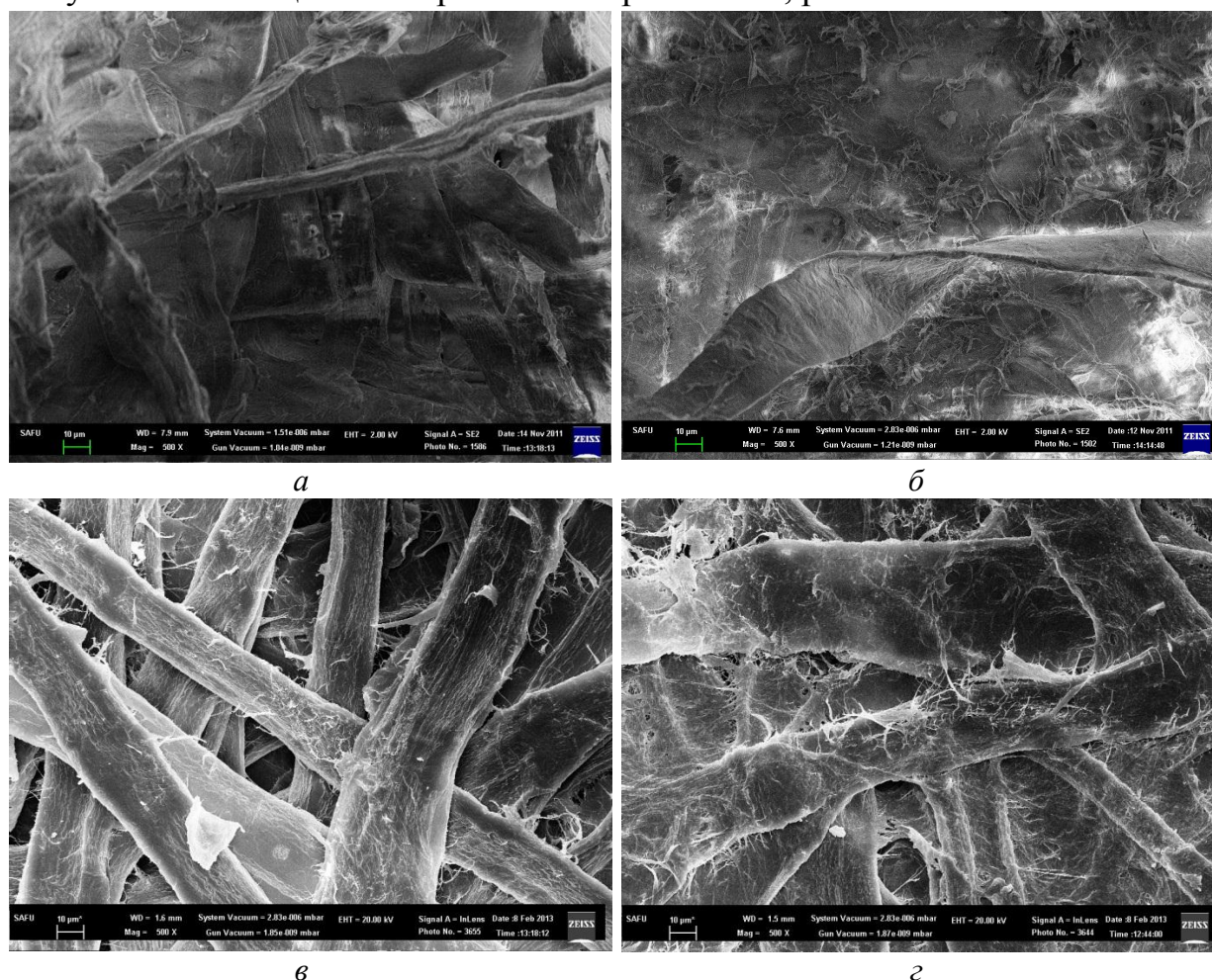


Рис.2. Микрофотографии поверхности двухслойных образцов сульфатной небеленой целлюлозы после разделения под воздействием сдвиговой нагрузки (получены на электронном микроскопе Zeiss SIGMA VP): *a* – число Каппа 51,4, степень помола 15°ШР; *б* – число Каппа 51,4, степень помола 40°ШР; *в* – число Каппа 13,4, степень помола 18°ШР; *г* – число Каппа 13,4, степень помола 40°ШР

На рис.2. представлены микрофотографии поверхности после разделения двухслойных образцов целлюлозы под воздействием сдвиговой нагрузки при определении величины межволоконных сил связи, которые складываются главным образом из сил механического трения и водородных связей.

В результате разделения образцов, соединенных межволоконными силами связи, у слаборазмолотых целлюлоз происходит выдергивание концов волокон из структуры (рис.2, а,в), что указывает на значительную роль механических сил сцепления, которая возрастает при увеличении содержания лигнина.

У образцов после размолота до 40 °ШР (рис.2, б,г), поверхность становится более консолидированной, чем после легкого размолота, и количество волокон, вытаскиваемых из структуры значительно меньше. Процессы фибриллирования поверхности волокон приводят к преобладанию водородных связей, поскольку сомкнутая и равномерная поверхность слоев двухслойной отливки не позволяет волокнам из второго слоя зацепляться за неровности первого слоя. Визуально это выражается в виде «пленочного» эффекта, когда поверхность размолотого волокна «обмазана» слоем из микрофибрилл, которые частично выдергиваются при разделении двуслойных образцов.

Таким образом, в результате проведенного эксперимента получены данные, позволяющие установить связь между состоянием структуры клеточной стенки и бумагообразующими свойствами сульфатной хвойной небеленой целлюлозы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аликин, В.П. Физико-механические свойства природных целлюлозных волокон. – М.: Лесн. пром-сть, 1969. – 140 с.
2. Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии / И.И. Бейнарт, Н.А. Ведерников, В.С. Громов, Г.Ф. Закис, и др. – Рига: Зинатне, 1972. – 501 с.
3. Химия древесины / пер. с финского Р.В. Заводова; под ред. М.А. Иванова – М.: Лесн. Пром-сть, 1982. – 400 с.
4. Алешина О.Г. Авакова О.Г., Боголицын К.Г., Мелех Н.В., Фофанов А.Д. Рентгенографические исследования микроцеллюлозы и водорослевой клетчатки / Новые достижения в химии и химической

технологии растительного сырья: материалы II Всероссийской конференции. Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та. – 2005. – Книга I – С. 65-69.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНДЕНЦИЙ К НАКОПЛЕНИЮ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ БУРЫМИ ВОДОРΟΣЛЯМИ АРКТИЧЕСКИ МОРЕЙ

К.Г. Боголицын^{1,2}, П.А.Каплицин¹

¹ Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова
Архангельск, ул. Набережная Северной Двины 17, 163002 E-mail:
tph@agtu.ru

² Институт экологических проблем Севера УрО РАН Архангельск,
наб. Северной Двины, д. 23, 163002, e-mail: dirnauka@iepn.ru

Abstract

The main purpose of this works is the analysis and identification of tendencies to accumulation of various biological active substances in four species of brown algae (*Laminaria saccharina* (L.) Lamour, *Laminaria digitata* (Huds.) Lamour, *Fucus vesiculosus* (L), *Ascophyllum nodosum* (L) LeJolis) from the Barents and White seas depending on a geographical place of growth and taxonomical accessory.

Keywords: brown algae, complex chemical composition, pigments, carbohydrates, amino acids.

Бурые водоросли (БВ) являются уникальным по составу сырьем для получения целого ряда разнообразных веществ, обладающих широким спектром потребительских свойств. БВ используются во всем мире как сырье для производства биологически активных веществ (БАВ): маннит, различные соли альгиновой кислоты. Кроме того, некоторые предприятия, специализирующиеся на переработке водорослей, производят биологически активные добавки (БАД), содержащие комплекс БАВ БВ [1]. Именно поэтому сейчас уделяется все больше внимания исследованию состава и свойств веществ, содержащихся в морских водорослях.

К основным органическим веществам, проявляющим биологическую активность, входящим в состав бурых водорослей относятся моно- и полисахариды, белки и свободные аминокислоты (САК), липофильные вещества.

Структурные и запасные сахара. Альгиновые кислоты и альгинаты широко применяются в пищевой промышленности, биотехнологии и медицине. Их используют в производстве безжирных смазывающих желеобразных веществ, как связующее вещество при приготовлении таблеток, как стабилизаторы и эмульгаторы, как лекарственное средство

при лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта, для лечения ран и ожогов [2]. Соли альгиновых кислот обладают радиопротекторным действием [3], а так же снижают уровень холестерина. Маннит находит разнообразное техническое и медицинское применение. Он используется в производстве таблеток, как антисептический порошок для присыпки ран, как заменитель сахара при диабете [4, 5]. Ламиран и фукоиданы пока не нашли широкого практического применения. Из этих полисахаридов наибольший интерес представляют фукоиданы, которые проявляют многочисленные биологические эффекты, связанные с их способностью модифицировать свойства клеточной поверхности.

Белки и САК. Белки состоят из различных аминокислот и их пищевая и фармацевтическая ценность определяется их аминокислотным составом [6, 7]. Белки бурых водорослей содержат все незаменимые для человека аминокислоты, за исключением триптофана. Биологическая роль незаменимых аминокислот связана с регуляцией осмотического давления, участием в формировании тканей сетчатки глаза и нервных тканей, поддержании иммунитета, уровня кальция в организме и связывании желчной кислоты и т.д. [8]. Некоторые белки обладают антиоксидантными свойствами, связанными с содержанием в них таких аминокислот как пролин, гистидин, тирозин и триптофан [9]. Белки бурых водорослей могут быть интересным источником ингредиентов для функциональной косметики и фармацевтических препаратов.

Липофильные вещества. Биологическая активность липофильных веществ (хлорофилл, каротиноиды, жирные кислоты), содержащихся в бурых водорослях показана в большом количестве исследований. Они обладают противомикробной [10], противоопухолевой [11, 12], противовоспалительной [13] активностью. Употребление пищевых добавок, в состав которых входят полиненасыщенные жирные кислоты, доля которых в липидах бурых водорослей может достигать 50%, обеспечивает снижение риска сердечно-сосудистых и воспалительных заболеваний. Фукоксантин и каротиноиды проявляют антиоксидантную активность [14, 15] и противовоспалительное действие [16], каротиноиды, также являются провитаминами витамина А. Хлорофилл - один из наиболее ценных компонентов водорослей. Препараты на основе хлорофилла проявляют антимикробную и противовоспалительную [17] активность, а так же способность стимулировать гемопоэз и заживление ран и язв.

Целью работы является анализ и выявление тенденций к накоплению различных БАВ БВ в зависимости от географического места произрастания и таксономической принадлежности.

Объектом исследования являлись 25 образцов бурых водорослей (*Laminaria saccharina* (L.) Lamour, *Laminaria digitata* (Huds.) Lamour, *Fucus vesiculosus* (L), *Ascophyllum nodosum* (L) LeJolis), отобранных на 3 точках Белого моря и 5 точках Баренцева моря, в ходе комплексной научно-исследовательской экспедиции "Арктический Плавучий университет 2012".

Аминокислотный состав определялся на аминокислотном анализаторе Biochrome 30+ по нингидриновой реакции при 570 и 440 нм, после полного кислотного гидролиза образца в 6М соляной кислоте. Содержание общего азота определялось на элементном анализаторе MultiEA – 5000.

Таблица 1 - содержание аминокислот в образцах бурых водорослей

Вид	Суммарное содержание аминокислот, абс%							
	Баренцево море					Белое море		
	Зал. Русская гавань	Оранские острова	О. Скотт-Келти	Мыс Желания	П-ов. Канин Нос	О. Сосновец	О.Б.Соловецкий	О. Русский Кузов
<i>Laminaria sac.</i>	6,2	8,7	6,3	5,7	3,9	9,0	3,8	8,7
<i>Laminaria dig.</i>	8,8	8,2	6,6	8,4	6,9	6,7	5,6	9,6
<i>Fucus ves.</i>	10,1	9,1	-	7,1	-	8,4	3,9	7,2
<i>Ascophyllum n.</i>	-	-	-	-	-	6,3	6,4	4,9

В образцах бурых водорослей были обнаружены 20 аминокислот, в том числе 9 из 10 незаменимых. При этом доля незаменимых аминокислот (НА), составляла в среднем 39,9% от общего содержания аминокислот для ламинариевых водорослей и 37,1% для фукусовых. В исследованных образцах соотношение основных аминокислот примерно одинаково, отличается лишь их суммарное содержание. Обнаружено аномально низкое содержание аминокислот в образцах с о. Б.Соловецкий, являющегося основной базой заготовки бурых водорослей в Белом море.

Коэффициент пересчета общего азота в белок 5,6 для *Laminaria saccharina*, *L. digitata*, *Fucus vesiculosus* и 4,4 для *Ascophyllum nodosum*.

Определение содержания хлорофилла и каротиноидов проводилось в ацетоновых экстрактах, спектрофотометрическим методом, на приборе Specord 200, при длине волны 665 и 440нм, соответственно, содержание каротиноидов проводилось в омыленных экстрактах. Содержание хлорофилла в исследованных образцах варьировалось от 0,2% до 1,1%. Для большей части точек наибольшее содержание хлорофилла в водорослях наблюдалось у *F.vesiculosus* и *L.digitata*, немногим меньше у *A.nodosum* и наименьшее у *L.saccharina*. Тенденция к увеличению

содержания хлорофилла в водорослях при движении с севера на юг слабо просматривается. Содержание каротиноидов колеблется от 0,005 до 0,025%. Здесь мы видим более выраженную тенденцию к увеличению содержания пигмента при движении с севера на юг. Наибольшее содержание каротиноидов наблюдается у образцов *L. digitata*, несколько меньше у *F. vesiculosus*. Наиболее перспективным видом, из исследованных, для получения препаратов хлорофилла и каротиноидов является *L. digitata*. Хочется отметить, что в дальнейшей работе помимо суммы каротиноидов планируется количественное определение индивидуальных каротиноидов хроматографическим методом.

Анализ содержания альгиновой кислоты проводился по методике [18]. Для количественного анализа нейтральных моносахаридов и маннита в биомассе планируется использование метода ВЭЖХ с предварительным гидролизом по методике [19]. По выходу глюкозы после гидролиза можно судить о содержании ламинарана в водоросли, а по выходу фукозы - о содержании сульфатированного полисахарида фукоидана, доля фукозы в котором 50% [20].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е.А. Муравьева. Комплексная технология получения экстрактивных БАВ из бурых водорослей Белого моря // Рыбпром. 2010. №3. С. 54-57.
2. Lewis G., Stanly N., Guist g. Commercial production and applications of algal hydrocolloids. University of Washington, Seattle, 1988, 248 p.
3. Hoppe H.A., Levring T., Tanaka Y. Marine algae in pharmaceutical science. Berlin – New York. 1979, 351p.
4. Гурин И.С., Ажгихин И.С. Биологически активные вещества гидробионтов – источник новых лекарств и препаратов. М.: Наука, 1981, 186с.
5. Freile-Pelegrin Y., Morales L.J. Antibacterial activity in Marine Algae from the Coast of Yucatan, Mexico // Bot. Marina. 2004. V. 47. P. 140-146.
6. FAO/WHO/UNU. 1985. Energy and protein requirements, Report of a joint FAO/WHO/UNU Expert Consultation, World Health Organization (WHO) Technical Report Series, WHO, Geneva, Switzerland.
7. Becker, E. W. (2007). Micro algae as a source of protein. Biotechnology Advances, 25, 207–210.

8. Shao, A., & Hathcock, J. N. (2008). Risk assessment for the amino acids taurine, L-glutamine and L-arginine. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 50, 376–399.
9. Pihlanto, A. (2006) Antioxidative peptides derived from milk proteins. *International Dairy Journal*, 16, 1306–1314.
10. Freile-Pelegrin Y., Morales L.J. Antibacterial activity in Marine Algae from the Coast of Yucatan, Mexico // *Bot. Marina*. 2004. V. 47. P. 140-146.
11. Quasneya M.E., Cartera L.C., Oxford C., Warkinsa S.M., Gershwinc M.E., Germana J.B. Inhibition of proliferation and introduction of apoptosis in SNU-1 human gastric cancer cells by the plant sulfolipid // *J.Nutr. Biochem*. 2001. V. 12. P. 310-315.
12. ChajesV., BounouxP., Omega-6/Omega-3 polyunsaturated fatty acid ratio and cancer // *W. Rev. Nutr. Diet*. 2003. V. 92. P. 133-151.
13. Khan M.N.A., Cho J.-Y., Lee M.-C. and other. Isolation of two anti-inflammatory and one pro-inflammatory polyunsaturated fatty acids from the brown seaweed *Undaria pinnatifida* // *J. Agric. Food. Chem*. 2007. V.55. P. 6984-6988.
14. Nomura T., Kikuch M., Kubobera A., Kawakami Y. Proton-donative anti oxidant activity of fucoxanthin with 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazin (DPPH). *Biochem. Mol. Biol. Int*. 1997. V. 42. P. 361-370.
15. Jan X.J., Chuda Y., Suzuki M., Nagata T. Fucoxanthin as the major antioxidant in *Hizikia fusiformis*, a common edible seaweed // *Biosci. Biotechnol. Biochem*. 1999/ V/ 63/ N/ P/ 605-607.
16. Shiratori K., Ohgami K., Ilieva I., Jin X.-H., Koyama Y., Miyashita K., Yoshida K., Kase S., Ohno S., Effects of fucoxanthin on lipopolysaccharide-induced inflammation in vitro and in vivo // *Exp. Eye Res*. 2005. V. 81. P. 422-428.
17. El-Nakeeb M.A., Jousef R.T. Antimicrobial activity of sodium copper chlorophyllin // *Pharmazie*. 1974. V. 29. P. 48-50.
18. ГОСТ 26185-84 Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа. Дата издания 19.07.2010 переиздание. 34с.
19. A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, and D. Crocker Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP) Issue Date: April 2008.
20. Larsen B. // *Handbook of phycological methods. Phycological and biochemical methods* / Eds J.A. Hellebust, J.S.Craigie. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1978. P.151-156.

АНАЛИЗ ИК-СПЕКТРОВ МЕДИЦИНСКИХ ЛИГНИНОВ

А.П.Карманов¹, О.Ю.Деркачева², Л.С.Кочева³

¹Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, г. С-Петербург, Россия

³Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

The work is devoted to analysis of FTIR-spectra of the medical lignins. The correlations between cellulose and lignin absorbance bands and chemical data are discussed.

В настоящей работе представлены результаты исследования методом ИК-Фурье спектроскопии медицинских лигнинов – полифанов (ООО«Медсорб»), получаемых на основе отходов гидролизного производства (г. Киров). Установлено, что содержание целлюлозы (по Кюршнеру) в этих образцах составляет 11,6-16 %, содержание лигнина (по Комарову) – 75,7-89,7 %, сорбционная способность в отношении метиленовой сини находится в пределах 40-131 мг/г.

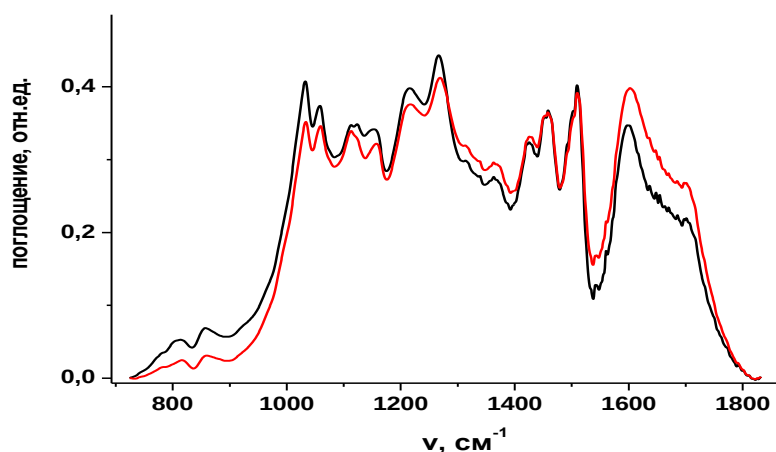


Рис. 1. ИК-спектры двух полифанов в области 740-1840 см⁻¹

Молекулярные спектры препаратов были измерены в средней ИК-области 400-4000 см⁻¹ на спектрометре фирмы “Брукер” с использованием микроскопа. На рис. 1 показаны спектры медицинских лигнинов в области частот 740-1840 см⁻¹. Для анализа и сравнения спектральных данных проводилась коррекция базовой линии с последующей нормированием на одинаковую интегральную интенсивность. Отметим, что спектральные кривые исследованных полифанов в соответствии с критериям Кавамура-

Хигуши следует отнести к классу хвойных лигнинов. Полоса при 1050 см^{-1} и слабая полоса при 1315 см^{-1} связаны с поглощением целлюлозы. Спектры полифанов имеют одинаковое количество полос, при этом заметны различия в соотношении интенсивностей между ними. Для проведения сравнительного анализа вычислялись интегральные интенсивности ряда полос при частотах 810, 860, 1030, 1050, 1110, 1125, 1160, 1270, 1315, 1510 и 1650 см^{-1} . Исследования показали, что химические данные по целлюлозе коррелировали с полосами при: 1050 ($R=0,63$), 1110 ($R=0,5$) и 1160 см^{-1} ($R=0,6$). С другой стороны, анализ взаимосвязи между содержанием собственно лигнина и интенсивностью поглощения ряда «лигнинных» полос указывает на достаточно низкие коэффициенты корреляции: 1510 ($R=0,58$), 1270 ($R=0,4$), 1125 ($R=0,3$) и 1030 см^{-1} ($R=0,2$). Сделано предположение, что причиной этого является химическая неоднородность лигнинов.

Одной из задач данной работы была оценка корреляций между спектральными характеристиками и значениями сорбционной способности по метиленовой сини. На рис. 2 представлены зависимости между спектральными характеристиками и сорбционной способностью исследованных образцов. Отметим, что наиболее высокие коэффициенты корреляции обнаружены для полосы при 1270 см^{-1} и отношения 1270/1510.

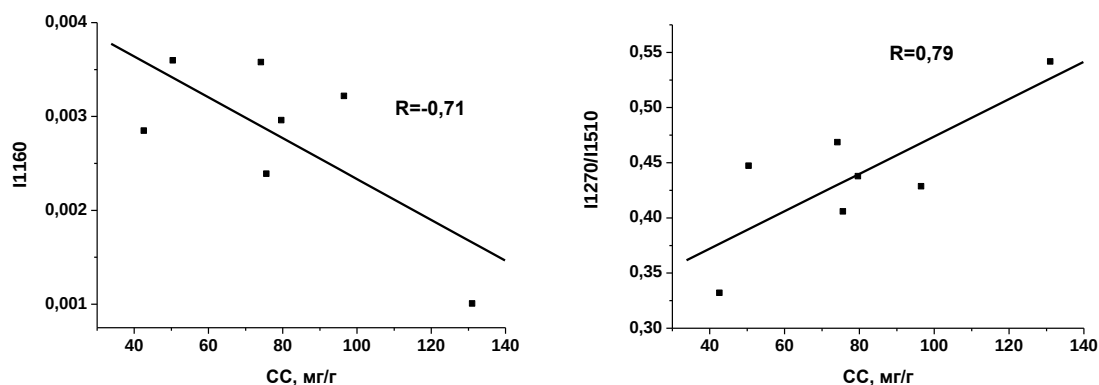


Рис. 2. Корреляции интенсивностей полос при 1160 см^{-1} и отношения полос 1270/1510 см^{-1} в ИК-спектрах полифанов с сорбционной способностью по метиленовой сини

Таким образом, в настоящей работе показана возможность количественной оценки структурных параметров и свойств медицинских лигнинов по их колебательным спектрам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (код проекта 12-М-45-2012) и гранта РФФИ (код проекта 12-04-00445-а).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДОРОСЛЯХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА.

Е. М. Кашина, А.В. Малков, К.Г. Боголицын

Северный (Арктический) федеральный университет
имени М. В. Ломоносова

The possibility of applying the methods of Total reflection X-ray Fluorescence analysis (TXRF) and Sequential X-ray Fluorescence analysis to determine the elemental composition of seaweed is estimated. A comparison of these methods is held. Also the content of some elements by atomic absorption spectroscopy is determined. The results of XRF and AAS are compared.

Содержание тяжелых металлов в водорослях – один из важных показателей экологического состояния водных объектов. Они широко распространены в морской среде, хорошо аккумулируют из воды многие элементы, и поэтому могут быть использованы в качестве биоиндикатора загрязнения [1]. Кроме того, бурые водоросли, в частности, ламинариевые и фукусовые, которые произрастают в большом количестве в водах Белого и Баренцева морей, являются сырьем для производства различных медицинских препаратов и биологически активных добавок к пище.

Цель данной работы – показать возможность применения рентгенофлуоресцентного анализа для определения элементного состава водорослей, сравнить результаты, полученные методом РФА ВД и РФА ПВО, и сопоставить эти методы с методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

В качестве объекта исследования были выбраны образцы бурых морских водорослей: *Laminaria Digitata* и *Fucus Ascophylum Nodosum*. Пробы предварительно высушивались до воздушно-сухого состояния и измельчались в шаровой мельнице Retsch до фракции < 70 мкм.

Рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией проводили с помощью последовательного спектрометра Lab Center XRF-1800 фирмы Shimadzu, Япония. Для этого приготовленные образцы прессовали в таблетки диаметром 20 мм. Первоначально был записан спектр образца с целью определить, какие элементы присутствуют в пробе, а затем проведен количественный анализ методом фундаментальных параметров. Условия измерения: атмосфера – вакуум, рентгеновская трубка с

родиевым анодом, напряжение 40 кВ, сила тока мА, экспозиция 40 с на аналитических длинах волн и 20 с для фоновых точек.

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением выполняли с помощью спектрометра S2 Picifox фирмы Bruker, Германия. Измерения проводили методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали Ga. На первом этапе пробоподготовки к измерениям изготовили суспензии. Для этого к 30 мг порошка измельченных водорослей добавили 10 мкл ГСО Ga (с концентрацией 1 г/дм³) и 1-% раствором додецилсульфата натрия довели до объема 1 мл. Затем гомогенизировали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин [2]. Второй этап заключался в подготовке излучателей к анализу. На подложку из кварцевого стекла наносили 10 мкл пробы и высушивали в вакуум-эксикаторе для предотвращения потерь присутствующих в водорослях соединений хлора и йода. Условия измерения: атмосфера – воздух, трубка с молибденовым анодом, напряжение 50 кВ, сила тока 600 мкА, экспозиция 1000 с, концентрация внутреннего стандарта 10 мг/дм³. После обработки спектра записывали значение концентрации Cl и I. Затем на подложку добавляли 10 мкл концентрированной азотной кислоты и высушивали на плитке при t=65 °С. Снова записывали спектр и определяли содержание остальных элементов.

В таблице 1 представлены полученные результаты для двух образцов морских водорослей, определенные методами РФА ВД и РФА ПВО.

Элемент	Концентрация, ppm			
	Laminaria Digitata		Fucus Ascophylum Nodosum	
	РФА ВД	РФА ПВО	РФА ВД	РФА ПВО
Na	41174	-	25382	-
Cl	98668	78540	29601	19098
I	2494	5487	208	845
K	68712	56437	25300	13554
Ca	9703	8745	10516	11392
Al	301	-	574	-
Si	1450	-	3969	-
Cr	188	7	115	2
Mn	-	9	26	55
Fe	277	330	286	858
Zn	31	59	29	36
Cu	11	13	9	2
Ni	22	6	13	3
Rb	-	27	-	1
As	-	65	-	26
Sr	770	975	423	609

Таблица. Сравнение методов РФА ВД и РФА ПВО на примере водорослей

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коженкова С.И., Чернова Е.Н., Шулькин В.М. Микроэлементный состав зеленой водоросли *Ulva Fenestrata* из залива Петра Великого Японского моря. Биология моря, 2006, т.32, №5, с.346-352.
2. Lab Report XRF 445. S2 PICOFOX. TXRF spectrometry applied to food: trace element analysis of plant material.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БУМАГИ С КАЧЕСТВОМ ПЕЧАТНОЙ ПРОДУКЦИИ

Е.Д.Климова¹, В.Ю.Конюхов²

Московский государственный университет печати имени Ивана Федорова¹,
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева²

The article presents the results of tests of physical and chemical properties of offset and office paper, measured with the use of different methods. The comparison of paper quality and print-outs quality provides the proofs of co-relation between the certain measurements.

В процессах полиграфического производства огромное значение для обеспечения высокого качества печатной продукции имеют процессы, происходящие при взаимодействии бумаги и краски. Разнообразие условий технологических процессов печатания, появление новых технологических процессов и материалов стимулирует интерес к анализу имеющихся методов контроля физико-химических свойств бумаги, поиску корреляционных зависимостей между ними и качественными показателями печатной продукции.

В работе была поставлена задача - определить показатели физико-химических свойств бумаги, используя различные методы и найти взаимосвязь с показателями качества оттисков.

Для исследования были выбраны 5 образцов офсетной и 5 образцов офисной бумаги различных производителей, для которых определялись показатели поверхностной впитываемости, степени проклейки и гладкости. Оценку поверхностной впитываемости бумаги проводили по методу Кобба, капельным (по ксилолу) методом и ультразвуковым методом с использованием прибора EST12 (фирмы EMTEC) [1]. Степень проклейки бумаги определяли чернильно штриховым методом, методом сухого индикатора и ультразвуковым методом. Гладкость бумаги определяли на приборах Бекка и Паркера.

Качество оттисков офсетной печати, полученных на лабораторном пробопечатном устройстве и 2-х красочной офсетной машине, оценивали по следующим параметрам: толщина слоя краски, обеспечивающая печать в соответствии с денситометрическими нормами, диапазон толщин красочного слоя, при которых значение порога цветового различия не превышает допустимые значения. Оценку качества печати на офисной

бумаге проводили по градационным характеристикам оттисков, полученных на 2-х типах струйных принтеров HP Deskjet F4283 и EPSON . Для оценки параметров оттисков был использован спектроденситометр X-Rite.

Результаты определения показателей поверхностных свойств бумаги приведены в табл. 1.

Метод определения свойств	Svetocopy	Ballet Universal	Ballet Classic	Ballet Premier	HP Office
Шероховатость по Паркеру	6,02	6,13	6,06	5,80	5,68
Шероховатость на EST12 (W)	-	0,34	0,69	1,32	1,96
Гладкость на ПОГ-2М, с	37	38	23	36	36

Таблица 1. Показатели, характеризующие поверхностные свойства бумаги

Как видно из таблицы, заметных различий в поверхностных свойствах между исследуемыми образцами бумаги при использовании пневматических измерителей гладкости не наблюдается. При использовании ультразвукового метода различия в показателях более заметны.

При сравнении показателей сорбционных свойств исследуемых образцов наблюдается большее различие значений измеряемых параметров для различных образцов офисной бумаги (табл. 2).

Метод определения свойств	Svetocopy	Ballet Universal	Ballet Classic	Ballet Premier	HP Office
Метод сухого индикатора, с мм^{-1}	300	400	1050	1380	1200
Впитываемость по Кобб 30	38	76	74	47	53
Поверхностная впитываемость на EST12 (MAX)	0,65	0,8	0,71	0,22	0,32
Степень проклейки на EST12(t95)	0,86	0,85	1,65	1,87	2,07
Чернильно-штриховой метод	2	1,2	1,5	2	2

Таблица 2. Показатели, характеризующие сорбционные свойства офисной бумаги

Однако эти различия не сказались на градационных характеристиках оттисков, полученных на этих образцах бумаги при печати на обоих типах принтеров. Различия наблюдались только между градационными кривыми,

полученными на разных типах струйных принтеров (рис.1), что очевидно обусловлено использованием различных типов чернил: на красителях (HP) и пигментированных (EPSON)

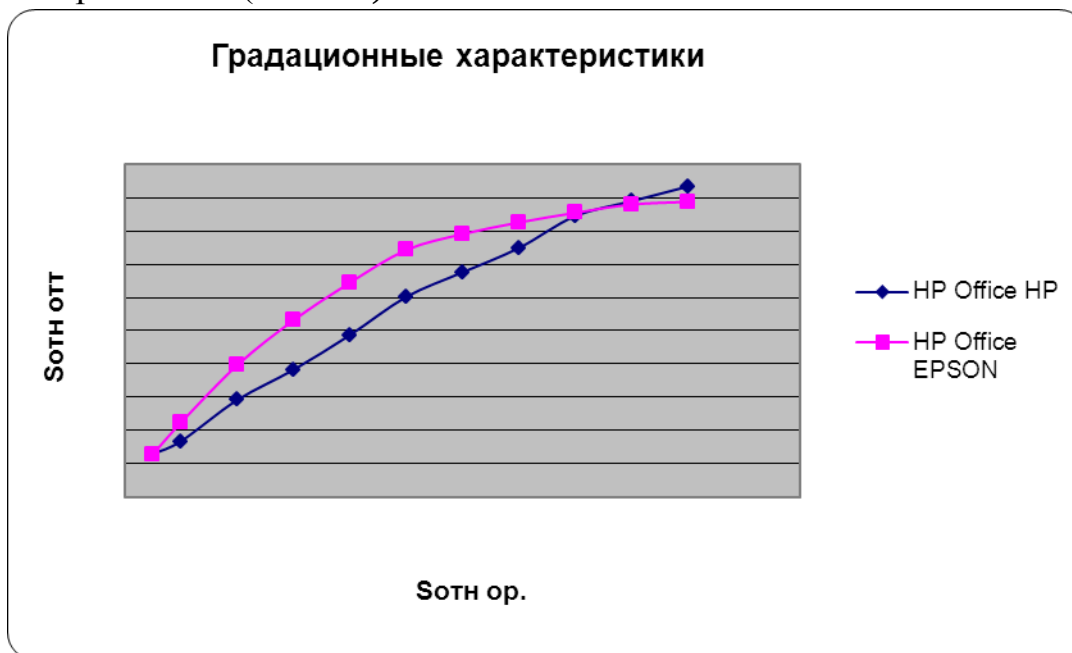


Рис.1. Градационные характеристики, измеренные по шкале C+M+Y

При сравнении физико-химических свойств образцов чистоцеллюлозной офсетной бумаги наблюдались значительные различия в измеряемых показателях. Наибольшие отличия были отмечены при измерениях по методу «сухого индикатора» и значения поверхностной впитываемости по Кобб₃₀. При испытаниях бумаги на приборе EST -12 были получены зависимости «степень интенсивности сигнала – время», представленные на рисунке 2. По полученным диаграммам были определены также показатели поверхностной впитываемости и степени проклейки.

В процессе испытания образцов бумаги на печатной машине образец №4, имеющий иной характер зависимости, чем остальные, показал неудовлетворительные результаты по качеству печати.

По оттискам, полученным на лабораторном пробопечатном устройстве, были определены значения оптимальной толщины красочного слоя для красок различающихся качественным и количественным составом. В таблице 3 приведены значения толщины красочного слоя на примере пурпурной краски.

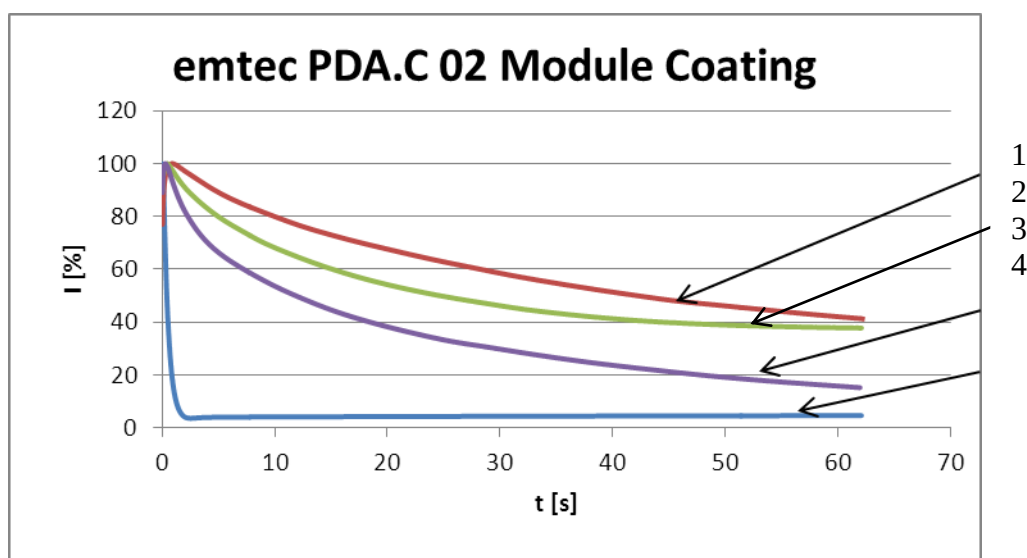


Рис. 2. Диаграмма «интенсивность сигнала – время» при контакте образцов бумаги с водой

Образец краски	Толщина слоя краски для образца бумаги				
	1	2	3	4	5
№1	1,2	1,38	1,31	1,89	1,34
№2	1,80	1,58	1,65	2,11	1,94
№3	1,48	1,3	1,2	1,84	1,63

Таблица 3. Оптимальная толщина красочного слоя на примере пурпурной краски различного состава

Проведенные исследования показали, что существует взаимосвязь между поверхностными и сорбционными свойствами бумаги. Установить корреляционные зависимости между отдельными показателями не представляется возможности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климова Е. Еще раз о бумаге и методах испытания ее свойств /Климова Е., Комарова Л., Шабиев Р.//Полиграфия. – М. 2009 - №3. С.76-77.
2. Климова Е.Д. Взаимосвязь между свойствами бумаги, краски и качеством оттисков./Е.Д.Климова, И.А.Буланов// Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. –М., 2010 - №5. с. 3-9.

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ВОЛОКНЕ В ПРИСУТСТВИИ МНОГОЗАРЯДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

И.Н.Ковернинский¹, С.Ю.Кожевников¹, А.С.Смолин², Р.О.Шабиев²

¹ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз»

²ФГАОУ ВПО «Санкт-Петербургский университет растительных полимеров»

The report contains the results of studies on the effect of a number of multiply charged cationic organic polymers Ltd. "SKIF Special Chemicals" (industrial chemicals for paper and board) for ζ -potential of the fibers in aqueous suspension at constant concentrations of fiber 4 g / l, at 20 (+ 3-1) ° C and the electrical conductivity of the suspension.

Found that all the polymers increases ζ -potential (lower negative values). By the ability to increase ζ -potential of the studied chemicals arranged in a row, "Ultrarez DS-150», PPE-200, "Ultrafiks 127". Not only significantly increases the ζ -potential "Ultrarez DS-150", and the most strongly, up to the isoelectric point - "Ultrafiks 127".

Волокнистые полуфабрикаты - целлюлоза, целлюлоза высокого выхода, полуцеллюлоза и древесная масса (ЦВВ), полученные из древесины или недревесных растений, по физической природе являются твердыми полидисперсными материалами волокнистого строения. По химической природе – это химические комплексы, на 95-97% представленные полимерными углеводами (целлюлоза, гемицеллюлозы), ароматическими веществами (лигнин) и группой органических веществ различной химической природы (5-3%).

Волокнистые полуфабрикаты применяются для производства бумаги (картона), в которых их доля составляет 99% (без наполнителя) и 65-95%, при производстве с наполнителем. Специфика производства бумаги состоит в формовании листов бумаги из предварительно подготовленной бумажной массы, представляющей собой водную суспензию волокнистого полуфабриката или композиций различных полуфабрикатов и наполнителя (для наполненных видов бумаги). В данной статье остановимся лишь на вариантах суспензий без наполнителя. Концентрация волокна в суспензиях значительно различается – в машинном бассейне (собственно бумажная масса) она в пределах 2,5-3,5%, а при выходе на сеточную часть машины ее пределы 0,1-1,2%.

Таким образом, водноволокнистая суспензия бумажной массы – это гетерогенная система, состоящая из жидкой водной фазы (гидрофаза) и твердой фазы – волокно. В таких систем имеется поверхность раздела

«волокно-вода», на которой самопроизвольно происходят электроповерхностные явления, приводящие к образованию двойного электрического слоя (ДЭС). Изучением данного явления многие годы занимался профессор В.И.Юрьев [1]. Данной теме посвящены многие современные исследования [2-5].

Укажем, что электроповерхностные явления на межфазной поверхности «волокно-вода» в бумажной массе поливариантны и необычайно сложны для изучения и, в то же время, представляют собой определяющий фактор межповерхностного взаимодействия контактирующих волокон между собой при образовании структуры листа бумаги [3-4].

Ввиду высокой чувствительности структуры ДЭС к переменным факторам гидрофазы суспензий бумажной массы, главными из которых являются концентрация, температура, рН, добавление веществ, обладающих зарядами (отрицательными или положительными), свойства ДЭС существенно изменяются. К наиболее важным характеристикам ДЭС, по величине которых оценивается влияние переменных факторов, относятся общий термодинамический потенциал ДЭС (ϕ -потенциал) и электрокинетический потенциал ДЭС (ζ -потенциал). В стационарных режимах получения и использования бумажной массы, ϕ -потенциал изменяется мало и можно принять $\phi = \text{const}$. А, вот ζ -потенциал, на различных стадиях подготовки бумажной массы изменяет свою величину. Потенциал межфазной поверхности волокна в гидрофазе ϕ всегда имеет отрицательный потенциал ($-\phi$), и ζ -потенциал, являясь частью ($-\phi$), также имеет отрицательный потенциал ($-\zeta$).

Главным фактором изменения ($-\zeta$ -потенциала) выступают химические вещества полианионной, а, в подавляющих вариантах, поликатионной органической природы: катионные гидрофобизаторы, катионные крахмалы, катионные полиакриламиды, катионные фиксаторы анионных частиц, синтетические катионные связующие и др. Как правило, они подаются в определенном сочетании и в различные точки непрерывного турбулентного потока гидроволокнистой суспензии. Каждая доза добавленного поликатионного вещества в суспензию понижает величину электроотрицательного ζ -потенциала на границе адсорбционного и диффузного слоев ДЭС (снижается величина $-\zeta$). Не контролируемое уменьшение ($-\zeta$) потенциала под действием поликатионных веществ, может привести к его снижению до критических значений, близких к изоэлектрической точке и резко изменить свойства бумажной массы в нежелательную сторону. Для возможности контроля снижения ($-\zeta$ -

потенциала было исследовано влияние на $(-)\zeta$ -потенциал волокна из макулатуры МС-5Б со степенью помола 38⁰ШР ряда промышленных поликатионных химических веществ производства ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз»: «Ультрарез DS-150» (полимерное связующее для упрочнения бумаги в сухом состоянии), «Ультрафикс 127» (фиксатор анионных частиц), полиоксихлорид алюминия (ПОХА - коагулянт анионных частиц). Графики зависимостей, построенные по результатам исследований, представлены на рис.1.

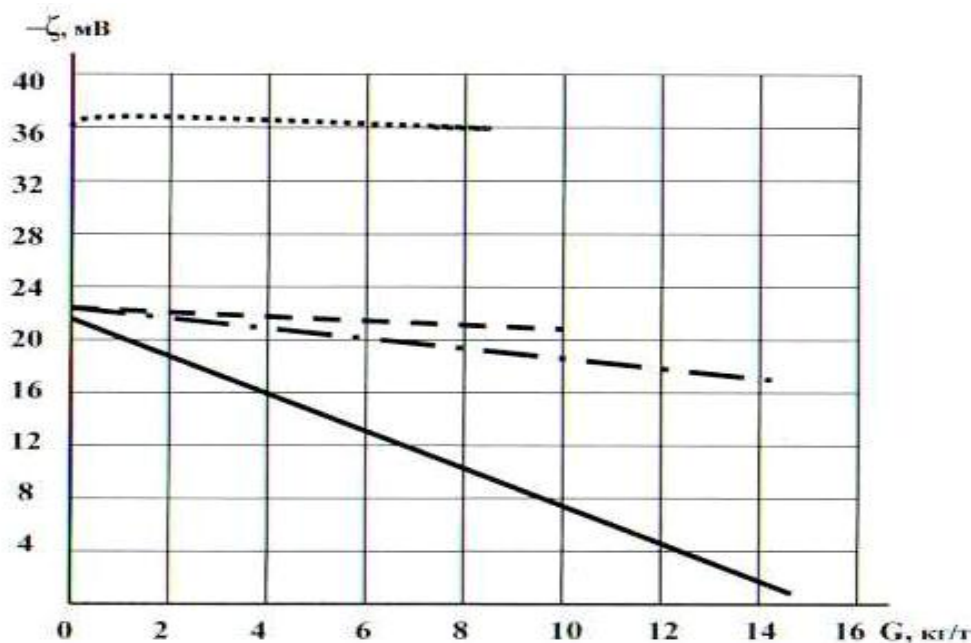


Рис.1. Влияние поликатионных химических веществ на $(-)\zeta$ -потенциал межфазной поверхности волокна из макулатуры: 1-«Ультрарез DS-150» (при удельной электропроводности суспензии (χ) 1 мСм/см); 2-«Ультрарез DS-150» (при χ 0,2 мСм/см); 3- ПОХА; 4-«Ультрафикс 127».

Как видно из графиков, электроповерхностные явления на волокне в присутствии многозарядных катионных полимеров имеют место. Все добавляемые в гидрволокнистую суспензию химические продукты понижают $(-)\zeta$ -потенциал, а интенсивность снижения различна. По интенсивности снижения $(-)\zeta$ -потенциала химические вещества располагаются в следующем порядке: «Ультрарез DS-150», ПОХА, «Ультрафикс 127». Укажем на важную закономерность, начальное значение $(-)\zeta$ -потенциала в значительной степени зависит от удельной электропроводности гидрволокнистых суспензий. Как видно на рис.1, при $\chi = 1$ мСм/см, исходный $(-)\zeta$ -потенциал имеет значение около -37 мВ (кривая 1), а при $\chi = 0,2$ мСм/см, он составляет -22 мВ. Отличие значений почти в два раза.

Наблюдаемая закономерность указывает на интенсификацию процессов увеличения общего электрического ф-потенциала, а, следовательно, и ζ -потенциала на межфазной поверхности при росте χ .

Закономерности влияния на ζ -потенциал исследованной конкретной группы поликатионных химических веществ, также имеют важное значение. Их результирующее понижение ζ -потенциала, как видно на рис.1, составляет 7 мВ, при расходе каждого вещества в массу 4 кг/т и 13 мВ, при расходе 6 кг/т. Т.е., значение ζ -потенциала устанавливается на уровне –15 и –9 мВ. Такие значения являются предельными для бумажной массы, подготовленной для формования листов бумаги.

По результатам исследований можно сделать основные выводы:

1. Широкий спектр поликатионных химических функциональных продуктов для бумаги, должен применяться по специальным технологиям, учитывающим суммарное снижение величины $(-)\zeta$ -потенциала.

2. Поликатионные химические продукты являются высокоэффективным фактором управления процессами производства бумаги и ее качеством.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юрьев В.И. О поверхностном (термодинамическом) потенциале целлюлозных волокон / Межвуз. сб. науч. трудов, Л., 1980. №6. С. 50–53.

2. С.Ю. Кожевников. Электрический потенциал бумажной массы/ Химические процессы современной технологии ЦБП // Сб.тр. междунар. научн.-практ.конф. С.-Пб., 2012. – С.13-15

3.С.Ю.Кожевников, Д.А.Дулькин, И.Н.Ковернинский. Электрокинетический потенциал волокнистой массы – фактор качества бумаги и картона / XIV International symposium in the field of pulp, Paper, Packaging and graphics, Сербия, Златибор, 2012. –С.116-117

4. Ковернинский И.Н., Дулькин Д.А., Дубовый В.К., Кожевников С.Ю. /Роль ζ - потенциала в межволоконном взаимодействии// Физикохимия растительных полимеров: материалы IV Междунар. конф., Архангельск, 2011. – С.133-134.

5. Смолин А.С., Р.О.Шабиев, П.Яккола Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов / Химия растительного сырья, 2009. – № 1. –С. 177-184.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЛИГНИНА МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

П.Г. Цыриков, Е.К. Михальченко, Е.С. Тимохина, В.Ю. Конюхов

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

Hydrolytic properties of hydrolytic and sulfate lignin surface were studied using chromatography method. Differential molar heat of water and heptanes adsorption was measured. Coefficients of surface hydrophilicity were defined.

Печатно-технические свойства бумаги в сильной степени зависят от содержания в ней лигнина: в его присутствии бумага характеризуется низкой прочностью, повышенной жесткостью, склонностью к пожелтению. Качество печати во многом определяется гидрофобностью поверхности запечатываемого материала, содержащийся в бумаге лигнин влияет на смачиваемость поверхности краской и увлажняющим раствором. По этой причине представляло интерес исследовать гидрофильные свойства лигнина, что и было выполнено в данной работе.

Гидрофобность или гидрофильность поверхности можно оценить по отношению теплот адсорбции воды (полярного вещества) и гептана (неполярного вещества) – коэффициенту гидрофильности k . Оперативным и достаточно надежным методом определения теплот адсорбции является метод обращенной газовой хроматографии, он и применялся в данной работе.

Измерения проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с катарометром в качестве детектора. Газом-носителем служил гелий с объемной скоростью 30 см³/мин. Порошок лигнина (гидролизный или сульфатный) наносили на поверхность инертного носителя, который затем помещали в колонку длиной 1 м. Время удерживания t воды и гептана на таком носителе было пренебрежимо мало по сравнению с t на лигнине. Тестирующие вещества (адсорбаты) вводили в испаритель хроматографа с помощью микрошприца объемом 1 мкл

Изотермы адсорбции тестирующих веществ при различных температурах T получали, обрабатывая хроматографические пики по стандартной методике [1,2]. Из полученных изотерм путем сечения кривых при постоянных значениях адсорбции a строили изостеры в координатах $\ln P$ против $1/T$. Для всех выбранных значений a как для воды, так и для гептана точки в указанных координатах группировались вдоль

прямых, это позволило вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции q_{st} при различных степенях заполнения поверхности θ .

Оказалось, что теплота адсорбции и воды, и гептана на гидролизном лигнине практически не зависит от θ , это свидетельствует об однородности поверхности лигнина, при этом средние значения $q_{st} = -41,0$ кДж/моль для воды существенно превышает $q_{st} = -21,8$ кДж/моль для гептана, коэффициент гидрофильности $k = 1,88$. Это означает, что поверхность гидролизного лигнина в целом гидрофильная. Однако высокое значение теплоты адсорбции гептана говорит о наличии на поверхности центров, сильно адсорбирующих неполярные вещества. Структура лигнина до сих пор окончательно не установлена, известно лишь, что в молекулу лигнина входят бензольные ядра с полярными метоксильными, гидроксильными, карбоксильными и т.п. заместителями [3]. Вероятно, их присутствие в молекулах и обуславливает гидрофильные свойства лигнина.

Дифференциально-молярные теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе определяли из зависимости удельного удерживаемого объема V от температуры T . На рис.1 в качестве примера приведены указанные зависимости в координатах $\ln V$ от $1/T$.

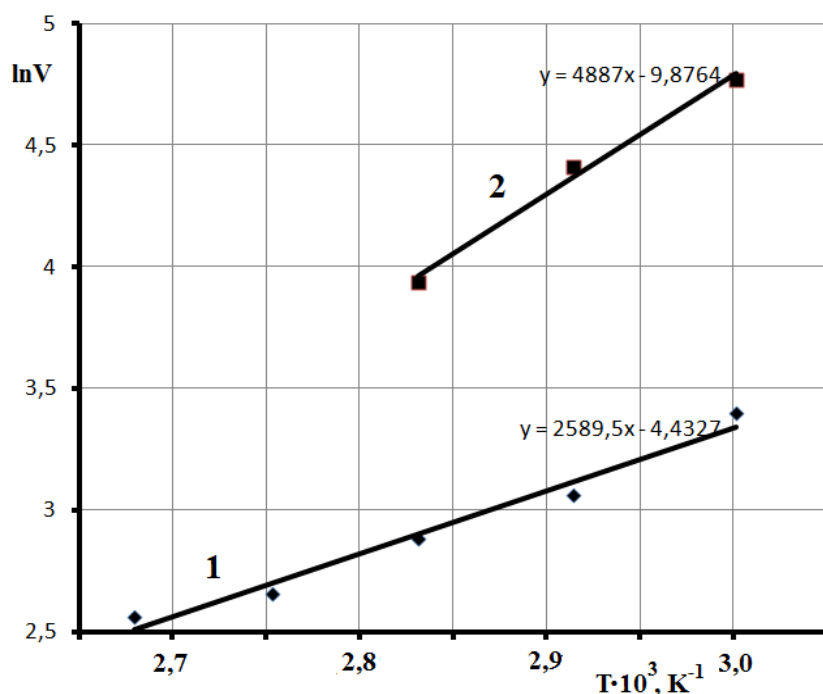


Рис. 1. Зависимость удельного удерживаемого объема гептана (1) и воды (2) от температуры.

Полученные из тангенса угла наклона прямых величины q_{st} для воды и гептана оказались близкими к q_{st} , определенным из изотерм адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конюхов В.Ю. Хроматография –СПб.: Издательство «Лань», 2012. – 224 с.
2. Конюхов В.Ю. Журнал прикладной химии. 2000, Т.73, Вып. 4, С. 563 –566.
3. ФенгельД., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная промышленность, 1988. 512 с.

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОРЬЕВЫХ ОТХОДОВ ОАО «МОНДИ СЛПК»

*А.В. Кочанова¹, Кучева Е.И.¹, Лекомцева В.С.¹, Л.С. Кочева^{2,1},
А.П. Карманов^{3,1}*

¹Сыктывкарский государственный университет, г. Сыктывкар, Россия

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

³Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

The work presents results of making oil-sorbents on basis of coniferous and deciduous bark wastes of Mondi «Syrtyvkar Timbar Industrial Complex». Purpose of this investigations is utilization large bark wastes, lowering of ecological load on environment and improvement of quality of people life.

Современной актуальной химико-технологической и экологической проблемой является разработка эффективных, недорогих и удобных в применении нефтесорбентов, которые могли бы составить достойную конкуренцию промышленным нефтяным сорбентам.

Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов наносят зачастую непоправимый вред окружающей среде, почвенной биоте, флоре и фауне, здоровью человека, кроме того, они причиняют существенный материальный ущерб компаниям нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Одним из этапов аварийно-восстановительных работ при ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов является сбор аварийной нефти. Для этих целей широко используются гидрофобные сорбенты, действие которых основано на способности губчатых, пористых и волокнистых материалов хорошо впитывать нефть и плохо – воду. На этом принципе основан адсорбционный метод сбора аварийной нефти.

Возможность использования коры осины, сосны и березы, подвергнутых взрывному автогидролизу, для получения сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов приводится в работе [1]. Отмечается, что по показателям нефтеемкости и степени отжима нефти сорбенты способны конкурировать с промышленными нефтесорбентами на основе торфа.

В работе [2] для повышения смачиваемости маслами коры сосны, лиственницы и пихты, проэкстрагированных водой, моноэтаноламином и диметилформамидом, предложена ее гидрофобизация смесью, состоящей из толуола и ПМС-100. В работах [3, 4] содержатся предложения по

использованию в качестве сырья для получения сорбентов нефтепродуктов и органических жидкостей отходов деревообработки (опилки, шлифовальная пыль, опилки распиловки древесно-стружечных плит) и волокнистых полуфабрикатов (термомеханическая древесная масса). Гидрофобизацию осуществляли нерастворимой солью сульфатного мыла. В качестве осадителя использовали алюмокалиевые квасцы – вещества, широко используемые как дубильные средства в кожевенной промышленности, протрава при крашении тканей, коагулянт при очистке сточных вод.

Цель настоящей работы состояла в разработке гидрофобных лигноцеллюлозных нефтесорбентов на основе корьевых отходов для очистки твердых поверхностей, водных объектов, хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, для снижения экологической нагрузки и улучшения качества жизни человека на Севере. Основная научная задача работы состояла в придании исходному материалу свойства гидрофобности, что является необходимым условием для сбора нефти и нефтепродуктов.

Кора относится к крупнотоннажным отходам ОАО «Монди Сыктывкарский лесопромышленный комплекс» (ОАО «Монди СЛПК») – на предприятии ежегодно образуется около 400 тыс. м³ коры и кородревесных отходов. Основным способ ее утилизации является сжигание в корьевых котлах с целью получения тепловой энергии. На эти цели расходуется ~ 5 % отходов, порядка 95 % коры складывается в шламонакопителях.

В общем случае, кора составляет от 6 до 25 % общего объема дерева, причем содержание коры зависит не только от породы, но также от возраста дерева и условий его роста. По химическому составу кора деревьев существенно отличается от древесины. Относительное содержание составляющих кору луба и корки, а также их компонентный состав зависят не только от древесной породы, но варьируется между отдельными деревьями одного и того же вида и даже в пределах индивидуального дерева. Например, содержание в коре ели, луб/корка, масс. %: целлюлозы – 23,2/14,3; лигнина – 17,1/43,6; экстрактивных веществ – 24,4/18,9.

При анализе данных по элементному составу коры следует отметить высокое содержание в ней кислорода, что свидетельствует о наличии в химической структуре компонентов коры значительного количества кислородсодержащих функциональных групп (-ОН, -СО, -СООН и др.), отвечающих за практически полезные свойства материала, в частности,

сорбционные характеристики. Например, содержание кислорода в коре лиственных пород составляет 45,4 %.

Сорбенты получены из корьевых отходов ЦПДС ОАО «Монди СЛПК», отобранные в феврале 2012 г: 1) кора ели (100 %); 2) кора береза : осина (60 : 40 %). Коро-древесные отходы сортировали, подвергали размолу, промывали водой для удаления загрязняющих веществ, высушивали до воздушно-сухого состояния. Гидрофобизацию проводили с использованием побочных продуктов сульфатной варки целлюлозы и химических реагентов, применяемых в технологическом процессе «Монди СЛПК» (ноу-хау). В качестве образцов сравнения использовали кору до проведения гидрофобизации. Сорбционные характеристики полученных образцов испытывали на эмульсии нефти в воде (тяжелая нефть Харьгинского месторождения, Республика Коми). Результаты испытаний сорбции и десорбции нефти представлены в таблице.

Таблица – Показатели сорбционной способности нефтесорбентов на основе корьевых отходов ОАО «Монди СЛПК»

№ п/п	Расход гидрофобизатора, %	Коэффициент поглощения, г нефти / г сорбента	Сорбционная способность сорбента, %	Десорбция нефти, %
кора ели (100 %)				
1.	0	0,30	30,0	12,0
2.	0,5	0,43	42,8	1,0
3.	2,5	0,58	58,2	н/д
4.	5,0	0,43	42,6	6,7
кора береза : осина (60 : 40 %)				
5.	0	0,10	10,0	32,6
6.	0,5	0,30	30,0	н/д

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что, во-первых, как еловая, так и лиственная кора после размолу и промывки водой обладают выраженной сорбционной способностью по отношению к нефти. Во-вторых, еловая кора и сорбенты, полученные на ее основе, обладают более высокими сорбционными характеристиками, чем кора лиственных пород древесины и продукты ее переработки. В результате модификации коры методом гидрофобизации сорбционная способность полученных образцов в отношении нефти повышается ~ в 1,5-2 раза.

Важной для практического использования является характеристика степени фиксации нефти сорбентом, о которой можно судить по

показателю десорбции нефти. Полученные данные говорят о том, что модифицированная еловая кора лучше удерживает сорбированную нефть, чем контрольный образец и кора лиственных пород. Десорбцию нефти проводили методом настаивания отработанных сорбентов в воде.

К преимуществам разрабатываемой технологии следует отнести: дешевое сырье; доступность сырьевой базы; низкую себестоимость конечного продукта; решение экологических задач; утилизацию крупнотоннажных отходов ЦБП. Идея получения нефтесорбентов на основе коры и корьевых отходов не реализована в промышленных масштабах ни в России, ни за рубежом.

Выводы. Предложено новое направление утилизации крупнотоннажных отходов целлюлозно-бумажных предприятий – переработка коры на нефтесорбенты. Показано, что в результате модификации коро-древесных отходов ОАО «Монди СЛПК» методом гидрофобизации сорбционная способность в отношении нефти повышается ~ в 1,5-2 раза, причем еловая кора является более перспективным сырьем для производства нефтесорбентов, чем кора лиственных пород. Особенность предлагаемого решения заключается в том, что получение сорбентов может быть организовано на действующем целлюлозно-бумажном комбинате с использованием отходов производства и химических реагентов, применяемых в технологическом процессе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (код проекта 12-М-45-2012) и гранта РФФИ (код проекта 12-04-00445-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Б.Н. Актуальные направления химической переработки возобновляемой растительной биомассы // Химия в интересах устойчивого развития, 2011. Т. 19. № 1. С. 77-85.
2. Семенович А.В., Лоскутов С.Р., Пермякова Г.В. Сбор проливов нефтепродуктов модифицированной корой хвойных пород // Химия растительного сырья, 2008. № 2. С. 113-117.
3. Пат. 2116127 РФ. Способ получения абсорбента для очистки водных поверхностей от загрязнений нефтепродуктами / Кучин А.В., Куковицкий Б.Ф., Сазонов М.В., Демин В.А.; заявл. 19.06.1997; опубл. 27.07.1998.
4. Пат. 2116126. Способ получения абсорбента органических жидкостей / Кучин А.В., Куковицкий Б.Ф., Сазонов М.В. и др.; заявл. 19.06.1997; опубл. 27.07.1998.

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЛИГНИН В МЕДИЦИНЕ

Л.С. Кочева^{1,2}, А.П. Карманов^{3,2}

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

Сыктывкарский государственный университет, г. Сыктывкар, Россия

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

The review of literary and author's results on elaboration of lignin's preparations and microcrystal cellulose and their use in medicine and pharmaceutical industry are presented.

Приводится обзор литературных [1] и авторских результатов по разработке лигнинных препаратов и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и использованию их в медицине и фармацевтике.

Высокая химическая чистота МКЦ, отсутствие побочного действия на организм людей и животных в сочетании с другими ценными качествами (нерастворимость в воде, органических растворителях, способность диспергироваться в воде и масле, отсутствие запаха и вкуса, химическая стойкость, неволокнистая структура и т.п.) позволяют использовать ее для таблетирования в смеси со многими фармацевтическими препаратами. Особо ценным является свойство МКЦ быть связующим в сухом состоянии, что позволяет получать таблетки прямым прессованием (наиболее экономичным способом). Кроме таблеток, МКЦ может быть использована для производства капсул, гранул, порошков, микрогранул и других лекарственных форм, например, аспирина, аскорбиновой кислоты, анальгетиков, поливитаминов, аминокислот, хинина, стероидов и др.

Наличие в массе МКЦ длинных частиц обеспечивает сохранение индивидуальности всех ингредиентов таблеточного порошка, и в то же время мелкие частицы обеспечивают хорошую его текучесть, достаточную даже для заполнения капсул. Невысокая по сравнению с другими добавками способность МКЦ поглощать влагу из атмосферы позволяет таблетировать ее в смеси с гидролитически малоустойчивыми лекарственными веществами. Обычно используют 10-20 %-ные добавки МКЦ. Такой таблеточный порошок хорошо смешивается, и после прямого прессования образуются таблетки, которые по всем критериям – внешнему виду, повышенной твердости, малому времени распада – отвечают самым высоким фармакологическим требованиям. Во всех случаях МКЦ уменьшает вес таблетки. Диспергированная в воде МКЦ служит

суспензионным средством или стабилизатором тяжелых фармацевтических суспензий. Ее целесообразно использовать при приготовлении коллоидной серы, антацида, трисульфата и неоминсульфата каолина с пектином. Коллоидная МКЦ по сравнению с другими коллоидными формами дешевле, имеет чисто белый цвет, является съедобной и, кроме того, обладает лучшим вкусом. Она представляет собой МКЦ, одну треть массы которой составляют частицы с размером < 1 мкм. Получают ее путем механического измельчения влажной МКЦ, при этом при концентрации менее 1-го % коллоид имеет форму золя, а при более высокой – образуется высокотиксотропный гель, характеризующийся наименьшей границей текучести.

С целью улучшения текучести, уплотняемости и сжимаемости порошков при производстве твердых лекарственных форм предложено использовать следующие фармацевтические композиции: в качестве активного ингредиента 50-70 вес. % (S)-2-(4-изобутилфенил)-пропионовой кислоты, в качестве эксципиентов 30-50 вес. % микрокристаллической целлюлозы и $< 0,3$ вес. % коллоидной двуокиси кремния, дополнительно менее 0,3 вес. % смазывающего вещества, возможно добавочное введение смачивающего вещества, так, чтобы суммарное количество компонентов составляло 100 %, при условии, что композиция не содержит полиэтиленгликоля в качестве водорастворимого связующего вещества.

МКЦ со степенью полимеризации (СП) 15-375 используется в медицинской практике для получения рентгеноконтрастных сред в виде 3-35 %-ной суспензии МКЦ, сернокислого бария, хлорированного или йодированного арахисового масла и других соединений в воде или пищевых маслах.

Целлюлоза в форме порошка рекомендуется для использования в зубоврачебной практике. Так, МКЦ вводят в композиции адгезивных материалов на основе обычно применяемых растительных камедей или синтетических продуктов, обеспечивающих плотное прилегание протеза к слизистой оболочке неба и десен. МКЦ рекомендована также как компонент, не содержащих абразивных веществ зубных паст, при этом усиливается гигиеническое, профилактическое действие, отмечается хорошая пенообразующая способность.

Получены хорошие результаты при использовании модифицированной МКЦ в санитарно-гигиенических целях – для получения поглощающих и перевязочных материалов с хорошими адсорбционными свойствами. Предложен композиционный материал, в состав которого входит порошковая целлюлоза в количестве 25-65 %,

используемой для формования одноразовых жестких изделий санитарного назначения – подкладных суден, приемников мокроты, мочи и т.п. Также в композицию входят стеклопорошок, стекловата или стекловолокно, эфиры целлюлозы в качестве водорастворимого связующего, сушиитель, наполнитель. Использованные изделия легко утилизировать с помощью машины для переработки отходов (под действием воды и механического размола).

Следует отметить также кардиологический аспект использования МКЦ. Как известно, порошок МКЦ обладает хорошими адсорбционными свойствами, что позволяет выводить из организма избыток холестерина, а, по некоторым данным, и липопротеиды высокой плотности, которые являются «стройматериалами» склеротических изменений сосудов, в том числе и сосудов сердца. Использование МКЦ как энтеросорбента в профилактических целях позволяет замедлить неизбежные системные и локальные атеросклеротические изменения. Полагаем, что препараты МКЦ могут быть показаны и в реабилитационный период после перенесенных сосудистых катастроф, к которым относятся инфаркты и инсульты.

Традиционным сырьевым ресурсом МКЦ служат хлопковая и технические древесные целлюлозы. Нами разработаны способы получения МКЦ из соломы злаковых культур (СП~100-250). К достоинствам разработки относятся проведение процесса без предварительного разделения исходного сырья на составляющие его высокомолекулярные компоненты и высокая экологическая чистота конечного продукта. МКЦ из однолетних злаков рекомендуется для использования в пищевой, фармацевтической и косметической отраслях промышленности.

Все известные аптечные лигнинные препараты разработаны на основе гидролизных лигнинов, относящихся к техническим сильноизмененным лигнинам, по химической структуре и свойствам сильно отличающимся от природного лигнина. Широкое распространение имеет лечебный медицинский лигнин (препарат «Полифепан» *Polyphapanum*) – неспецифический энтеросорбент, который применяется при острых и хронических заболеваниях желудочно-кишечного тракта, экзогенных отравлениях, печеночной и почечной недостаточности, пищевой и лекарственной аллергии. Лигнинные энтеросорбенты используют для восстановления нормального баланса веществ в организме, при лечении дерматозов и хронической пневмонии.

Продукт, в котором сочетаются полезные качества облагороженного гидролизного лигнина и микрокристаллической целлюлозы, лиферан

показан при инфекционных, токсикологических, гастроэнтерологических, нефрологических, травматических заболеваниях, аллергических реакциях, в диетологии и в предоперационный период при хирургическом вмешательстве. Препарат характеризуется разнообразием функциональных групп – метоксильных, карбоксильных, карбонильных, гидроксильных различной природы, что придает лиферану свойства эффективного сорбента. Как показывают испытания, препарат лиферан по сорбционной способности в отношении *E. coli* в 5-10 раз превосходит гранулированные угли, показывает высокие результаты при сорбции низко- и среднемолекулярных веществ, отличается высокой эффективностью при различных видах интоксикаций. Свойство лигнина гидрофобность, неблагоприятное для людей со сниженной моторикой, компенсируется введением ~ 7-ми % гидрофильной микрокристаллической целлюлозы. Такая добавка активизирует секреторную функцию и перистальтику кишечника.

Лигнинный препарат Олипифат оказывает противоожоговое, ранозаживляющее, противоаллергенное, противоопухолевое, антиметастатическое действие, воздействует на инфекцию, вызванную вирусами гепатита С и иммунодефицита человека. Как известно, полифенолы, к которым относится лигнин, эффективно используются в медицинской практике как антиоксиданты, действие которых позволяет тормозить неферментативное свободнорадикальное окисление органических соединений. Наибольшее распространение получили синтетические полифенольные соединения митофен, убихинон, олифен.

Результаты исследования энтеросорбционных и антиоксидантных свойств малоизмененных лигнинов из различных растений свидетельствуют о возможности и перспективности создания новых медицинских профилактических препаратов онко- и гетеротекторного действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (код проекта 12-М-45-2012) и гранта РФФИ (код проекта 12-04-00445-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карманов А.П., Кочева Л.С. Целлюлоза и лигнин – свойства и применение. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2006. 248 с.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

С.М. Крутов¹, Е.В. Ипатова¹, Ю.Н. Сазанов²

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова

²Институт высокомолекулярных соединений РАН

The article presents results of hydrolysis lignin degradation research to produce composite precursors with polyacrylamide with preliminary extraction of sitosterol.

Работами кафедры органической химии СПбГЛТУ им. С.М.Кирова и Институтом высокомолекулярных соединений РАН показана перспективность получения адсорбентов на основе карбонизации композитных прекурсоров. В исследованиях использовали технический гидролизный лигнин (ГЛ) Кировского биохимического завода и полиакриламид завода "Нитрон". Исследованы три схемы подготовки прекурсоров: 1) для исследования взят исходный гидролизный лигнин (ГЛ) Кировского биохимического завода, микронизированный до величины 5 мкм (материалы этого исследования, выполненные проф. Сазановым Ю.Н. с сотрудниками, приведены в этом же сборнике докладов), 2) исходный гидролизный лигнин предварительно проэкстрагирован спирто-толуолом, 3) гидролизный лигнин подвергнут обработке щелочами при высокой температуре ~200°C, и далее полученный продукт проэкстрагирован неполярным растворителем. В настоящее время накоплены значительные количества деструктированного гидролизного лигнина и проводятся опыты с получением композитных прекурсов с полиакриламидом для дальнейшей карбонизации. Мы полагаем, что данный продукт позволит получить новые углеродистые сорбенты с высокоразвитой удельной поверхностью для использования в различных направлениях.

Как показали предварительные исследования, экстрактивные вещества, выделенные по схеме 2), содержат в заметных количествах жирные и смоляные кислоты, а также ситостерин. Так как последнее соединение является ценным

препаратом для синтеза различных производных, используемые в медицине, мы более подробно исследовали процесс подготовки ГЛ по схеме 3). Хромато-масс-спектральный анализ экстрактивных веществ, выделенные по схеме 3) показал, что преобладающим компонентом этой группы соединений является ситостерин (рис. 1).

Основные этапы обработки гидролизного лигнина приведены на схеме 1.



Схема 1. Обработка гидролизного лигнина перед получением прекурсоров с полиакриламидом

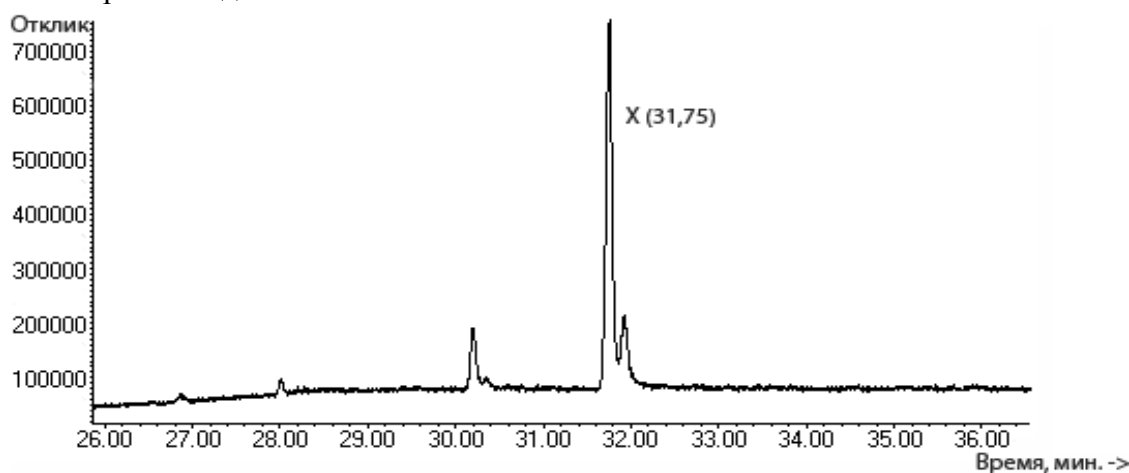


Рис.1.Хроматограмма веществ, полученных после экстракции деструктированного лигнина

На рис. 2 приведен масс – спектр компонента "X" и на рис. 3 масс-спектр чистого ситостерина из каталога масс-спектров NIST.

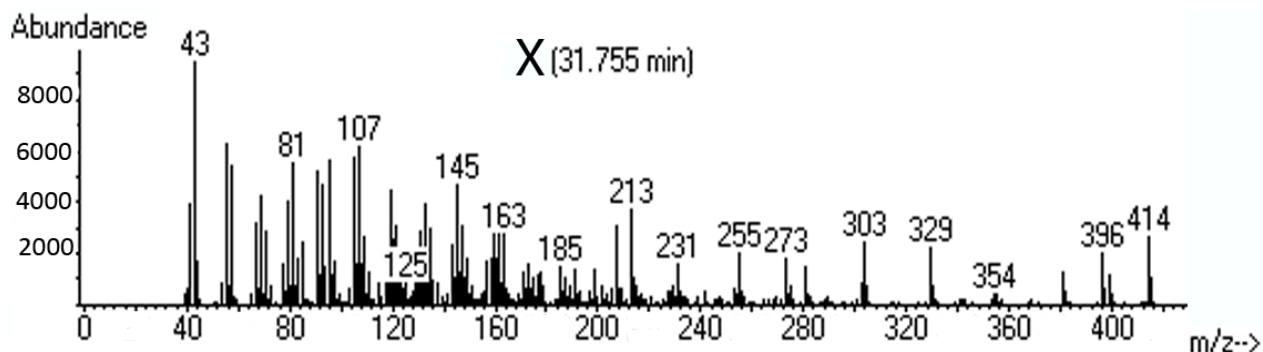


Рис.2. Масс-спектр выделенного компонента X (31,75 мин)

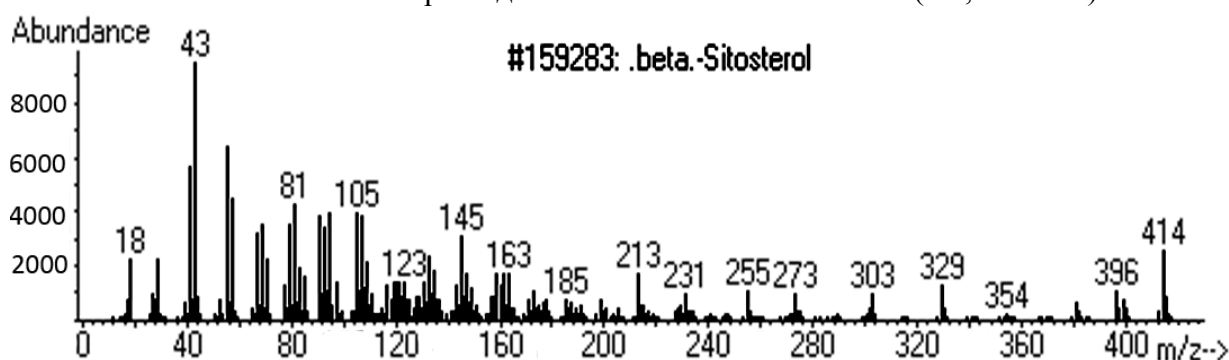


Рис.3. Масс-спектр β-ситостерина из каталога NIST

Хромато-масс-спектрометрия: анализ проводили на хромато-масс-спектрометре - 6850A, модели G2629A с селективным масс-спектрометрическим детектором HP5973 Network, модели G2577A (Agilent Technologies, Inc.). Энергия ионизации - 70 эВ. Колонка - капиллярная HP-5MS 30 м × 0.25 мм со стационарной жидкой фазой (5% фенилметилсилоксан) толщиной 0,25 мкм. Программирование температуры колонки - подъем с 60°C до 280°C со скоростью 5°C в минуту и 10 мин изотермы при 280°C. Скорость газа носителя (гелия) -1 мл/мин.

Деструктированный лигнин после щелочного сольволиза при повышенных температурах и экстракции неполярным растворителем представляет собой смесь фрагментов лигнин с молекулярной массой, включающие в себя ~4-6 фенилпропановых единицы.

На рис. 4 приведено ММР одного из деструктированных образцов.

Анализ проведен следующим образом: лигнин растворяли в растворе LiCl в диметилформамиде и анализировали на приборе

PL-GPC 110 System, оснащенный колонками Plgel 10 мкм, двумя Plgel 10 мкм MIXED D 300x7,5 и рефракционным детектором. Введение пробы проводилось при 70°C, скорость элюента 0.9 мл/мин.

Калибровка выполнялась с помощью модельных соединений лигнина (мономеры, димеры и тетрамеры) и набор лигнинов ранее характеризовавшихся ESI-MS (эвкалипт крафт-лигнина и диоксан).

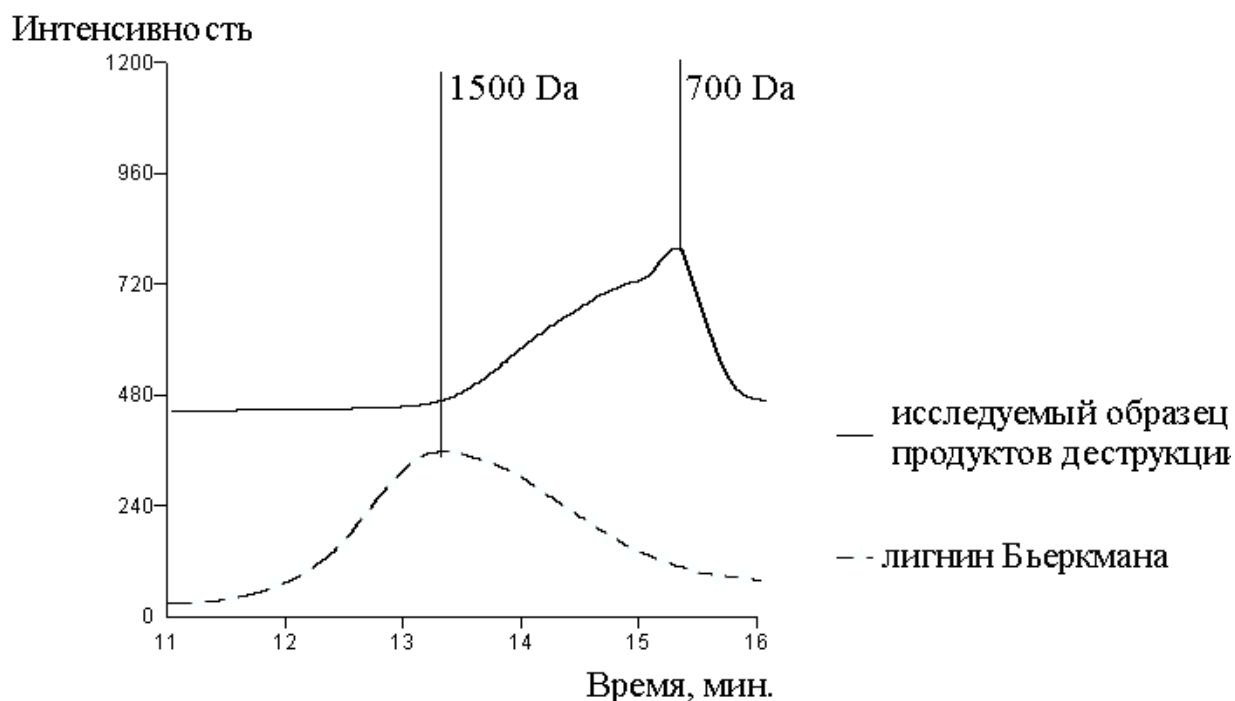


Рис. 4 ММР одного из деструктированных образцов гидролизного лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крутов С.М., Зарубин М.Я., Сазанов Ю.Н. Лигнины. Из-во Политехнического университета. 2011. 382 с.
2. Грибков И.В., Крутов С.М., Пранович А.В., Зарубин М.Я. Экстрактивные вещества технических гидролизных лигнинов. Химия растительного сырья 2008. № 2. С. 15–24.
3. Крутов С.М., Сумерский И.В. и др. Исследование лигнина из отвалов архангельского гидролизного завода. Материалы III международной «Физикохимия лигнина». Архангельск. 2011. С. 181–185.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА И КАТИОННОЙ ПОТРЕБНОСТИ ДЛЯ АНАЛИЗА СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОЛИМЕРА АРАБИНОГАЛАКТАНА

А.Г. Кузнецов, Л.Г. Махотина, Ю.А. Князева, Э.Л. Аким

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров

In this work influence of plant polymer arabinogalactan and its modifications on electrokinetic properties (cationic demand and dzeta-potential of paper stock) were studied. Undertaken studies allowed to define nature of arabinogalactan interaction with cellulose fibers and to recommend the methods stated above for the description of interaction processes in dispersive system of plant polymers such as cellulose fibers and arabinogalactan.

Введение

Для России весьма актуальным является использование хвойной целлюлозы из древесины лиственницы, т.к. она является господствующей хвойной породой в лесах Восточной Сибири и Дальнего Востока. Однако промышленного производства целлюлозы из 100 % древесины лиственницы в настоящее время не существует. Это связано с рядом специфических особенностей этого вида хвойной породы древесины. Как известно, лиственница (сибирская и даурская) имеет высокую плотность, относительно небольшое количество целлюлозы и высокое содержание растворимых в воде гемицеллюлоз, основной из которых является арабиногалактан. [1]

В ходе проекта «Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины лиственницы», инициаторами которого выступили ОАО «Группа «Илим» совместно с «Санкт-Петербургским государственным технологическим университетом растительных полимеров» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, разработана технология биорефайнинга древесины лиственницы, и в промышленных условиях получена сульфатная целлюлоза и экстракт арабиногалактана.

Арабиногалактан – это смешанный полисахарид с высокой степенью разветвления. Основную макромолекулярную цепь арабиногалактана лиственницы составляет галактоза, звенья которой связаны β -(1-3)-связями, а боковые звенья, состоят из галактозы, арабинозы и небольшого

количества глюкуроновой кислоты, связанных β -(1-6)- и β -(1-3)-связями [2].

Несмотря на большое количество научно-исследовательских работ, посвященных использованию арабиногалактана, вопрос о его крупнотоннажном использовании в настоящее время остается нерешенным. Выполненные в рамках проекта фундаментальные и прикладные исследования позволили определить ряд областей крупнотоннажного использования арабиногалактана.

В данной работе представлены исследования по возможности использования растительного полимера арабиногалактана в химии мокрой части при производстве бумаги и картона.

При современном производстве бумаги и картона используется большое количество различных функциональных химикатов, обеспечивающих как эффективный процесс работы бумаго- и картоноделательных машин, так и высокие показатели качества готового материала. В химии мокрой части при подготовке бумажной массы используют минеральные наполнители, обеспечивающие высокие печатные и оптические свойства, катионный крахмал для увеличения прочности в сухом состоянии, проклеивающие агенты, придающие бумаге и картону определенную степень гидрофобности, оптические отбеливатели и красители и т.п. Эффективная работа этих функциональных химикатов в большой степени зависит от степени удержания их на целлюлозном волокне и способности их влиять как на заряд волокна, так и на заряд дисперсионной среды.

В связи с этим исследование влияния нового функционального химиката – растительного полимера арабиногалактана на электрокинетические свойства волокон целлюлозы является весьма актуальным.

Эксперименты

В работе было изучено влияние арабиногалактана (АГ) и его модификаций на дзета-потенциал и катонную потребность бумажной массы. Для исследований использовали приборы типа *Magendans* фирмы Müttek BTG.

Дзета-потенциал измеряли методом потенциала протекания без определения поверхностной проводимости. В этом методе жидкость движется под влиянием градиента давления по капиллярам волокнистой пробки, сформированной из волокон, мелочи и других компонентов бумажной композиции. На электродах возникает ЭДС как разность потенциалов по обеим сторонам пробки. Наблюдаемый дзета-потенциал

характеризует сложный комплекс величин, включающий наряду с перепадом потенциала, аномальную вязкость и диэлектрическую постоянную ДЭС. [3]

Принцип работы анализатора катионной потребности основан на измерении заряда частиц дисперсионной среды, а затем оттитровывания системы стандартным титрантом до достижения изоэлектрического состояния. В качестве стандартного титранта использовали 0,001Н раствор поли-ДАДМАХ (хлорид диаллил-диметил-аммония). Переменный потенциал протекания возникает за счет возвратно-поступательного движения жидкости в маленьком зазоре между плунжером и стенками измерительного цилиндра.

Катионизацией арабиногалактана избытком (2-гидрокси-3-хлорпропил)триалкил(метил или этил)аммоний хлорида получены его модификации – триэтиламмоний арабиногалактан и триметиламмоний арабиногалактан.

Результаты

Исследование показало незначительный рост дзета-потенциала (с - 235 мВ до -220 мВ) при введении арабиногалактана в бумажную массу на основе сульфатной целлюлозы (рис. 1).

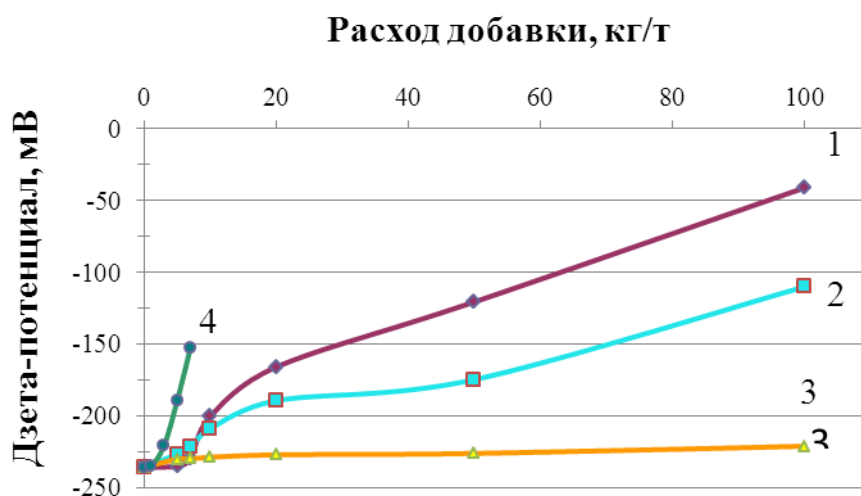


Рис.1. Дзета-потенциал бумажной массы в зависимости от расхода химикатов: 1 – триэтиламмоний арабиногалактан (АГ); 2 – триметиламмоний АГ; 3 – немодифицированный АГ; 4 – катионный крахмал.

При введении катионизированного арабиногалактана наблюдается уменьшение дзета-потенциала по абсолютной величине, причем, в большей степени для триэтиламмоний АГ. При расходе 100 кг/т триэтиламмоний арабиногалактана наблюдается увеличение дзета-потенциала в 6 раз, а для триметиламмоний АГ – в 2 раза.

Такой характер влияния АГ, имеющего анионный характер, объясняется его малой степенью удержания на волокнах целлюлозы. Катионизированный АГ, особенно триэтиламмоний арабиногалактан, лучше адсорбируется и удерживается на волокнах целлюлозы, т.к. имеет более высокую степень замещения [4].

Исследование катионной потребности бумажной массы показало ее уменьшение при введении модифицированных видов АГ. Это свидетельствует о том, что катионизированные виды арабиногалактана не только адсорбируются на волокнах целлюлозы, но также и поглощают анионные загрязнения, находящиеся в жидкой фазе бумажной массы, адсорбируя их на себя (рис. 2).

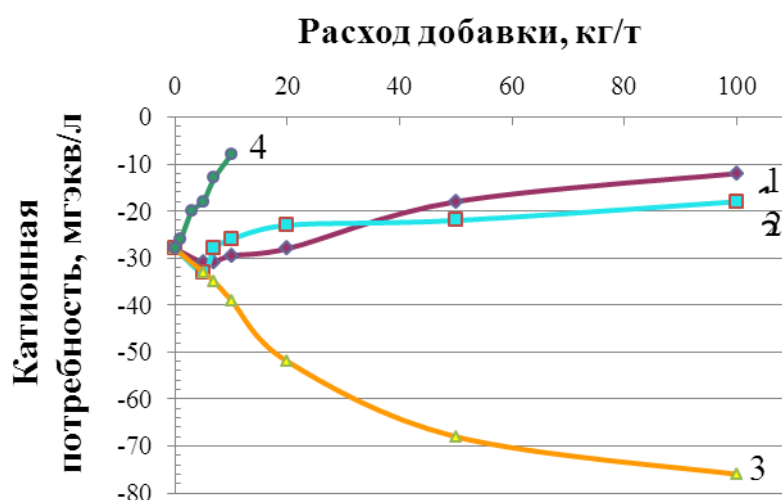


Рис.2. Катионная потребность бумажной массы в зависимости от расхода химикатов: 1 — триэтиламмоний арабиногалактан (АГ); 2 — триметиламмоний АГ; 3 — немодифицированный АГ; 4 — катионный крахмал.

При использовании немодифицированного АГ катионная потребность резко увеличивается, а дзета-потенциал не изменяется, что свидетельствует о том, что арабиногалактан не адсорбируется на волокне, а практически весь остается в жидкой фазе.

Заключение

Таким образом, использование методов исследования дзета-потенциала и катионной потребности для анализа свойств арабиногалактана позволило оценить его влияние на бумажную массу и показать, что катионизация арабиногалактана приводит к увеличению его адсорбции и удержанию на волокне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Херберт П., Аким Э.Л. Тенденции глобальных рынков ЦБП и проект «Лиственница». // Целлюлоза. Бумага. Картон. № 6. 2011. С. 3-8.

2. Антонова Г.Ф. Исследование фракционного состава полисахарида арабиногалактана древесины лиственницы сибирской. // Химия древесины. №4. **1997**. С. 97-100.
3. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Яккола П. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов. // Химия растительного сырья. №1. **2009**. С. 177–184.
4. I.V. Sumerskiy, A.V. Vasilyev, A.G. Kuznetsov, L.G. Makhotina, E.L. Akim. Cationization of arabinogalactan. // Russian-Finnish scientific seminar “Renewable resources chemistry”. Sept. 19, 2012. Mendeleev Centre, St. Petersburg. **2012**. Pp. 67-68

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВЕРХОВОГО ТОРФА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ*

И.А. Кузнецова¹, Н.С. Ларионов^{1, 2}, К.Г. Боголицын^{1, 2}

1 – Институт экологических проблем Севера УрО РАН

2 – Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова

Basic, ultimate and functional composition of the oligotrophic peat and isolated humic acids are obtained. The correlation between composition of the peat and binding of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions is revealed. The regularities of the process of heavy metals' binding are submitted.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН 12-5-3-008-АРКТИКА с использованием оборудования ЦКП «Критические технологии РФ в области экологической безопасности Арктики» (ИЭПС, ИФПА УрО РАН) и ЦКП НО «Арктика» (САФУ им. М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.

На заболоченных территориях Европейского Севера в роли природного коллектора поступающих поллютантов выступает торф, обеспечивающий их эффективное улавливание и иммобилизацию. Тот факт, что в Архангельской области сосредоточено около 25% всего торфяного фонда европейской части России и 73 % от изученных болот Архангельской области относятся к верховому типу, определяет важность и актуальность изучения сорбционных свойств верхового торфа и его компонентов в экологических целях.

Цель настоящего исследования – изучение сорбционных свойств полимерной матрицы верхового торфа и её наиболее активного компонента – гуминовых кислот (ГК) – по отношению к ионам тяжелых металлов $Pb(II)$ и $Cd(II)$.

Данные о составе и структуре исследуемых объектов, представленные в таблице 1, были получены с использованием методов рентгеновской и ИК-спектроскопии, хемосорбционного метода анализа и метода высокотемпературного сжигания образца.

Большое количество и разнообразие функциональных групп позволяет рассматривать торф как многокомпонентный, слабокислотный, полифункциональный, высокодисперсный природный органический сильнонабухающий ионообменник.

Таблица 1 – Характеристика состава верхового торфа

Компонентный состав, % асв		
Экстрактивные вещества	Гумусовые кислоты	
	Гуминовые кислоты	Фульвовые кислоты
2,19±0,38	8,32±0,15	45,75±1,16
Элементный состав, % асв		
Углерод	Кислород	Водород
58,60±1,70	31,96±1,60	5,98±0,80
Функциональный состав, % асв		
-COOH	-ОН _{фен} [*]	-COOH + -ОН _{фен}
2,21±0,12	0,84±0,04	3,05±0,15

Примечание * - фенольные гидроксилы

Основная роль в связывании ТМ торфяной почвой принадлежит гумусовым кислотам [1]. В таблице 2 приведен функциональный состав ГК, более подробная характеристика ГК, в т.ч. элементный состав, дана авторами ранее в статье [2].

Таблица 2 – Функциональный состав ГК верхового торфа

-COOH	-ОН _{фен}	-COOH + -ОН _{фен}
4,81±0,40	8,36±0,83	13,17±1,10

Исходя из содержания в торфе ГК можно рассчитать долю функциональных групп торфа, принадлежащих ГК W,%:

$$W = \frac{C_{\text{ГК}}^{\text{ГК}} \cdot W_{\text{ГК}}}{C_{\text{ГК}}^{\text{Торф}}},$$

где $C_{\text{ГК}}^{\text{ГК}}$, – содержание функциональных групп ГК и торфа,

$C_{\text{ГК}}^{\text{Торф}}$ %

$W_{\text{ГК}}$ – содержание ГК в торфе, %.

Таким образом, ГК содержат 18,1% всех карбоксильных групп торфа и 82,8% фенольных гидроксильных групп.

Ввиду значительного вклада ГК в сорбционные процессы, протекающие в торфе, стоит уделить внимание основным результатам, полученным авторами ранее [3]. Согласно данным эксперимента в статических условиях, изменение pH среды в щелочную область вызывает увеличение сорбционной способности ГК, что связано с активацией кислородсодержащих функциональных групп. При повышении ионной силы раствора наблюдается рост сорбционной способности ГК по отношению к обоим металлам, при этом рост поглощения ионов свинца (II) более выражен. Высокая степень связывания ионов кадмия (II) и свинца (II) ГК свидетельствует об их ярко выраженных протекторных

свойствах, благодаря которым они играют важную роль в процессах самоочищения почвенных экосистем.

Исследование сорбционных свойств матрицы верхового торфа по отношению к ионам ТМ проводились в динамическом режиме. Содержание металлов в жидкой фазе определялось потенциометрически. Величина предельной адсорбции определялась с помощью модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (таблица 3). Степень извлечения составила 28,4 и 50,7% для ионов кадмия и свинца соответственно.

Таблица 3 – Коэффициенты уравнения адсорбции Ленгмюра

Ион	$A_{\infty} \cdot 10^3$, ммоль/г	K, ммоль ⁻¹	R ²
Cd ²⁺	14,3	26,0	0,9272
Pb ²⁺	26,1	49,9	0,9928

Сорбционная способность иона сильно зависит от его радиуса и плотности заряда. Радиус атома кадмия меньше радиуса атома свинца, следовательно, ион кадмия больше склонен к гидратации и менее поляризован. Таким образом, электростатическое взаимодействие адсорбента с ионом кадмия слабее, чем с ионом свинца, что объясняет полученные данные.

Термодинамические параметры процесса можно определить варьируя температуру процесса адсорбции ионов ТМ торфом. Данные, представленные в таблице 4, позволяют сделать вывод о преимущественно химической адсорбции Cd²⁺. Теплота адсорбции Cd²⁺ составила -605,2 кДж/моль.

Таблица 4 – Коэффициенты уравнения адсорбции Ленгмюра

T, К	$A_{\infty} \cdot 10^3$, ммоль/г	K, ммоль ⁻¹	R ²	Степень извлечения, %
283	8,2	11,5	0,8784	27,7
293	14,3	26,0	0,9272	28,3
303	19,2	52,6	0,9899	32,7
313	28,5	59,5	0,9938	37,1

Для определения роли функциональных групп торфа в связывании ТМ были записаны ИК-спектры исходного торфа и торфа после взаимодействия с растворами ТМ. Анализ спектра исходного торфа показал, что в образце присутствуют полосы поглощения, характеризующие наличие карбоксильных (1373, 1236 см⁻¹) и гидроксильных групп (3412 см⁻¹), первичных аминов (1635 см⁻¹), что позволяет предположить возможность связывания ТМ верховым торфом по механизмам ионного обмена и комплексообразования. Снижение интенсивности поглощения характеристической полосы COOH-группы

(1718 см^{-1}) и появление новых полос, характерных для карбоксилатной группировки (1580 и 1375 см^{-1} у образца после сорбции Pb и образца после сорбции Cd 1373 см^{-1}) позволяет предположить, что часть ионов ТМ связывается карбоксильной группой в хелатный комплекс.

При этом снижение интенсивности характерных полос для образца торфа после сорбции свинца является более значительным, чем для образца после сорбции ионов кадмия.

Уменьшение интенсивности полосы поглощения аминогрупп позволяет предположить, что часть ионов металлов вступает во взаимодействие с этими функциональными группами. При этом в образце торфа после сорбции свинца полоса поглощения исчезает, а для образца после сорбции ионов кадмия наблюдается значительное снижение ее интенсивности.

Следовательно, по данным ИК-спектроскопии, взаимодействие ионов ТМ и верхового торфа происходит, в том числе, за счет образования комплексов металла с карбоксильными и аминогруппами.

Помимо связывания ионов ТМ матрицей торфа, возможно связывание их части в комплексы водорастворимой фракцией торфа, что обусловлено ее высоким содержанием (см. табл. 1). На рисунке 1 представлено распределение ТМ фазами системы «торф – раствор соли ТМ».

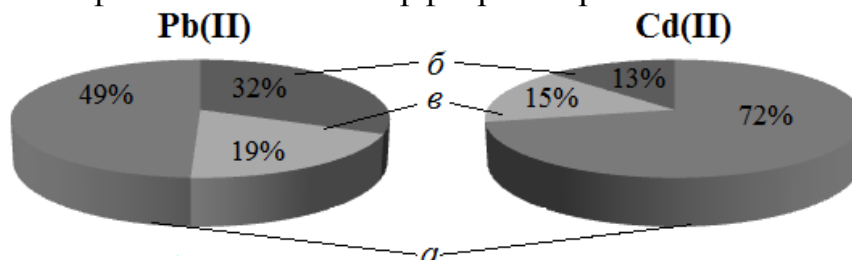


Рисунок 1 – Распределение ионов ТМ между:
 (а) твердой фазой (ионы ТМ, связанные торфом; определено методом РФА), (б) водорастворимыми компонентами торфа (ионы, связанные в комплексы) и (в) жидкой фазой (свободные ионы; определено методом потенциометрии)

Таким образом, показано, что в процессе адсорбции ТМ активное участие принимают ГК торфа, функциональные группы компонентов торфа участвуют в связывании ТМ по типу хелатообразования и ионного обмена, а преобладающим процессом в связывании ТМ является химическая адсорбция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамаюнов, С.Н. Торф и агробизнес/ С.Н. Гамаюнов. Тверь: ТГТУ, 2011.- 120 с.

2. Исследование сорбционных свойств гуминовых кислот по отношению к Cd (II) и Pb(II) / И.А. Кузнецова, К.Г. Боголицын, Н.С. Ларионов, Т.А. Бойцова, И.А. Паламарчук, А.С. Аксенов // Известия вузов. Лесной журнал, 2012, №1, с. 146-150.

3. Binding of Heavy Metals by Humic Acids: pH and Ionic Strengths Effects /K.Bogolitsyn, I.Kuznetsova, N.Larionov, I. Palamarchuk// Материалы II междурнар. конф. «Природные и синтетические наночастицы в технологиях очистки вод и почв», Москва, 2012 г. – с. 7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИИЗОПРЕНОИДОВ РАСТЕНИЙ И ГРИБОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ С ВНЕШНИМ СТАНДАРТОМ

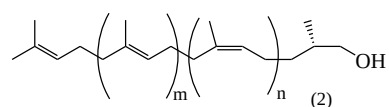
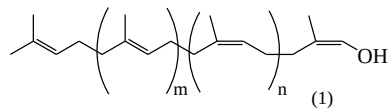
Т. П. Кукина

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова

Polyprenols were found in a number of plants, animals and microorganisms. Dolichols are partially hydrogenated polyprenols. Physiological activity of dolichols is several times higher than polyprenols one. Using a HPL-chromatography method we analysed polyisoprenoid alcohols (dolichols and polyprenols) of the lipophilic extracts of more than 40 plants species from Pinaceae, Onagraceae, Eleagnaceae, Asteraceae, Solanaceae, Vitaceae, Malvaceae, Rosaceae families. The constituents of some mushrooms of Tricholomatacea, Boletaceae Licoperdaceae families were tested at first time. Special attention was paid to the occurrence of dolichols in fruit bodies of mushrooms. Dolichols were found on this raw material at first time.

The treatment of sample was simple and the analytical results were accurate. This method may be used for chemotaxonomic purposes.

Полипренолы – полиненасыщенные алифатические разветвленные спирты регулярного строения, содержащиеся в природном сырье растительного происхождения обычно в виде смеси изопренологов брутто-формулы $H(C_5H_8)_{m+n+2}OH$, где $m+n$ чаще всего составляет от 6 до 20 (1). Полипренолы (PP) и их 2,3-дигидропроизводные – долихолы (D) (2) обнаружены в различных органах растительных и животных организмов [1, 2] в количествах 10^{-7} до 2% для PP и от 10^{-7} до 10^{-2} % для D. Долихолы ранее обнаружены в несовершенных грибах семейства *Moniliaceae* – *Aspergillus fumigatus* [4] и примитивных сумчатых грибах (*Hemiascomycetes*) из порядка дрожжей (*Saccharomycetales*) [2, 3].



PP и D вызывают интерес ученых всего мира, т.к. проявляют разнообразные виды физиологической активности при отсутствии побочных эффектов. Для полиизопреноидов различных классов характерны следующие виды физиологической активности: антитромбозная, противоопухолевая, андренергическая, гипотензивная, ранозаживляющая, гепатопротекторная и гепаторепарационная,

иммуномодулирующая, противовоспалительная и др. [1–2]. Известно, что наиболее богатыми источниками РР являются зеленые части растений [1–2], сведения об обнаружении РР в лишайниках и грибах отрывочны и малочисленны [4–8]. Данные о РР некоторых низших растений [6] не содержат количественных характеристик содержания в сырье. При этом РР гомобазидиальных грибов практически не изучены [5, 7, 8].

Используя авторскую методику, подробно описанную ранее [9], мы исследовали ряд растений на содержание РР и изучили состав изопренолоидов. В ряде растений удалось напрямую обнаружить Д и определить их содержание и компонентное распределение.

Наиболее широко нами исследованы РР растений семейства Pinaceae: 4 вида пихты, 2 вида ели, 7 видов сосны, 1 вид лиственницы. В хвое растений этого семейства нами обнаружено от 0.03 до 1% РР в свободном и ацетилированном виде. Содержание Д не превышает 3% от общей суммы полиизопреноидов. Длина цепи составляет от 12 до 22 изопреноидных звеньев. Основными являются РР-15–17 [10–14].

В семействе Onagraceae исследованы 6 видов: *Chamaenerion angustifolium*, *Chamaenerion latifolium*, *Epilobium palustre*, *Oenothera biennis*, *Clarkia unguiculata*, *Clarkia amoens*. Содержание РР не превышает 0.1%, содержание Д не превышает 13% от общей суммы полиизопреноидов. Длина цепи составляет от 12 до 27 изопреноидных звеньев. Основными являются РР-14–17 [15–16].

В семействе Eleagnaceae исследованы 3 вида: *Elaeagnus commutata*, *Elaeagnus angustifolia*, *Hippophae rhamnoides*. Содержание РР достигает 1%, содержание долихолов не превышает 3% от общей суммы полиизопреноидов. Длина цепи составляет от 9 до 20 изопреноидных звеньев. Свободные РР состоят из компонентов РР-10–12 [17–18], фракция связанных РР содержит также более длинноцепочечные компоненты, этерифицированные алифатическими кислотами C₁₂–C₂₄ [18].

В семействе Asteraceae исследованы 12 видов полыни: *Artemisia sieversiana* Willd, *Artemisia vulgaris*, *Artemisia dracunculus* L., *Artemisia sublessingiana*, *Artemisia schrenkiana*, *Artemisia absinthium* L., *Artemisia obtusiloba*, *Artemisia santolinifolia*, *Artemisia abrotanum* L., *Artemisia glauca* Pall. Полученные результаты свидетельствуют о высоком содержании долихолов в этом сырье. Содержание РР не превышает 0.07% от веса сырья, но содержание Д достигает 30% от общей суммы полиизопреноидов. Длина цепи составляет от 12 до 20 изопреноидных звеньев. Соотношение свободные-связанные РР примерно 1:1, основные компоненты РР-15–17 [19]. Связанные РР представляют собой ацетаты.

В семействе Malvaceae исследованы 6 видов, собранных как в НСО, так и в Республике Узбекистан. Мальвовые характеризуются высоким содержанием РР. Содержание РР достигает 4%, содержание Д не удалось определить из-за низкого содержания. Длина цепи составляет от 8 до 14 изопреноидных звеньев. Основными являются РР-10–12[20–21].

В семействе Solanaceae исследованы *Solanum melongena*, *S. nigrum*, *Lycopersicon esculentum*, *S. tuberosum*, *Capsicum annuum*. Содержание РР до 1%, содержание Д не удалось определить из-за низкого содержания. Длина цепи 8 – 14 изопреноидных звеньев. Основными являются РР-8–10.

Исследованы также РР некоторых розоцветных, виноградных, зверобойных. РР листьев зверобоя продырявленного состоят из 8–12 изопреновых единиц. В цветках найдены только ацетаты РР из 8–10 изопреновых единиц [22–23].

Определено содержание и состав полиизопреноидной фракции в экстрактах плодовых тел грибов: *Clitocybe nebularis*, *Armillaria mellea*, *Tricholoma populinum*, *Lycoperdon perlatum*, *Suillus luteus*, *Fomes fomentarius*, *Leccinum aurantiacum*, *Boletus edulis* f. *Pinicol*. [7, 9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хидырова Н.К., Шахидоятов Х.М.. Полипrenoлы растений и их биологическая активность // Химия природных соединений. 1997. С. 87-98.
2. Swieżewska E., Sasak W., Mankowski T., et al. The search for plant polyprenols // Acta Biochim. Polon. 1994. V. 41. P. 221–260.
3. Шибаев В.Н. Полипrenoлфосфосахара в биосинтезе углеводсодержащих биополимеров микроорганизмов // Успехи биологической химии. 1976. Т. 17. С. 187–216.
4. Stone R.J., Butterworth P.H.W., Hemming F.W. Characterization of the hexahydropolyprenols of *Aspergillus fumigatus* Fresenius // Biochem. J. 1967. V. 102. P. 443–451.
5. Tahaka Y., Kawahara S., Eng A.-H., Takei A., Ohya N. Structure of cis-polyisoprene from *Lactarius* mushrooms // Acta Biochim. Polon. 1994. V. 41. P. 303–309.
6. Rezanka T., Dembitsky V.M. Occurrence of C40-C130 Polyisoprenoid alcohols in lower plants // Phytochemistry. 1993. V. 34. P. 1335–1339.
7. Kukina T.P., Gorbunova I.A., Bayandina I.A. The mushrooms as a source of polyprenols // Int. J. of Medicinal Mushrooms. 2005. V.3. P. 425–426.
8. Баяндина И.И., Горбунова И.А., Кукина Т.П. Грибы как источник полипrenoлов // Успехи медицинской микологии. Т. 5. М.: Национальная академия микологии. 2005. С. 195.

9. Кукина Т.П., Горбунова И.А., Баяндина И.И. Полипrenoлы некоторых гомобазидиальных грибов (HOMOBASIDIOMYCETIDAE) // Химия растительного сырья. 2007. 3. С. 33–38.
10. Малыхин Е.В., Ваганова Т.А., Кукина Т.П. и др. ДЗ пихты сибирской как сырье для производства биологически активных веществ // Химия в ИУР. 2007. 15. С. 291–308.
11. Шмидт Э. Н., Черненко Г. Ф., Кукина Т. П., Покровский Л. М. Экстрактивные вещества хвои ели сибирской *Picea obovata Ledeb.* // Химия природных соединений. 2008. 44. 4. С. 409–410.
12. Кукина Т.П., Сальникова О.И. Липофильные компоненты хвои лиственницы сибирской *Larix sibirica* // Конф. «Актуальные проблемы химии природных соединений», Ташкент, 2009. С. 21.
13. Кукина Т.П., Баяндина И.И. Микроэлементы и биологически активные компоненты некоторых видов пихты // Конф. «Химия и полная переработка биомассы леса», С-Пб. 2010. С. 57–58.
14. Kukina T.P. The Comparative Study of Two-needle and Five-needle Pines Polyprenols as a Taxonomic Tool // Conf. «Breeding and Genetic Resources of Five-Needle Pines», Tomsk, Russia, 2011. P. 35–36.
15. Кукина Т.П., Сальникова О.И., Фролова Т.С. Липофильные компоненты Иван-чая и других кипрейных – основа для получения биологически активных препаратов / Современные проблемы фитотерапии и этнического травничества. М.: 2010. 346 стр. С. 202–210.
16. Кукина Т.П., Фролова Т.С. Полиизопреноидные спирты иван-чая *Chamaenerion angustifolium* семейства Onagraceae // «Актуальные проблемы химии природных соединений», Ташкент, 2010. С. 169.
17. Kukina T.P., Salnikova O.I. Study of Eleagnaceae Extracts by GC-MS and HPLC // Conf. «Current issues of natural products chemistry and technology», Novosibirsk, 2012. P. 39.
18. Кукина Т.П. // Биологически активные изопреноиды листьев облепихи: Дис. ... канд. хим. наук: Новосибирск, 1992.
19. Кукина Т.П., Фотина З.В., Чесных А.В. и др. Полиизопреноиды полыни. // Конф. «Новые достижения в химии и химтехнологии растительного сырья», Барнаул, 2005. С. 444–447.
20. Хидырова Н.К., Рахматова М.Ж., Кукина Т.П. и др. Полипrenoлы и тритерпеноиды *Alcea nudiflora* семейства *Malvaceae* // Химия природ. соедин. 2012. 2. С. 169–174.
21. Киямова С.Э., Хидырова Н.К., Кукина Т.П., Шахидоятов Х.М. Нейтральные компоненты листьев *Abutilon theophrasti* семейства *Malvaceae* // Химия природ. соедин. 2012. 2. С. 266–267.
22. Zokirova U.T., Mamatkulova N.M., Khidyrova N.K., Kukina T.P., Shakhidoyatov Kh.M. Comparison of polyprenols from the leaves of two sort's grape // Conf. «Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine» S-Pb., 2011. P.297

23. Кукина Т.П., Баяндина И.И., Покровский Л.М. Неполлярные компоненты экстрактов зверобоя продырявленного // Химия растительного сырья. 2007. 3. С. 39–45.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ КИСЛОТНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ЦЕЛЛОЛИГНИНА БЕРЕЗЫ

Н.А.Кутакова

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова

Lignin after hydrolysis and cellolignin from birch timber were processed by sulphuric acid or oleum. The details of IR-spectroscopy, elemental analyzes and analyzes of functional groups of the products have been considered. Cellolignin after processing by oleum is more active to ion exchange thanks presence of carboxyl and phenolic hydroxyl groups. Sulphogroups were not detected. The products have developed macroporous structure.

Кислотная карбонизация гидролизного лигнина (ГЛ) и целлолигнина (ЦЛ) отходов переработки хлопка и кукурузы используется в производстве сорбентов для очистки пентозных гидролизатов от красящих веществ. Изучение особенностей поведения ГЛ и ЦЛ березовой древесины имеет как теоретическое, так и практическое значение. Для выбора типа реагента (концентрированная серная кислота или олеум) и обоснования режима обработки требуется сравнение параметров пористой структуры, исследование химического состава. Сопоставление результатов позволяет сделать предположения о механизме образования сорбентов. ГЛ и ЦЛ получены на полупромышленной установке в режиме пентозно-гексозной и пентозной варок, сорбенты – на лабораторной установке при расходе реагента 200 % от массы сырья, температуре 170-190 °С.

По результатам элементного анализа (табл. 1) обработка ЦЛ сопровождается увеличением содержания углерода с 50,9 до 56,4 (олеум) и до 59,0 % (кислота), что можно связать с преобладанием эффекта отщепления спиртовых гидроксильных полисахаридов при сохранении углеродного скелета над отщеплением пропановых цепей макромолекул лигнина. Обработка ГЛ, содержащего лишь трудногидролизуемые полисахариды, сопровождается деструкцией и окислением с введением кислородсодержащих групп по месту разрыва алкил-арильных С-С-связей, содержание углерода незначительно снижается (с 64,5 до 61,8 и 62,5 %) при одновременном повышении содержания кислорода на 2...3 %.

Сера вводится в структуру продуктов из ЦЛ и ГЛ в количестве от 1,1 до 1,3 % независимо от вида реагента, причем, вероятно, связана с углеродным скелетом непосредственно. Сирингилпропановые структуры

лигнина березы с трудом подвергаются окислительному сульфированию, поэтому сульфогруппы не формируются.

Таблица 1. Элементный состав сырья и продуктов обработки, %

Материал	C	H	O	S
ЦЛ	50,87	8,02	41,11	0
ГЛ	64,56	7,29	28,15	0
Обработка кислотой				
Сорбент из ЦЛ	58,15	5,29	35,58	0,98
	59,81	5,07	33,71	1,41
Среднее	58,98	5,18	34,65	1,20
Сорбент из ГЛ	62,58	5,81	30,02	1,49
	62,46	5,82	30,74	0,98
Среднее	62,54	5,82	30,38	1,24
Обработка олеумом				
Сорбент из ЦЛ	57,45	4,87	36,35	1,33
	55,39	5,46	37,85	1,30
Среднее	56,42	5,16	37,10	1,32
Сорбент из ГЛ	61,82	5,76	31,24	1,18
	61,70	5,72	31,75	0,83
Среднее	61,76	5,74	31,50	1,01

Определен состав функциональных (ионогенных) групп по [1]: общие кислые – с NaOH в растворе NaCl, сильнокислые (сульфо- и карбоксильные) – кальций-ацетатным методом, гидроксильные – хемосорбционным методом с BaCl₂. Функциональный анализ сырья и продуктов (табл. 2) показал, что при обработке ЦЛ независимо от реагента активнее образуются карбоксильные группы (4,5 мг-экв/г); фенольные гидроксилы в количестве 3,3 мг-экв/г – при использовании олеума. При обработке ГЛ олеумом содержание –COOH групп выше, чем при обработке кислотой, но по сравнению с продуктами из ЦЛ их содержание значительно ниже – 2,8 и 3,3 мг-экв/г. Содержание общих кислых групп в ГЛ выше, чем в ЦЛ (3,12 и 2,48 мг-экв/г соответственно), однако при обработке ЦЛ они формируются активнее: 7,8 мг-экв/г – в сорбентах из ЦЛ и 6,6 мг-экв/г – из ГЛ (при обработке олеумом).

Определение общего объема пор проведено по влагоемкости, объема микропор – по сорбции паров бензола. Сопоставляя параметры пористой структуры продуктов (табл. 2), можно отметить незначительные различия при использовании реагентов разной концентрации. Объем макропор в сорбентах зависит от содержания углеводов в сырье: макропоры

формируются в большей степени при обработке ЦЛ (1,89-2,07). Микропоры не образуются, в продуктах их содержание ниже, чем в сырье.

Таблица 2. Содержание ионогенных групп, мг-экв/г, и объем пор, см³/г

Материал	Общие кислые	Карбоксильные	Фенольн. гидрокс.	Общий объем	Объем микропор	Объем макропор
ЦЛ	2,48	0,18	2,30	1,60	0,31	1,29
ГЛ	3,12	0,24	2,88	1,53	0,37	1,16
Обработка кислотой						
Сорбент из ЦЛ	7,01	4,40	2,61	2,09	0,14	1,95
	6,70	4,59	2,11	2,04	0,15	1,89
Сорбент из ГЛ	6,45	2,80	3,65	1,92	0,20	1,72
	6,26	2,88	3,38	1,91	0,26	1,65
Обработка олеумом						
Сорбент из ЦЛ	7,63	4,30	3,33	2,20	0,13	2,07
	7,95	4,57	3,38	2,11	0,12	1,99
Сорбент из ГЛ	6,53	3,58	2,95	2,05	0,25	1,80
	6,72	3,10	3,62	2,00	0,27	1,73

Примечание: приведены данные для двух образцов, средние значения не указаны.

Построены изотермы сорбции йода и метиленового голубого (МГ) (рис. 1). По величине предельной сорбции веществ (a_{∞}) в условиях подчинения экспериментальных данных теории Лэнгмюра рассчитана удельная поверхность. Для сорбента, полученного из ЦЛ, она составляет 770/788 м²/г – по йоду и 1110/1220 м²/г – по МГ (кислота / олеум).

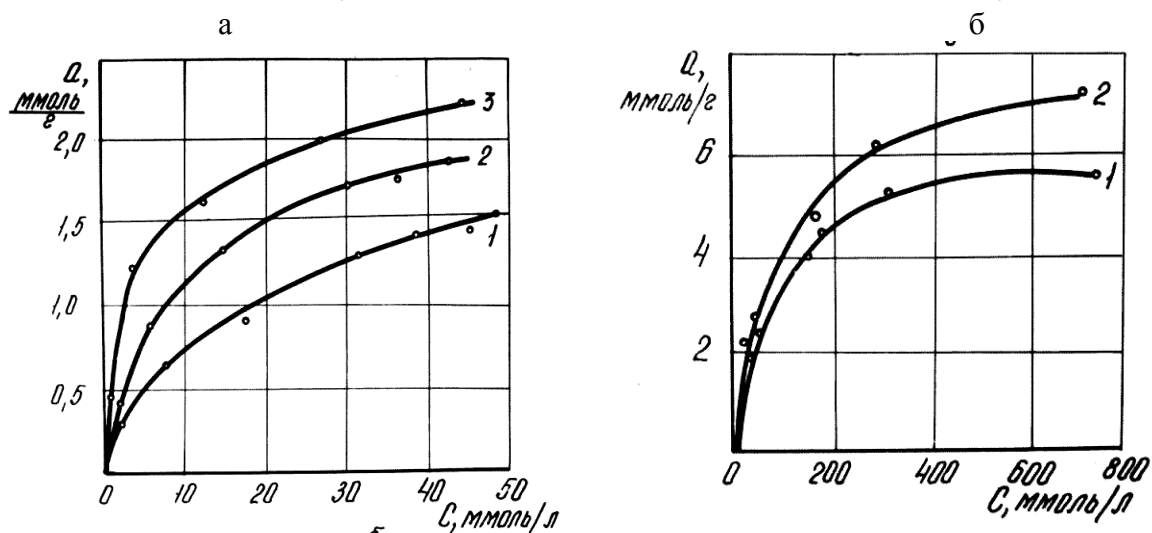


Рис. 1. Изотермы сорбции йода (а) и метиленового голубого (б) продуктом карбонизации ЦЛ серной кислотой (1) и олеумом (2, 3).

Данные химического анализа продуктов кислотной карбонизации подтверждают ИК-спектры (рис. 2). Положение основных полос

поглощения для продуктов из ЦЛ и ГЛ с использованием кислоты и олеума совпадает. Наиболее существенные изменения в спектрах продуктов по сравнению с ЦЛ и ГЛ лежат в области 2800-3000 и 700-1000 см^{-1} и обусловлены валентными и деформационными колебаниями связи С-Н, а также в области 1515 см^{-1} , связанной со скелетными колебаниями бензольного кольца. Участием –ОН групп в реакции дегидратации объясняется снижение интенсивности поглощения в области 3400 и 1000-1120 см^{-1} . При обработке лигнина кислотой происходит разрушение сложноэфирных связей, отщепление метильных, метоксильных групп и образование карбоксильных групп, что нашло отражение в снижении поглощения при 1025, 1225, 1467 см^{-1} и увеличении при 1726 и частично при 2580 см^{-1} . В спектре не обнаружены сильные полосы поглощения в области 1210-1190 см^{-1} , приписываемой колебаниям сульфогрупп.

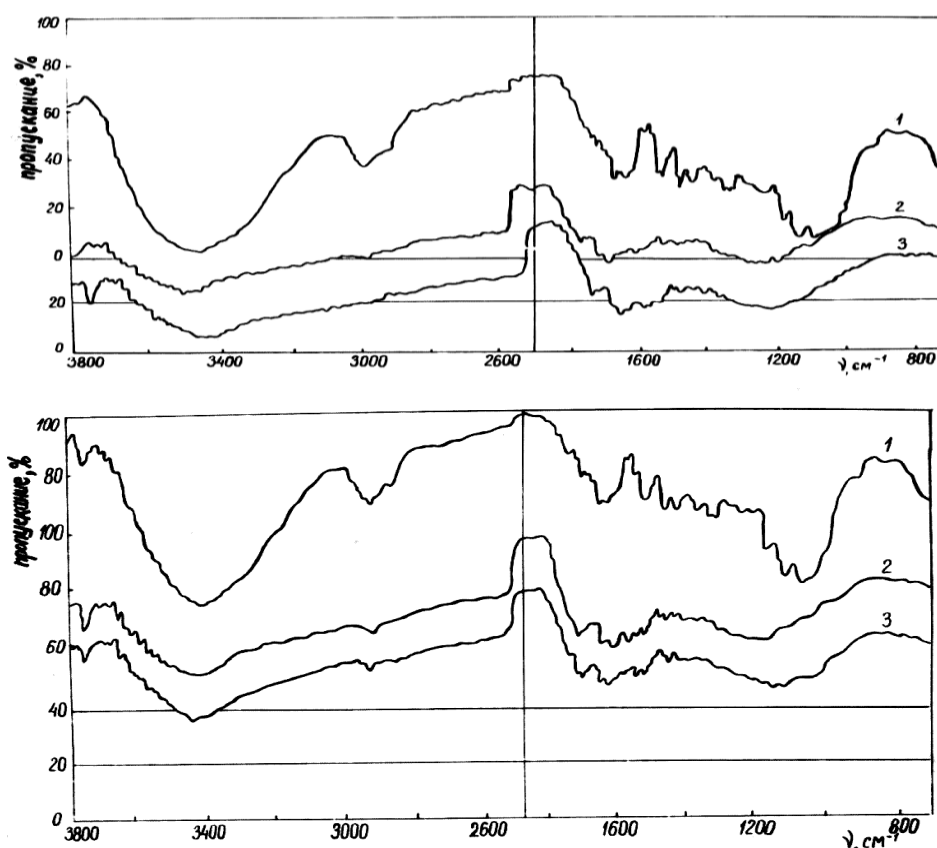


Рис. 2. ИК-спектры гидролизного лигнина березы (1) и продуктов карбонизации кислотой (2) и олеумом (3).

Таким образом, в процессе обработки ЦЛ и ГЛ серной кислотой формируются продукты с ионообменными и сорбционными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.

ВАРКА ДРЕВЕСИНЫ ПРИ МЯГКИХ УСЛОВИЯХ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ МЕТИЛСУЛЬФАТ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И ЕЁ СМЕСИ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

К.Г.Боголицын, А.В.Ладесов, Д.С.Косяков, А.С. Амосов

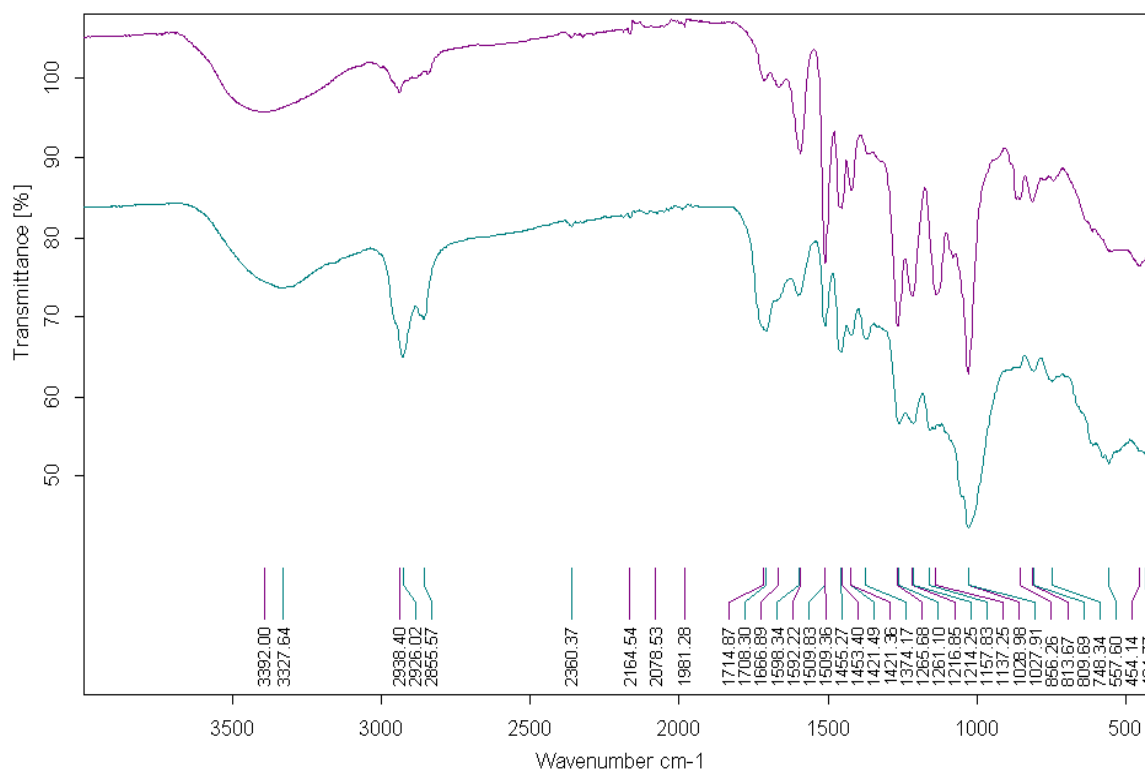
Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск

Studied wood processing with 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate and double system IL+DMSO.

Ионные жидкости на основе солей имидазолия в последнее время находят всё большее применение в химии растительного сырья. Известно, что такие ионные жидкости способны растворять не только отдельные компоненты древесины, но и древесину целиком. Нашей задачей было изучить возможность варки древесины с использованием ионной жидкости метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия, а также с бинарной системой метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолий-ДМСО с последующим выделением лигнина из варочного раствора.

Варки проводили без продувания инертным газом. 50 г ионной жидкости нагревали до 100°C, засыпали предварительно обессмоленные опилки с размером частиц около 150 мкм в количестве 5% от массы ИЖ. Увеличение массовой доли опилок приводило к увеличению вязкости раствора, что негативно сказывалось на перемешивании. Длительность варки 2 часа. Горячий раствор отфильтровывали, опилки промывали водой до полного избавления их от остатков ионной жидкости. Фильтрат разбавляли избытком воды и оставляли на ночь в прохладном месте. Получившийся осадок фильтровали на нейлоновом фильтре, промывали водой для избавления от остатков ионной жидкости. Образец сушили в лиофильной установке. При варке в бинарной системе соотношение компонентов ИЖ:ДМСО=9:1.

Получившийся образец представляет собой порошок жёлто-коричневого цвета. Слабо растворим в ДМФА. На рисунке 1 приведен ИК-спектр образца.



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\Ladesov\05-05-12\DIOXANLIGNIN.0	DIOXANLIGNIN	Vertex 70+GladiATR	12/05/2012
C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\Ladesov\18-03-13\lignin_water.0	lignin_water	Vertex 70+GladiATR	18/03/2013

Page 1/1

Рисунок 1 – Спектр образца после варки древесины с [bmim]MeSO₄ в сопоставлении со спектром диоксанлигнина

По полученным данным можно сделать вывод, что образец является смесью лигноцеллюлозных материалов, что может говорить о частичном растворении древесины во время варки. Важной остается задача селективного разделения лигноцеллюлозных веществ после варки и их характеристика.

Работа выполнена в ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №11-03-98808-p_север_a).

ИЗУЧЕНИЕ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНО-СПИРТОВОЙ СРЕДЕ

Д.Е. Лахманов, Ю.Г. Хабаров, В.А. Попов

Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск

Studied depolymerization of hydrolytic lignin by the action of nitric acid in an aqueous-alcoholic medium. Found that the depolymerization is more efficient than using an aqueous solution of nitric acid.

Азотная кислота является важным химическим реагентом, который используется в реакциях электрофильного нитрования и в то же время является окислителем и оказывает большое влияние на лигноцеллюлозные материалы. Некоторое время широко проводились исследования по разработке азотно-кислой варки целлюлозы, результаты которых были даже использованы в промышленных условиях. Азотная кислота используется для производства нитроцеллюлозы - основы порохов, лаков, эмалей, пластмасс. В аналитической практике химии древесины известны различные направления использования азотной кислоты. Изменение среды, в которой протекает реакция, может оказать кардинальное влияние на ход реакции и характер образующихся продуктов.

Целью исследования было изучить превращения технического гидролизного лигнина (ГЛТ) под действием азотной кислоты в водно-спиртовой среде (САС). Реакцию ГЛТ с азотной кислотой в водной или водно-спиртовой среде проводили в установке с обратным холодильником при нагревании на кипящей водяной бане.

При изучении влияния жидкостного модуля на деполимеризацию ГЛТ было установлено, что наибольшая растворимость ГЛТ достигается при значении жидкостного модуля 19...21. При других значениях доля не растворившегося ГЛТ почти в 1,5 раза больше. Масса растворившейся части ГЛТ при увеличении жидкостного модуля от 13 до 20 увеличивается в два раза, а затем, при больших значениях модуля – снижается почти в два раза.

Таблица 1 – Результаты исследования влияния жидкостного модуля

№	Жидкостный модуль	Масса продукта, г		
		растворившегося	не растворившегося	общая
1	13	2,79	1,74	4,53

2	17	3,88	1,39	5,27
3	19	5,41	1,1	6,51
4	21	5,73	1,02	6,75
5	23	3,89	1,4	5,29
6	25	2,58	1,53	4,11

При проведении реакции в водной среде выход растворившейся части составляет примерно 30 % по сравнению с результатами, достигнутыми в водно-спиртовой среде.

Водный и водно-спиртовой раствор азотной кислоты по-разному действуют не только на лигнинные соединения, но и на углеводы. В образце ГЛТ доля лигнина Класона составляет 65...68 %. На углеводную часть приходится примерно 30 %. Опыты с хлопковой целлюлозой и бленой сульфатной целлюлозой показали, что в водной среде растворяется примерно 9,1 % хлопковой и 21,7 % бленой сульфатной целлюлозы. А в водно-спиртовой эти показатели составили 3,6 и 10,4 % соответственно.

Для характеристики продуктов деполимеризации были записаны электронные спектры спиртовых и щелочных растворов, а так же ИК-спектры.

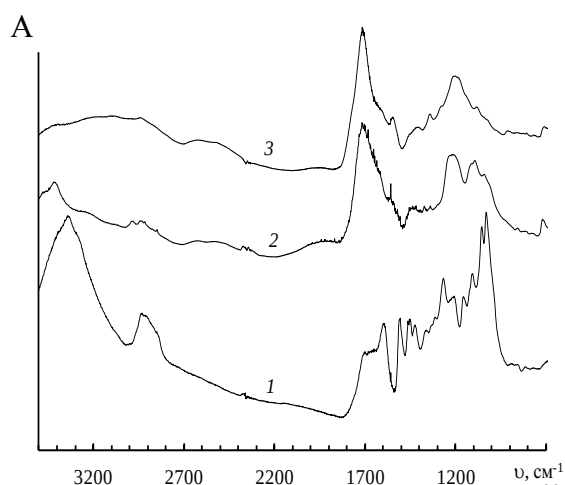


Рис. 1 – ИК-спектры исходного ГЛТ (1), продуктов деполимеризации азотной кислотой в водно-спиртовой среде (2) и в водной среде (3)

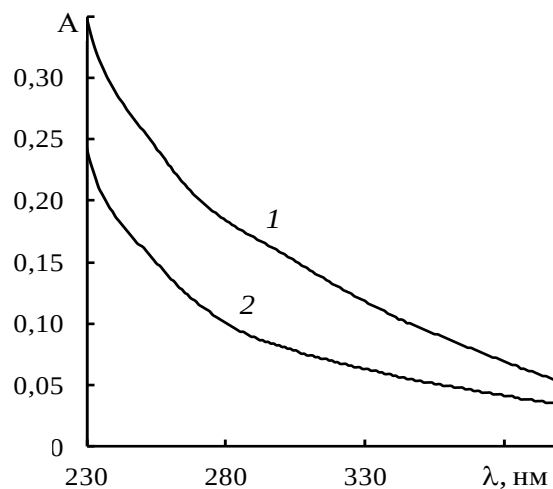


Рис. 2 – Электронные спектры щелочных растворов продуктов деполимеризации с азотной кислотой в водно-спиртовой среде (1) и в водной среде (2). Концентрация продуктов 0,01 мг/л

Как видно из рисунка 1, ИК-спектры сильно отличаются от спектра исходного ГЛТ. В области 1700 см^{-1} появляется интенсивная полоса поглощения, которая обычно приписывается колебаниям оксо-группы карбонильных соединений и карбоновых кислот. Поглощения в области 1300 см^{-1} может быть свидетельством накопления NO_2 -групп. Практически

полностью исчезают полосы поглощения валентных колебаний бензольного кольца в области $1500...1600\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о том, что деполимеризация ГЛТ сопровождается разрушением бензольных колец. На это указывают и электронные спектры, на которых отсутствует характерная для лигнинов полоса поглощения в области 280 нм.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМООКИСЛЕННЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Т.Н.Луговицкая¹, К.Н.Болатбаев¹, С.С.Набойченко²

¹Северо-Казахстанский государственный университет

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б.Н.Ельцина

The results of studies of the properties of liginosulfonates of various molecular weight and functional composition are given. The oxidation of liginosulfonates with oxygen in an autoclave was found to be accompanied by a decrease in the hydroxyl groups number and an increase in the carbonyl groups number in the products. Under the rigid conditions, liginosulfonates undergo the chemical destruction to form the low-weight carboxy-derivatives. Surface activity of the liginosulfonates is consistent with the features of their composition, depending on the extent of the oxidation-reduction reactions.

Лигносультфонаты (ЛС) выполняют роль поверхностно-активных добавок, способных удалять пленки образуемой элементной серы с поверхности сфалерита при автоклавной переработке сульфидного сырья. Опыт промышленного использования технических ЛС выявил существенное ухудшение их поверхностно-активных свойств во времени, при вариациях парциального давления кислорода и ионно-молекулярного состава пульпы.

Технические ЛС, по своей химической природе, являются ароматическими полимерами нерегулярного строения, состоящими из фенилпропановых структурных единиц, связанных друг с другом различными типами связей и содержащими большое количество функциональных групп, способных участвовать в окислительно-восстановительных превращениях. Установление закономерностей развития вышеуказанных процессов, идентификация составов продуктов и их поверхностно-активных свойств представляет теоретический интерес и является основой для оптимизации режимов выщелачивания.

Цель данной работы: идентифицировать состав и исследовать свойства модифицированных окислительной обработкой лигносультфонатов. При проведении исследований использовали технический образец лигносультфоната - ЛС№1 со средневзвешенной молекулярной массой 16900, а также высокомолекулярный образец - ЛС№2 ($\bar{M} = 46300$ а.е.м.). Закономерности окисления ЛС молекулярным

кислородом в автоклавных режимах исследовали при их фиксированном содержании ($C_{\text{ЛС}}=13,3 \text{ г/дм}^3$). Варьировали температуру (393-430 К), давление кислорода (0,2-0,8 МПа), продолжительность обработки (0,5÷3,0 часа). Развитие процессов окисления контролировали по изменению ОВП, рН, удельной электропроводности растворов и ИК-спектрограмм продуктов.

Количественное образование карбоксильных, карбонильных и ортохиноидных групп фиксировали в режимах «мягкого» окисления (383К, $\text{PO}_2 < 0,3 \text{ МПа}$, 1 час), наблюдали уменьшение рН растворов (от 4,3-5,4 до 3,4-3,5), рост значений ОВП (от 185 до 385 мВ) и удельной электропроводности (от 12-20 до 370-440 мкСм^{-1}). При этом в спектрах окисленных образцов, в сравнении с исходными, отмечали уменьшение интенсивности пиков при 3420 см^{-1} , и их увеличение при 1720 и 1640 см^{-1} , относящихся соответственно гидроксогруппам и к валентным колебаниям карбонильных групп (C=O).

В более «жестких» режимах окисления (428К, $\text{PO}_2 > 0,5 \text{ МПа}$, 3 часа) на спектрограммах окисленных образцов исчезли полосы поглощения при 1510 см^{-1} , что свидетельствует о химической деструкции бензольных колец с образованием низших карбоксипроизводных.

Для дальнейших исследований отобрали по два образца, окисленных в мягких режимах (383К, $\text{PO}_2 = 0,3 \text{ МПа}$, 1 час) – ЛСОН₁-М и ЛСОН₂-М и в более жестких условиях (428К, $\text{PO}_2 = 0,7 \text{ МПа}$, 3 часа) – ЛСОН₁-Б и ЛСОН₂-Б. По результатам измерения удельной электропроводности, окислительно-восстановительных потенциалов, рН и поверхностного натяжения растворов с различным содержанием активированных ЛС было установлено:

1. В растворах окисленных образцов по мере увеличения их концентраций (от 0,01 до $0,64 \text{ г/дм}^3$) отмечали существенное уменьшение рН (от 4,3-5,4 до 3,4-3,5), увеличение ОВП (от 185 до 385 мВ) и удельной электропроводности (от 12-20 до 370-440 мкСм^{-1}); при этом наибольший эффект в изменениях этих характеристик фиксировали в присутствии низкомолекулярных окисленных образцов, соответственно ЛСОН₁-М и ЛСОН₁-Б. С увеличением концентрации ЛСОН₂-М в растворах увеличивались рН и α , уменьшались значения ОВП.

2. В сравнении с неактивированными лигносульфонатами большей поверхностной активностью в растворах характеризуются окисленные разновидности ЛСОН₁-М и ЛСОН₂-М; минимум поверхностного натяжения ($\sigma = 0,062\text{-}0,068 \text{ Дж/м}^2$) в растворах ЛСОН₁-М отмечали при концентрациях $0,04\text{-}0,16 \text{ г/дм}^3$, для ЛСОН₂-М в более концентрированных

растворах (свыше 0,16 г/дм³). Продукты жесткого окисления (ЛСОН[№]1-Б и ЛСОН[№]2-Б) проявляют поверхностно-инактивные свойства.

Таким образом, по результатам выполненных исследований можно заключить, что одной из причин ухудшения функционального действия лигносульфонатов при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов являются их сопутствующие окислительно-восстановительные превращения, приводящие к образованию новых соединений.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ДИФфуЗИОННАЯ МОДЕЛЬ С УЧАСТИЕМ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

*Н. А. Макаревич¹, Н.И. Богданович, С.И. Третьяков, Е.Н. Коптелова,
Н.А. Кутакова*

Северный (Арктический) федеральный университет им М.В. Ломоносова,
г. Архангельск. E-mail: nikma@tut.by; lesochim@narfu.ru

With participation of components of vegetable raw materials diffusive kinetic model adjusted for not ideality of interphase processes is received.

Для понимания механизма протекания межфазовых процессов необходимо знание кинетических характеристик этих процессов. Технологические процессы (ад- и абсорбция, ректификация, сушка, экстракция), скорость протекания которых определяется скоростью переноса вещества из пограничных фаз, называют массообменными [1]. Скорость массообменных процессов часто лимитируется молекулярной диффузией, тогда их называют диффузионными. Для процессов, связанных едиными явлениями конвективного перехода и молекулярной диффузии, могут быть использованы общие кинетические уравнения. На практике не редко применяют для характеристики реальных технологических процессов уравнения кинетики для идеальных процессов, не учитывающих множество факторов, вызывающих отклонение систем от идеальности. И взамен градиента химического потенциала $\text{grad}\mu$, как движущей силы потока частиц в химическом поле, выбирают градиент концентрации частиц $\text{grad}C$. Связано это с известными трудностями в определении химического потенциала μ_i :

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln a_i, \quad (1)$$

где a_i – термодинамическая активность компонента потока частиц ($a = C \cdot \gamma$, γ – коэффициент активности), μ_0 – стандартное значение химического потенциала, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Протекание процессов в той или иной мере связано с переносом какой-либо субстанции – количества движения (импульса), теплоты, вещества (массы), иногда нескольких субстанций одновременно, поэтому для характеристики любой системы достаточно трех потоков: массы (или компонента), теплоты (энтальпии) и импульса.

Перенос вещества в однофазной сплошной изотропной среде (в ограниченном пространстве) осуществляется молекулярным и конвективным путем, выражаемый через $\text{grad}C$:

$$q_i = q_m + q_k = -D_i \text{grad}C, \quad (2)$$

здесь D_i – коэффициент диффузии идеального процесса i – компонента (масса вещества, диффундирующая в единицу времени через единицу поверхности с $\text{grad}C = 1$)

Как следствие закона Фика дифференциальное уравнение одномерной диффузии примет вид :

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{D_i \partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (3)$$

Уравнение (3) являются дифференциальным уравнением переноса вещества и описывают поле концентраций в сплошном потоке однофазной изотропной среды.

Однако строго термодинамический подход требует, что для изотермического процесса в сплошной изотропной среде движущую силу молекулярного переноса вещества необходимо выражать через градиент химического потенциала:

$$q_\mu = L_\mu \text{grad}\mu, \quad (4)$$

здесь L_μ – коэффициент массопроводности (масса вещества, диффундирующая в единицу времени через единицу поверхности с $\text{grad}\mu = 1$).

С учетом (1) выражение (4) заменим

$$q_\mu = [L_\mu RT(1/a_i)] \text{grad} a_i, \quad (5)$$

Отсюда и введено строгое понятие коэффициента диффузии

$$D_i = [-L_\mu RT(1/a_i)]. \quad (6)$$

В дифференциальной форме

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i (\ln a_i / \ln C_i) \partial^2 C_i / \partial x^2. \quad (7)$$

Таким образом, коэффициент молекулярной диффузии D_i – термодинамическая константа, которую можно получить только в идеальном процессе. В реальном процессе необходимо определять активности, поэтому вместо D_i оперируют понятием эффективный или кажущийся коэффициент диффузии D_e , который может служить как некая полезная технологическая характеристика.

В настоящей работе предложено кинетическое уравнение для экстракции компонентов веществ из растительного сырья, в основу которого положено экспоненциальное кинетическое уравнение для идеального процесса с поправочным коэффициентом, по физическому смыслу близкому коэффициенту активности γ . Уравнение получено ранее

авторами [2,3] для кинетики поверхностного натяжения и адсорбции, т.е. для межфазовых процессов. Поскольку экстракция, ректификация, сушка по своей природе межфазовые процессы, поэтому представляет практический интерес проверить эти уравнения в приложении к экстракции.

При изучении кинетики адсорбционных и экстракционных процессов классические уравнения адсорбции для идеальных процессов не применимы. *Экстрактивные вещества* очень разнообразны по составу и количественному соотношению компонентов в зависимости от их природы (гидрофобные, гидрофильные) и от микроструктуры растительной ткани. Отсюда сложность учета всевозможных параметров структуры растительной ткани – форма, длина, извилистость, пористость и т.д., а также технологических параметров – скорости перемешивания, дисперсионного состава твердой фазы и т.д.

Для границы раздела жидкость - газ через соответствующие величины поверхностного натяжения может быть использовано модифицированное уравнение [2,3]:

$$(\sigma_{\tau}-\sigma_p)/(\sigma_0-\sigma_p)=\exp(-k_c\tau)^{\gamma}, \quad (8)$$

где σ_0 - поверхностное натяжение растворителя (для водных растворов - воды), σ_{τ} и σ_p – поверхностное натяжение раствора в момент времени τ и в условиях равновесия (статическое значение), k_c – константа скорости идеальной адсорбции, степенной коэффициент γ - коэффициент активности, учитывающий взаимодействия частиц в адсорбционном слое, т.е. отклонение исследуемой системы от идеальности. Разности $\sigma_0-\sigma_p$ соответствует поверхностное давление π .

Для идеального процесса, т.е. при $\gamma=1$ уравнение (8) переходит в кинетическое уравнение ленгмюровского типа

$$(\sigma_{\tau}-\sigma_p)/(\sigma_0-\sigma_p)=\exp(-k_c\tau), \quad (9)$$

которое часто представляют в форме уравнения адсорбции

$$\Gamma_{\tau}=\Gamma_p [1-\exp(-k_c\tau)], \quad (10)$$

где Γ_{τ} и Γ_p – соответственно величины адсорбции в момент времени τ и в условиях равновесия.

С учетом межчастичных (межмолекулярных) взаимодействий, т.е. для реальной адсорбции уравнение (10) должно быть представлено в виде

$$\Gamma_{\tau}=\Gamma_p [1-\exp(-k_c\tau)^{\gamma}]. \quad (11)$$

Уравнения (8) и (11) могут быть использованы при обработке экспериментальных кинетических данных по измерению адсорбции и поверхностного натяжения растворов ПАВ на границе жидкость-газ, а так

же при изучении кинетики адсорбции ПАВ из растворов на твердых поверхностях. То есть можно определить не только константы скорости процесса, но что самое важное, коэффициенты активности γ исследуемых в процессе адсорбции растворов ПАВ.

Для удобства компьютерных расчетов выразим k_c^γ через β - константу скорости реального адсорбционного процесса. Тогда (8), (11) примут вид

$$(\sigma_\tau - \sigma_p)/(\sigma_0 - \sigma_p) = \exp(-\beta\tau^\gamma), \quad \Gamma_\tau = \Gamma_p [1 - \exp(-\beta\tau^\gamma)] \quad (12)$$

Кинетику экстрагирования, например, бетулина из коры березы представим аналогично уравнениям (8, 11) в форме:

$$(C_\tau - C_p)/(C_0 - C_p) = V \exp(-D\tau^\gamma), \quad (13)$$

где C_τ, C_0, C_p — соответственно концентрация целевого компонента в момент времени τ , начальное и равновесное (конечное) значение, D — коэффициент молекулярной диффузии.

Так же как и в (12) для компьютерных расчетов выразим D^γ через D_e эффективный коэффициент массопередачи реального экстракционного процесса. Тогда (13) примет вид

$$(C_\tau - C_p)/(C_0 - C_p) = V \exp(-D_e\tau^\gamma). \quad (14)$$

Замечательным свойством уравнений (12,14) является уникальная возможность получения коэффициентов активности γ , а с ними из равенства $k_c^\gamma = \beta$ констант скоростей k_c и равенства $D^\gamma = D_e$ коэффициентов диффузии D , как физических констант, несущих надежную информацию об исследуемых гетерогенных системах.

Для наглядности приведем массообменный процесс экстрагирования раствором этанола капиллярно-пористой бересты с целью выделения бетулина и других экстрактивных веществ (ЭВ). В этом сложном экспериментальном процессе были созданы условия, моделирующие массообменный периодический процесс с достаточной длительностью установления равновесия, при котором равновесная концентрация извлекаемого вещества в растворе, заполняющем поры частиц твердого тела заданного размера, такая же, как в получаемом растворе. Характерный вид логарифмической зависимости безразмерного симплекса концентраций ЭВ и бетулина $(C_\tau - C_p)/(C_0 - C_p)$ от τ при экстракции образца бересты со средним размером частиц 2,6x2,5x1,6мм этиловым спиртом аппроксимирован уравнением для бетулина: $\ln[(C_\tau - C_p)/(C_0 - C_p)] = -0,000202\tau - 3,515$ с коэффициентом достоверности 0,928; для ЭВ $\ln[(C_\tau - C_p)/(C_0 - C_p)] = -0,000232\tau - 2,64$ с коэффициентом достоверности 0,975.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. - М.: Колос, 2010. - 478 с.
2. Макаревич Н.А., Дихтиевская Л.В. Латеральные взаимодействия в кинетической модели адсорбции. //Журнал физич. химии 1991 Т. 65. № 2 с.453-457.
3. Макаревич Н.А., Дихтиевская Л.В. Гидрофобные взаимодействия при адсорбции олигоэфирных фторированных ПАВ на границе жидкость-газ. //Журнал физич. химии 1993 Т. 67. № 3 с.542-544.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ В СИСТЕМЕ O_3/H_2O_2

Н.А. Мамлеева¹, Г.Е. Абросимова², А.Н. Харланов¹, В.В. Лунин¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет (Россия)

²Институт физики твердого тела РАН, г.Черноголовка, Московская обл.
(Россия)

Ozonation of aspen sawdust in the presence of hydrogen peroxide was investigated. Wood samples were studied by UV diffuse reflection, IR and X-ray diffraction methods. The principle ways of wood transformations were found to be related to lignin structures degradation as well as carbohydrate component disturbance. Both lignin destruction and carbohydrate oxidation result in crystalline phase content increase. A deepness of the chemical and structural conversions of the substrate is due to hydrogen peroxide concentration in O_3/H_2O_2 system.

Разработка современных методов конверсии растительного сырья требует рассмотрения комплекса научно-практических задач, включая проблему охраны окружающей среды. Экологически наиболее безопасными делигнифицирующими агентами считают пероксид водорода и озон. Поиск эффективных методов делигнификации растительного сырья привел к изучению воздействия различных комбинаций озона с пероксидом водорода, предполагающих их одновременное или последовательное использование. Показано [1], что предварительная обработка древесины осины раствором H_2O_2 , позволяет повысить степень делигнификации под действием озона.

Задача данной работы - изучить превращения древесины осины под воздействием озона после предварительной обработки раствором H_2O_2 различной концентрации, установить основные направления структурных превращений древесины под воздействием озона и системы O_3/H_2O_2 .

Проведено озонирование образцов древесины осины (фракция с размером частиц 0,315 - 0,63 мм), обработанных растворами H_2O_2 с концентрацией от $6,0 \times 10^{-4}$ до $2,0 \times 10^{-1}$ моль/л при pH 6,0. Содержание воды в образцах - 50, 60 и 90%. Озонирование проводили в реакторе с проходным слоем при температуре 25°C, концентрации озона 90 мг/л и скорости потока 2-5 л/час до полного прекращения поглощения озона. Из кинетических кривых зависимости концентрации озона на выходе из

реактора получены кинетические зависимости удельного расхода озона ($Q_{r,sp}$) и скорости поглощения озона [1].

Выходы озонированной древесины, растворимых и нерастворимых продуктов озонирования определяли гравиметрически и относили к массе абсолютно-сухой исходной древесины (асд). Содержание лигнина в образцах определяли по Комарову.

Образцы древесины исследовали методами УФ спектроскопии диффузного отражения (Specord M-40) и ИКС (Equinox 55/S) [1,2]. Рентгенограммы древесины осины регистрировали на дифрактометре Siemens D-500, излучение CoK_{α} ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$). Аппроксимация рентгенограмм проведена с применением функций Фойгта. Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) определяли по формуле Селякова - Шеррера.

Дифрактограмма древесины осины характеризуется пиком при $2\theta 26,18^\circ$ (межплоскостное расстояние $3,95 \text{ \AA}$, (отражение (002)), пиками при $17,04^\circ$ и $19,28^\circ$, (межплоскостные расстояния $6,04 \text{ \AA}$ и $5,34 \text{ \AA}$), относящимися к рефлексам атомов в плоскостях (101) и $(10\bar{1})$ кристаллической решетки целлюлозы. Индекс кристалличности (CrI) образцов древесины возрастает после озонирования. Величина ОКР составляет ~ 3 нм для исходной древесины и практически постоянна для всех исследованных образцов.

При озонировании древесины в отсутствие H_2O_2 удельный расход озона определяет выход растворимых соединений, содержание остаточного лигнина и CrI [2]. С увеличением $Q_{r,sp}$ уменьшается содержание остаточного лигнина [3], возрастает индекс кристалличности и выход растворимых соединений (Таблица 1, образцы № 1-3).

Для древесины, обработанной раствором H_2O_2 , выходы озонированной древесины Y1 изменяются от 92% при $C_{H_2O_2}=2 \times 10^{-1}$ моль/л до 104% ($C_{H_2O_2}=6 \times 10^{-4}$ моль/л). Уменьшение Y1 после озонирования связано с образованием альдегидов, муравьиной, уксусной кислот, а увеличение - с образованием щавелевой кислоты и оксалатов, а также высокомолекулярных продуктов окисления. При повышении $C_{H_2O_2}$ от $6,0 \times 10^{-4}$ до 2×10^{-1} моль/л выход Y2 нерастворимых в воде продуктов (НП) снижается от 73% до 55%, а выход растворимых продуктов возрастает от 31% до 37%; pH контактных растворов составляет 2,2 - 2,4.

Проанализированы данные ИК - спектров поглощения и спектров диффузного отражения НП. Показано, что озонирование в присутствии H_2O_2 позволяет получить продукт с высоким содержанием целлюлозы и низким содержанием лигнина. Уменьшение содержания лигнина показано

спектральными методами, а также подтверждено данными определения количества остаточного лигнина методом химического анализа. Определена область концентраций H_2O_2 , соответствующая наиболее эффективной деструкции лигнина в системе O_3/H_2O_2 . Значения индекса кристалличности НП, полученного в системе O_3/H_2O_2 , близки или выше индекса кристалличности образцов НП, полученных озонированием в отсутствие H_2O_2 . (Таблица 1, образцы № 4-6).

Таблица. Значения удельного поглощения озона, выходов $Y1$ и $Y2$, индекса кристалличности CrI и размера ОКР для образцов древесины (D), озонированной после обработки растворами H_2O_2 различной концентрации

№ образца	$C_{H_2O_2} \times 10^2$ моль/л	$Qr, sp \times 10^3$ моль/г асд	Выход $Y1$, %	Выход $Y2$, %	CrI , %	D , нм
1	0	0	100	99	73,2	2.9
2	0	2,7	98	61	79,9	3.1
3	0	4,3	96	54	80,5	3.0
4	0,06	3,7	104	73	81,3	3.1
5	6,6	3,0	99	61	79,6	3.2
6	20	3,7	92	55	85,0	3.1

Воздействие пероксида водорода на ароматическую и углеводную компоненты древесины изучено методами ИКС и УФ-спектроскопии диффузного отражения. Обработка древесины раствором H_2O_2 вызывает разрушение С-С и С-О связей углеводов [1]. Отмечено существование интервала концентраций H_2O_2 , в котором деструкция ароматических систем лигнина под воздействием H_2O_2 максимальна. Наличие оптимума концентрации пероксида водорода можно объяснить сочетанием процессов деструкции и полимеризации лигнина под воздействием радикалов, образующихся при обработке древесины раствором H_2O_2 . В результате происходит модифицирование поверхности древесины.

Отмечена взаимосвязь между превращениями древесины на этапе обработки пероксидом водорода и глубиной превращений древесины после озонирования. Так, высокое значение CrI в системе O_3/H_2O_2 отмечено для образцов, полученных при концентрациях пероксида водорода, которым соответствует значительная деструкция углеводов древесины при обработке раствором H_2O_2 (Таблица 1, образец №6). Таким образом, деструкции лигноуглеводного комплекса при озонировании способствует предварительное воздействие пероксида водорода.

Последующее окисление субстрата осуществляется при участии растворенного озона и H_2O_2 , присутствующих в аморфной фазе лигноуглеводного комплекса древесины. Для системы $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ характерно образование $\cdot\text{OH}$ - радикалов, концентрация которых зависит от pH среды и концентрации H_2O_2 . Повышение концентрации пероксида водорода может ингибировать генерацию $\cdot\text{OH}$ - радикалов, снижая эффективность воздействия окислительной системы на субстрат, так как в этом случае озон расходуется и на реакции с пероксидом водорода [1,2].

Изучение воздействия озона на древесину в отсутствие H_2O_2 показало, что повышение индекса кристалличности связано с удалением части аморфной фазы лигноуглеводного комплекса, которую составляют лигнин, гемицеллюлозы и аморфная часть целлюлозы [2]. При озонировании древесины, модифицированной H_2O_2 , процесс деструкции ароматических структур до растворимых продуктов сочетается с окислением лигноуглеводной матрицы с образованием нерастворимых соединений. Доля кристаллической и аморфной фаз в озонированных лигноуглеводных материалах определяется соотношением этих процессов.

Деструкция лигнина, по-видимому, является необходимым, но не единственным условием повышения кристалличности лигноуглеводного материала. Разрушение структурной организации лигноуглеводного комплекса начинается на этапе предварительной обработки древесины раствором H_2O_2 . Последующее воздействие системы $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ приводит к повышению кристалличности лигноуглеводного материала. Глубина изменений надмолекулярной структуры субстрата может варьироваться при изменении концентрации пероксида водорода.

Сопоставление кинетических данных по озонированию, а также результатов изучения превращений древесины при различной концентрации пероксида водорода и различном содержании воды указывает на существенную роль диффузионных факторов, определяющих направление процессов превращения древесины в системе $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамлеева, Н.А. Озонирование лиственной древесины в присутствии пероксида водорода [Текст] / Н.А. Мамлеева, А.Н. Харланов, В.В. Лунин // Ж.физ. химии.- 2013. -Т.87. - № 1. с. 32-39.
2. Мамлеева, Н.А. Озонирование лиственной древесины в присутствии пероксида водорода [Текст] / Н.А. Мамлеева, Г.Е. Абросимова, А.Н. Харланов, В.В. Лунин // Ж.физ. химии.- 2013. -Т.87. - № 7.
3. Mamleeva N.A. Delignification of softwood by ozonation [Text]/

Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarnova, N.G., Lunin V.V. // Pure Appl. Chem. 2009. Vol. 81. No. 11. P. 2081-2091.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.И. Маркин, М.Ю. Чепрасова, Н.Г. Базарнова

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

Studied the effect of the conditions of microwave radiation on the process of carboxymethylation of pine wood in the water. Found that when the carboxymethylation of pine wood using microwave radiation in aquatic products with a content of carboxymethyl groups (7,1–28,1%) and water solubility of 9 to 32%. Use of microwave significantly reduces the overall length of the process.

Карбоксиметилирование растительного сырья без предварительного разделения на отдельные компоненты исследуют на кафедре органической химии Алтайского государственного университета более 20 лет. Разработаны суспензионный и твердофазный способы проведения реакции, в результате которой образуются водорастворимые продукты с различным содержанием карбоксиметильных групп [1]. Предложены возможные сферы их применения.

В настоящее время многие ученые проявляют интерес к использованию микроволнового излучения для проведения различных химических реакций. Ранее было показано, что карбоксиметилирование древесины сосны и осины под воздействием микроволнового излучения в среде различных растворителей приводит к получению высокозамещенных продуктов [2].

Цель настоящей работы – исследовать изменение свойств продуктов карбоксиметилирования древесины сосны в зависимости от условий микроволнового излучения.

Карбоксиметилирование проводили двумя способами.

I) реакцию проводили в две стадии: первая стадия – предварительная обработка щелочью (NaOH); вторая стадия – обработка монохлорацетатом натрия (Na-MХУК).

II) реакцию проводили в одну стадию: обработку гидроксидом натрия и монохлорацетатом натрия осуществляли одновременно.

Содержание карбоксиметильных групп (КМГ) в продуктах карбоксиметилирования, полученных по первому способу изменяется от 13,5 до 25,3% (табл. 1), что несколько выше, чем при использовании в

качестве реакционной среды пропанола-2 (7,1–10,1%) [2]. Данный факт, видимо, связан с разной скоростью нагрева в различных растворителях, что, в свою очередь, связано с диэлектрической постоянной и глубиной проникновения МВИ в среду. Следует отметить, что содержание КМГ в образцах, полученных под воздействием МВИ, сравнимо с содержанием КМГ в образце, полученном суспензионным способом при традиционном нагреве (табл.1).

Таблица 1. Свойства продуктов реакции карбоксиметилирования древесины сосны в среде воды в зависимости от продолжительности и мощности обработки микроволновым излучением

Продолжительность МВИ на разных стадиях, с		Мощность излучения, Вт	Содержание КМГ, %	Растворимость в воде, %
I	II			
2 ч *	1 ч *	–	22,1	89
20	30	800	20,9	48
20	30	700	20,4	37
20	30	560	17,7	22
20	30	350	13,5	15
20	30	210	13,6	9
30	30	800	25,3	45
30	30	700	22,5	38
30	30	560	18,0	20
30	30	350	16,2	18
30	30	210	14,2	15

Примечание. Стадия I – предварительная обработка NaOH, стадия II – карбоксиметилирование; соотношение реагентов: 1 моль OH-групп – 1 моль NaOH – 1 моль Na-MХУК

* – Реакция карбоксиметилирования без использования микроволнового излучения, температура I, II стадий – 60 °С

В таблице 2 представлены результаты исследования влияния мощности и продолжительности МВИ при карбоксиметилировании древесины сосны в водной среде при проведении реакции в одну стадию (способ II). Как свидетельствуют полученные данные, карбоксиметилирование древесины в одну стадию приводит к получению продуктов со сравнимым содержанием КМГ и растворимостью в воде с двух-стадийным способом, описанным ранее. В целом содержание КМГ несколько сравнимо с карбоксиметилированием в две стадии.

Также в таблице 2 приведены результаты карбоксиметилирования древесины сосны при карбоксиметилировании в одну стадию в среде воды при продолжительности процесса 1–4 мин (образцы помечены *). Обработку МВИ останавливали каждые 20 с, проводили перемешивание в течение 10 с. Полученные продукты содержат гораздо большее количество КМГ (17,3–28,1%), но при этом также имеют низкую растворимость.

Таблица 2. Свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны в водной среде при одновременной загрузке NaOH и Na-MXУК в зависимости от продолжительности и мощности МВИ

Общая продолжительность МВИ, с	Мощность излучения, Вт	Содержание КМГ, %	Растворимость в воде, %
Вода			
20	800	15,1	30
	700	15,2	20
	640	13,8	18
	560	13,9	19
	480	13,1	19
	350	14,1	18
	210	16,9	17
30	800	22,2	32
	700	20,8	29
	640	17,6	22
	560	13,9	17
	480	14,0	15
	350	10,1	17
	210	9,4	14
1*	700	17,3	10
2*	700	23,0	14
3*	700	24,5	14
4*	700	28,1	13

*Перемешивание через каждые 20 с в течение 10 с; Соотношение реагентов: 1 моль ОН-групп – 1 моль NaOH – 1 моль Na-MXУК

Сравнение растворимости в воде продукта карбоксиметилирования древесины сосны без использования МВИ (табл. 1) с продуктами, полученными с использованием МВИ (табл. 1, 2) показывает, что при использовании МВИ растворимость в воде продуктов карбоксиметилирования гораздо ниже. Это очевидно связано с тем, что в

данных условиях, деструкция высокомолекулярных компонентов древесины проходит недостаточно, в конечном продукте количество низкомолекулярных фрагментов гораздо ниже, чем при суспензионном способе с использованием традиционного нагрева, и, как следствие, более низкая растворимость в воде.

Следует отметить, что на реакцию карбоксиметилирования при воздействии МВИ сильно влияет перемешивание. Расхождение по содержанию КМГ в карбоксиметилированной древесине, полученной в одинаковых условиях, но при и без перемешивания может достигать 5–8%. Поэтому при проведении реакции нужно четко соблюдать условия ее проведения – только в этом случае можно получить воспроизводимые результаты.

Таким образом, использование микроволнового излучения при карбоксиметилировании древесины сосны в водной среде различными способами способствует значительному ускорению реакции, при этом образуются продукты с высоким содержанием карбоксиметильных групп, но низкой растворимостью в воде. Общая продолжительность карбоксиметилирования может быть сокращена почти в 200 раз, по сравнению с суспензионным способом с использованием традиционного нагрева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Колосов П.В., Катраков И.Б., Калюта Е.В., Чепрасова М.Ю. Методы получения лигноуглеводных композиций из химически модифицированного растительного сырья // Российский химический журнал. 2011. Т. 55. №1. С. 4–9.
2. Чепрасова М.Ю., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Коталевский И.В. Карбоксиметилирование древесины под воздействием микроволнового излучения в среде различных растворителей // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 77–80.

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КСИЛАНАЗ В ПЕРЕРАБОТКЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

Е.В. Новожилов¹, А.С. Аксенов¹, К.Ю. Терентьев¹, С.В. Беневоленский²

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени

М.В.Ломоносова

²Институт биохимии им А.Н. Баха РАН

Xylanases have great biotechnological potential in various industrial processes based on lignocellulosics refinery. Modern ways of using xylanases includes enzyme technologies in bioenergy production and establish new fiber materials.

Эндо-1,4- β -ксилаказы (эндоксилаказы, или просто ксилаказы) играют важную роль при трансформации лигноцеллюлозной биомассы, катализируя реакции деструкции β -1,4-связей ксилана, полисахарида, содержащегося в значительном количестве (до 30 %) в клеточных стенках растений. Ферменты данного класса (КФ 3.2.1.8) разделены на два семейства на основе различия в физико-химических свойствах и структурной организации бактериальных и грибных ксилаказ. Они вырабатываются в промышленных масштабах с помощью грибных и бактериальных продуцентов и занимают небольшую, но прочную нишу среди промышленных ферментов. Ксилаказы играют ключевую роль в ряде направлений, связанных с переработкой растительного сырья в различных отраслях промышленности, в производстве кормов, при переработке отходов сельскохозяйственных и пищевых производств, в производстве соков и вин, при биоконверсии гемицеллюлозного сырья с целью получения ксилита.

В последние годы расширяется применение ксилаказ в технологиях переработки лигноцеллюлозного сырья для получения моторного биотоплива. Ферментативный гидролиз биомассы, основанный на деструкции полисахаридов до моносахаридов комплексом целлюлаз и гемицеллюлаз, является реальной альтернативой классическому кислотному гидролизу растительного сырья. Актуальность применения ксилаказ в данном направлении обусловлена созданием новых рекомбинантных штаммов дрожжей, способных утилизировать ксилозу в этанол.

Наряду с технологиями полного гидролиза полисахаридов, развиваются способы ферментативной модификации

целлюлозосодержащего сырья. Селективный гидролиз ксилана представляет интерес для целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) в таких направлениях как предварительная обработка древесины перед варкой, биоотбелка и размол сульфатной целлюлозы, регулирование состава целлюлозы для химической переработки [1, 2].

Обработка щепы древесины хвойных и лиственных пород ксиланазами отдельно или в составе мультиферментных комплексов с другими карбогидразами оказывает положительное влияние на проникновение щелочи в волокна в процессе варки, что способствует повышению выхода и улучшению белимости сульфатной целлюлозы. Главное препятствие в реализации этого процесса – низкая диффузия макромолекул фермента в объем технологической щепы.

Самым масштабным промышленным методом использования ксиланаз в ЦБП является биоотбелка сульфатной целлюлозы для бумаг. В этом процессе важную роль отводят частичной деструкции сорбированного ксилана, что обеспечивает большую доступность лигнина целлюлозы к действию отбеливающих реагентов. Растворение остаточного лигнина целлюлозы усиливается также при разрушении связей между ксиланом и лигнином, что подтверждено результатами наших исследований [3]. Благодаря снижению расхода белящих реагентов на 10–25 % и уменьшению образованию хлорорганических соединений данная технология внедрена на многих целлюлозно-бумажных предприятиях по всему миру, в том числе и в России. Применение ферментных технологий с использованием ксиланаз в процессе отбелки целлюлозы для химической переработки также позволяет повысить белимость и уменьшить содержание остаточного ксилана. Эффективность действия определяется способностью ксиланаз связываться с целлюлозными волокнами благодаря наличию целлюлозосвязывающих и ксилансвязывающих модулей в макромолекулах ферментов.

Сульфат-целлюлозные волокна, модифицированные ксиланазами, обладают лучшей размалываемостью, благодаря тому, что поверхностные слои клеточной стенки под действием фермента частично разрушаются. При снижении затрат энергии на размол на 20 % показатели прочности бумаги сохраняются на высоком уровне.

Современные исследования ученых-биотехнологов направлены на поиск и разработку новых препаратов ксиланаз, обладающих улучшенными технологическими характеристиками. С использованием методов генной инженерии создаются новые высокоэффективные штаммы-продуценты, синтезирующие ксиланазы с высоким выходом и

улучшенными свойствами с широким диапазоном действия по температуре и pH [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Viikari L., Suurnakki A., Gronquist S., Raaska L., Ragauskas A. Forest products: biotechnology in pulp and paper processing // Encyclopedia of microbiology. 2009. P. 80–94.
2. Новожилов Е.В., Пошина Д.Н. Биотехнологии в производстве целлюлозы для химической переработки (обзор) // Химия растительного сырья. 2011. № 3. С. 15–32.
3. Аксенов А.С., Новожилов Е.В., Демашев О.А., Опарина А.А. Промышленное использование ксиланаз при отбелке сульфатной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. Пилотный научный выпуск. 2006. С. 15–17.
4. Майсурадзе И.Г., Чулкин А.М., Вавилова Е.А., Беневоленский С.В. Мультигенные семейства эндо-(1-4)- α -ксилианаз *Penicillium canescens* // Генетика. 2011. Т. 47. № 2. С. 174–182.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДСТВЕННЫХ ЛИГНИНУ ФЕНОЛОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Д.В. Овчинников, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, К.Г. Боголицын
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.
Ломоносова, E-mail: ovchinniko-deni@yandex.ru

The conditions of chromatographic separation of lignin related phenols are proposed for gradient and isocratic elution modes. The possibility of quantitative determination of investigated compounds by ultrafast high-performance liquid chromatography method is shown. The limit of detection values are estimated.

Родственные лигнину фенольные соединения *n*-оксифенильного, гваяцильного и сирингильного рядов широко распространены в природе, участвуют в процессах метаболизма растений, образуются при деградации лигнинов и являются поллютантами, сбрасываемыми со сточными водами лесохимической отрасли.

В связи с этим актуальным является создание методов количественного определения данных соединений, к которым, прежде всего, относятся методы высокоэффективной жидкостной хроматографии. Целью исследования является разработка методики хроматографического определения смеси родственных лигнину фенолов путем выбора оптимальных неподвижных и подвижных фаз, обеспечивающих эффективное разделение за приемлемое время.

В качестве объектов исследования выбраны коммерчески доступные фенолы производства Sigma-Aldrich и Fluka, моделирующие основные структурные фрагменты природных лигнинов: ацетованилон (I), ацетосирингон (II), бензойная кислота (III), ванилин (IV), ванилиновая кислота (V), ванилиновый спирт (VI), вератрол (VII), гваякол (VIII), сиреневый альдегид (IX), сиреневая кислота (X), фенол (XI), феруловая кислота (XII), эвгенол (XIII). Хроматографический анализ проводился с использованием ВЭЖХ-системы LC-30 “Nexera” (Shimadzu, Япония), оснащенной диодно-матричным спектрофотометрическим детектором. Разделения проводились при температуре 40°C на колонках Luna C18 (150x4,6мм, 5 мкм, Phenomenex), Zorbax C18 (100x3,0мм, 3,5 мкм, Agilent), Luna C8 (100x3,0мм, 3,5 мкм, Phenomenex), Zorbax Bonus-RP, Zorbax SB-Aq (150x3,0мм, 3,5 мкм, Agilent) и Nucleodur PolarTec (150x2,0мм, 1,8 мкм,

Macherey-Nagel). В качестве элюента использовалась смесь ацетонитрила (0 сорт, Кριοхром) или метанола (HPLC grade, Merck) и воды с добавкой 0,5% муравьиной кислоты для подавления диссоциации кислотных групп анализируемых веществ. Детектирование проводилось при длине волны 280 нм.

В ходе исследований были подобраны условия градиентного элюирования, обеспечивающие разделение на колонках с привитыми фазами C_8 и C_{18} . Предложен метод разделения в изократическом режиме с использованием специальных сорбентов, алкильные цепочки которых содержат полярные группировки – Zorbax Bonus-RP и Zorbax SB-Aq. Показана возможность определения родственных лигнину фенолов методом сверхбыстрой ВЭЖХ на колонке Nucleodur PolarTec с использованием изократического элюирования. Показано, что время анализа занимает менее 4 минут (см. рисунок 1).

На основе 3σ -критерия рассчитаны пределы обнаружения исследуемых соединений для колонок Zorbax Bonus-RP и Nucleodur Polar Тес, имеющие порядок 1 мкг/л. Показана применимость методов ТФЭ для концентрирования родственных лигнину фенолов с целью дальнейшего снижения пределов обнаружения на 1-2 порядка.

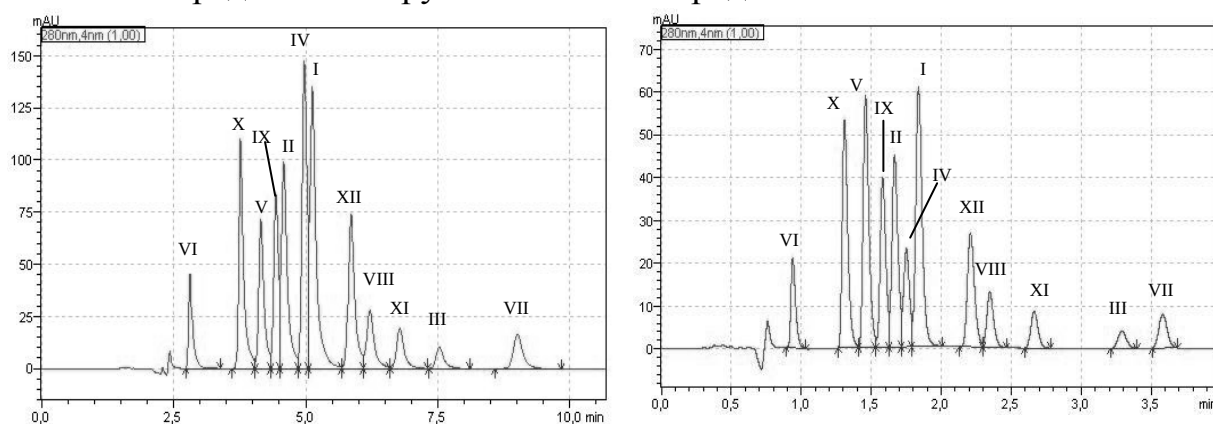


Рисунок 1. Хроматограммы модельной смеси фенолов, полученные на неподвижных фазах Zorbax Bonus-RP (слева) и Nucleodur Polar Тес (справа)

Разработанная методика опробована на реальном объекте – сточной воде Архангельского целлюлозно-бумажного комбината.

Таким образом, подобраны условия разделения в режимах градиентного и изократического элюирования, а также показана применимость метода сверхбыстрой хроматографии для анализа многокомпонентной смеси родственных лигнину фенолов.

Работа выполнена в ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЕРМЕНТНОГО КОМПЛЕКСА ЦЕЛЛЮЛАЗ ГРИБА *PENICILLIUM* ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОФИБРИЛЛИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Д.О. Осипов¹, С.А. Константинова², А.П. Сеницын^{1,3}

¹ ФГБУН Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН

² ФГУП «ГНЦ ЛПК»

³ МГУ им. М.В. Ломоносова

Nanofibrillated cellulose (NFC), consisting of fibers with a diameter of 5-100 nm and a length more than 1000 nm derived from wood, agricultural waste and certain types of bacteria, is of interest in the pulp and food industries, in the agricultural sector, in the production of cosmetics. Nanomaterials of cellulose fibers are widely available, have high mechanical strength, lightness, ability to biodegradation. This makes them promising in producing bionanocomposites

We have shown that short-term pretreatment of microcrystalline cellulose by enzyme preparation of cellulases of *Penicillium* fungus, can reduce the number of treatment cycles in the homogenizer and make possible to obtain cellulose nanofibrils of required size.

Нанопибриллированная целлюлоза (НФЦ), состоящая из волокон диаметром 5-100 нм и длиной от 1000 нм и получаемая из древесины, сельскохозяйственных отходов и бактерий некоторых видов, представляет интерес в целлюлозной и пищевой промышленности, аграрном секторе, в производстве косметических средств.

НФЦ получают путем разделения крупных растительных волокон на элементарные составляющие механическими и химическими способами. Больших затрат энергии, сопровождающих применение механических способов, можно избежать, используя ферментативную предобработку целлюлозного сырья. Кроме того, такая предобработка экологически безопаснее кислотной. Так, нами было показано, что кратковременная предобработка микрокристаллической целлюлозы ферментным препаратом на основе комплекса целлюлаз гриба *Penicillium*, позволяет снизить количество циклов обработки на гомогенизаторе и получить нанопибриллы целлюлозы заданных размеров.

Наноматериалы из целлюлозных волокон широкодоступны, обладают высокой механической прочностью, легкостью, способностью к биодеградациии. Это делает их перспективными в производстве бионанокмппозитов.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ЛИГНОСУЛЬФОНАТ – ХИТОЗАН НА АДсорбЦИЮ КАТИОНОВ КОБАЛЬТА

*И.А. Паламарчук*¹, *К.Г. Боголицын*^{1,2}, *Т.А. Бойцова*¹, *О.С. Бровко*¹,
*А.В. Ладесов*², *В.П. Варламов*³

¹ Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск

² Северный Арктический федеральный университет, г. Архангельск

³ Центр «Биоинженерия» РАН, Москва

The interaction between sodium lignosulfonate and chitosan was studied. Depending on the charge ratio of polyelectrolytes in the solution, either water-soluble polyelectrolyte complex or an insoluble polyelectrolyte complex is formed. The structure of the polyelectrolyte complex influences the adsorption of cobalt cations.

Изучение адсорбции ионов тяжелых металлов на полиэлектrolитных матрицах различной структурной организации представляет большой интерес как для анализа механизма образования надмолекулярных полиэлектrolитных структур, так и для решения прикладных задач.

В проведенных ранее исследованиях было показано [1, 2], что в результате реакции комплексообразования лигносульфоната натрия (ЛСNa) с водорастворимым хитозаном (молекулярной массой (ММ) 30 кДа) образуются два типа комплексов: водонерастворимые и водорастворимые. Изучены условия фазового разделения системы лигносульфонат – хитозан (рН, ионная сила, соотношения и ММ реагентов). Свойства полиэлектrolитных комплексов (ПЭК) определяют сферы их применения: флокулянты, химические детекторы, сорбенты, микрокапсулы, разделительные мембраны и др.

Целью настоящей работы является изучение зависимости сорбционных свойств полиэлектrolитных комплексов на основе лигносульфоната и хитозана от структурно функциональных особенностей комплексов-сорбентов, полученных при различных условиях синтеза.

Объекты исследования: хитозан (ХТ), ТУ 9289-002-11418234-99, получен на ЗАО «Биопрогресс» г. Москва, степень деацетилирования – 0,89, ММ=150 кДа; технические лигносульфонаты натрия марки Т, ТУ 13-0281036-029-94; фракционированные методом мембранной фильтрации с использованием полупроницаемой полисульфонамидной мембраны ПСУ-100, ММ= 67 кДа.

На основании данных элементного и функционального анализа ЛСNa рассчитана полуэмпирическая формула $(C_9H_{10,46}O_{7,13}(OCH_3)_{0,92}S_{0,49})$ (табл. 1).

Таблица 1 – Элементный и функциональный состав ЛСNa

C±Δ, %	H±Δ, %	S±Δ, %	–OCH ₃ , %	S/OCH ₃
42,94±0,8	4,78±0,1	5,8±0,1	10,3±0,1	0,6

Строение ПЭК, полученных при различных мольных соотношениях реагентов оценивали методом ИК-спектроскопии. В спектре стехиометрического ПЭК ($Z=1$, где Z мольное соотношение реагентов в смеси $Z = C_{XT}^{CM} / C_{ЛСNa}^{CM}$) наблюдается исчезновение полос поглощения, соответствующих валентным ($625, 1040\text{ см}^{-1}$) и деформационным (586 см^{-1}) колебаниям сульфогрупп, а при $651, 520$ и 1211 см^{-1} – значительно увеличивается их интенсивность. При этом в спектре ПЭК отсутствуют полосы при 1639 и 1597 см^{-1} , которые соответствуют деформационным колебаниям свободных первичных аминогрупп в C_2 положении глюкозаминного звена ХТ, а появляется новая полоса при 1616 см^{-1} . Полосы поглощения при 1717 и 1698 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $C=O$ и $COOH$ групп в ЛСNa исчезают. Значительно увеличивается интенсивность полос, соответствующих валентным колебаниям при 1034 и 1084 см^{-1} (собственные колебания экзоскелета ХТ в его пиранозной структуре) и валентных колебаний скелета ароматического кольца при $1421, 1456, 1504\text{ см}^{-1}$. Появляется полоса «солей иминов» при 2060 см^{-1} . Качественный анализ ИК- спектров свидетельствует о взаимодействии сульфо- и аминогрупп, а образующиеся ион – ионные связи являются прочными (за счет кооперативности взаимодействия). Доказано участие карбонильных и карбоксильных групп в реакции с аминогруппами, а также участие карбонильных групп в образовании имминой связи. Возможно взаимодействие аминогрупп и с фенольными гидроксилами, но их идентификация осложнена, т. к. гидроксильные группы вовлечены в водородную связь и пространственно затруднены. В ИК- спектрах ПЭК, полученных при $Z<1$ и $Z>1$ отмечается снижение интенсивности полос поглощения сульфо- и аминогрупп, в сравнении со стехиометрическим комплексом, т. е. ионная связь между функциональными группами ЛСNa и ХТ ослаблена. Кроме того при $Z>1$ появляются две дополнительные полосы в области 3000 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей $C-H$.

Результаты ИК-спектроскопии находятся в соответствии с исследованиями электрокинетического потенциала (ζ) в коллоидных

дисперсиях ПЭК. Приведенная на рисунке 1 кривая, отражает изменение заряда ПЭК в зависимости от состава реакционной смеси. При увеличении содержания в системе катионного полиэлектролита абсолютные значения ζ -потенциала частиц увеличиваются, а затем наступает перезарядка поверхности. В изоэлектрической точке (ИЭТ), ζ -потенциал гидрофобных коллоидов равен нулю. В нашем случае ИЭТ соответствует состоянию системы ЛСNa – ХТ близкому к стехиометрии. Выше и ниже ИЭТ система имеет избыточный положительный или отрицательный заряд соответственно, что подтверждает наличие активных центров на поверхности агрегатов за счет полярных групп ЛСNa и ХТ.

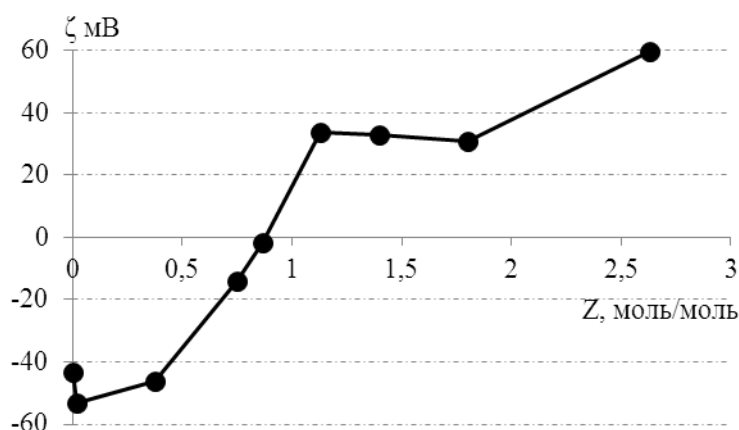


Рисунок – 1. Зависимость электрокинетического потенциала дисперсий ПЭК ЛСNa – ХТ от мольного соотношения реагентов

Стехиометрические ПЭК ЛСNa – ХТ в твердой фазе представляют собой нерастворимые, но хорошо набухающие в воде полимерные матрицы. Наличие различных функциональных групп в ПЭК определяют различные механизмы сорбции металлов: ионный обмен, комплексообразование, хемосорбцию. Сложный характер зависимости изменения сорбционной емкости ПЭК по отношению к катионам Co(II) можно связать с изменением структуры ЛСNa – ХТ (рис.2). Равновесную концентрацию катионов Co(II) определяли методом комплексометрического титрования с трилоном Б.

Поверхность нерастворимого комплекса в водной среде гидратируется, ионная связь $-\text{SO}_3^-/-\text{NH}_3^+$ ослабляется, при этом функциональные группы образующие эту связь частично или полностью ионизируются. При $Z < 1$ или $Z > 1$ двойной электрический слой оказывает значительное влияние на величину сорбционной емкости (СЕ): снижает возможность ионного обмена и доступность активных сорбционных центров для катионов Co(II) . При $Z = 1$ толщина ДЭС минимальна, соответственно возрастают силы притяжения Ван-дер-Ваальса, поэтому

стехиометрический комплекс имеет большую адсорбционную активность (имеет место синергизм различных механизмов сорбции). Известно, что ЛСNa образует хелатные комплексы с рядом металлов, поэтому можно предположить, что основным механизмом сорбции водорастворимых комплексов является образование межмолекулярных хелатов.

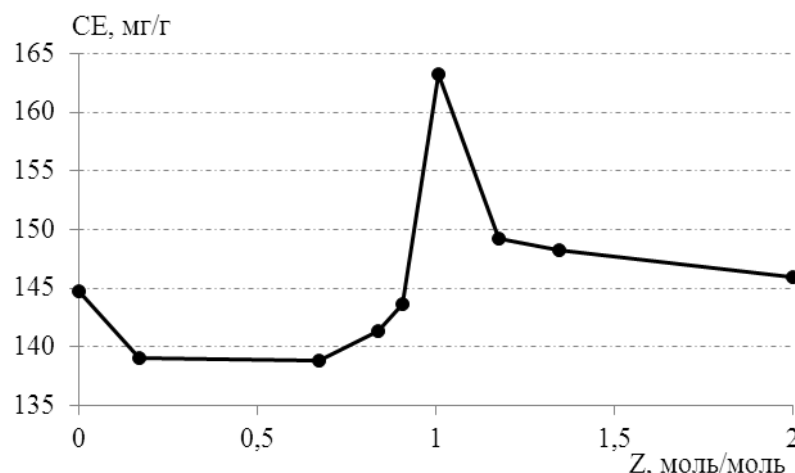


Рисунок – 2. Зависимость сорбционной емкости ПЭК ЛСNa – ХТ по отношению к катионам Co(II) от мольного соотношения реагентов

Таким образом, сорбционные свойства ПЭК ЛСNa – ХТ по отношению к катионам Co(II) существенно зависят от состава комплексов, наличия в них различных функциональных групп и связей между ними как ионных, так и ковалентных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бровко О.С., Бойцова Т.А., Афанасьев Н.И. Кооперативные взаимодействия в системе лигносульфонат – хитозан // Химия растительного сырья. – 2008. – №4. С. 24–29.
2. Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А. Конформационные и комплексообразующие свойства лигносульфонатов и хитозана // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2010. – №4. – С. 26–32.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ-Север (11-03-98803 а) на оборудовании ЦКП НО «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России и на оборудовании ЦКП КТ РФ-Арктика, (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).

СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ДИОКСАНЛИГНИНА В СИСТЕМЕ ВОДА – N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД

М.В. Панфилова¹, К.Г. Боголицын², Д.С. Косяков¹, Н.С. Горбова²

¹ Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова;

² Институт экологических проблем Севера УрО РАН.

Fluorescence spectra of lignin were obtained using the methods of fluorescence spectroscopy in the mixtures of water with DMF. It is shown that lignin acts as a single fluorophore due to energy transfer between different types of fluorophores.

Способность лигнина переходить в возбужденное состояние является еще одним из важных факторов, влияющих на его реакционную способность. Возбуждение лигнина может происходить как в процессе поглощения кванта света, так и при химических реакциях, происходящих с лигнином в процессе переработки древесины. Возвращение молекул в основное состояние сопровождается испусканием электромагнитного излучения, т.е. флуоресценции. Перераспределение электронной плотности в молекуле в процессе возбуждения связано с окружением в растворе, таким образом, процессы сольватации определяют физико-химические свойства лигнина в возбужденном состоянии в большей степени по сравнению с его основным состоянием.

Цель данной работы – изучение флуоресцентных свойств лигнина в системе вода – N,N-диметилформамид, а также исследование особенностей электронно-возбужденного состояния природного полимера.

В качестве объекта исследования был выбран диоксанлигнин ели со следующим содержанием функциональных групп: OH_{phen} – 2,17 %, COOH – 0,74 %, C=O – 4,11 %, OCH_3 – 15,88 %.

Основной метод исследования – флуоресцентная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области.

Раствор лигнина с концентрацией 0,04 г/л помещали в кварцевую односантиметровую кювету, термостатировали при 25 °С, барботировали аргоном, для устранения мешающего влияния кислорода, и записывали спектры возбуждения и эмиссии на флуоресцентном спектрометре Fluorolog-3 (Horiba, Япония) для всего диапазона состава смешанного растворителя. (Рисунок 1). Для записи спектров фенолят-анионов

щелочная среда создавалась путем добавки гидроксида тетраэтиламмония до концентрации 0,01 М.

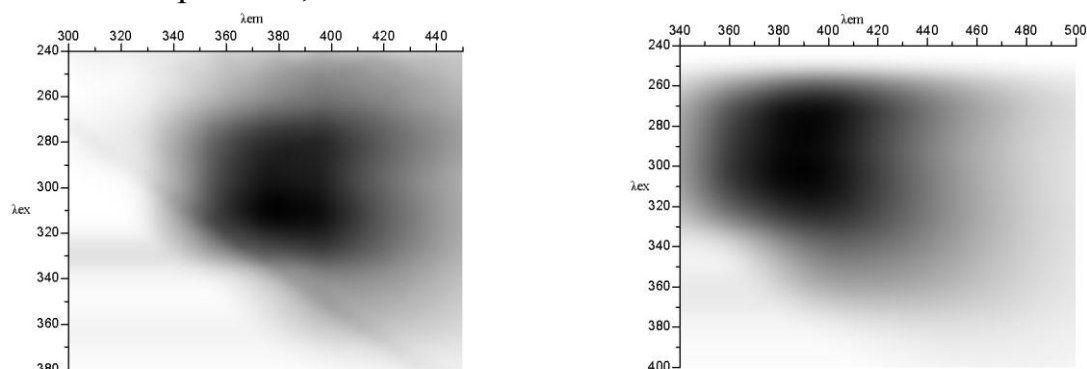


Рисунок 1 - Спектры диоксанлигнина в водном растворе (слева) и в 100 % ДМФА (справа). Переход от белого к черному на цветовой шкале показывает увеличение интенсивности возбуждения и эмиссии.

Из полученных спектров видно, что флуоресценция диоксанлигнина не зависит от длины волны возбуждения. Несмотря на наличие большого числа флуорофоров в макромолекуле лигнина, благодаря переносу энергии возбуждения между ними, лигнин ведет себя как единый флуорофор. Конечными флуоресцирующими структурами являются карбонильные группы. Для уменьшения их количества в макромолекуле лигнина было проведено восстановление диоксанлигнина боргидридом натрия. Полученные спектры (Рисунок 2) показывают смещение максимумов возбуждения и эмиссии в длинноволновую область.

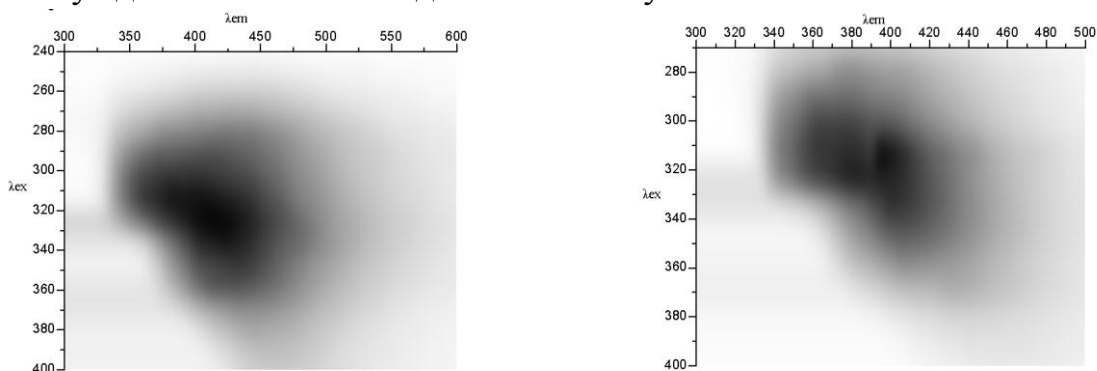


Рисунок 2 - Спектры восстановленного диоксанлигнина в водном растворе (слева) и в 100 % ДМФА (справа).

При переходе от воды к ДМФА происходит изменение положения полос флуоресценции фенолят-аниона, в то время как для молекулярной формы эффект среды проявляется в меньшей степени. В среде апротонного растворителя происходит тушение флуоресценции за счет эффектов сольватации.

Работа выполнена в ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

ЛИГНОГУМИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ – СВЯЗУЮЩЕЕ ЗВЕНО МЕЖДУ ЛИГНИНОМ И ГУМУСОМ

*Л.Н.Парфенова¹, С.Б.Селянина^{1,2}, К.Г.Боголицын^{1,2}, М.В.Труфанова¹,
С.А.Кирилкина², Т.А.Корельская², А.С.Орлов²*

¹ Институт экологических проблем Севера УрО РАН

² Северный (Арктический) федеральный университет

The summarized schemes of lingo-humic compounds sources and uses are given. Enthalpies of extraction processes of hydrolyzed lignin are obtained by microcalorimetry method. Hydrodynamic and surface-active properties of lingnin and humic polymers are stadied.

К фундаментальным свойствам биополимеров лигнинной и гумусовой природы относятся: амфифильность, полидисперсность, неоднородность структурных элементов. Анализ таких объектов осложнен вероятностным характером их структуры, отсутствием хорошо изученных образцов сравнения, ограничениями применения общепринятых методик [1,2,3].

Гумификацию, в результате которой из лигнинной, углеводной и пептидной составляющей образуются гуминовые вещества, можно рассматривать, с одной стороны, как важнейший природный процесс, с другой стороны, как способ модификации лигнина, позволяющий получать новые продукты.

По сравнению с гуминовыми веществами, получаемыми в промышленности с использованием каустобиолитов (торф, уголь), менее систематизирована информация о лигногуминовых или гуминоподобных (*humic like*) соединениях. Схема, иллюстрирующая возможные источники их получения представлена на рисунке 1.

Сравнительный анализ гуминоподобных веществ, полученных из модельных соединений и лигногуминовых веществ, выделенных из гидролизного лигнина, представлен в работе Сумерского И.В.[4].

Возможность перевода гидролизных лигнинов в растворимое состояние обработкой водными и спиртовыми растворами NaOH с получением низкомолекулярных продуктов деструкции и их применением для синтеза фенолформальдегидных смол описана в диссертационной работе И.Н. Грибова [5]. Физико-химические свойства гуминоподобных

соединений, экстрагированных из компостированной биомассы, сточных вод, промышленных отходов описаны в [6].



Рисунок 1. Источники лигногуминовых соединений

С учетом родственного характера биополимеров лигнинной, гуминовой природы и лигногуминовых соединений, их важной роли в природных процессах, близости областей их практического использования (рисунок 2), представляется целесообразным получение сравнительной характеристики их физико-химических свойств.

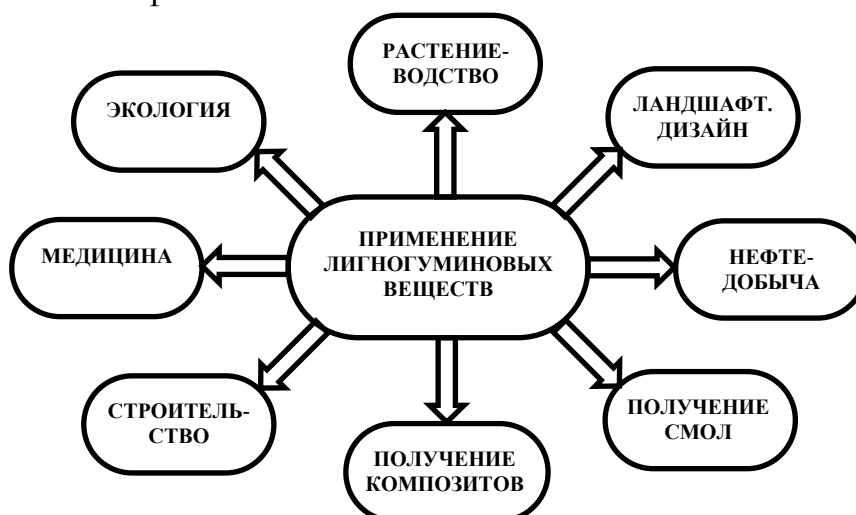


Рисунок 2. Области практического использования лигногуминовых соединений

Лигногуминовые соединения, как и биополимеры гумусовой природы получают обычно экстракцией щелочными водными растворами [1], возможно использование в кислот, спиртов [5].

На рисунке 3 приведены термохимические кривые при взаимодействии ГЛ Онежского гидролизного завода с водой и 0,1М NaOH. Площадь, ограниченная термохимической кривой и нулевой линией (осью абсцисс), пропорциональна тепловому эффекту, и соответственно (для изобарных процессов) изменению энтальпии. Для реакционной системы ГЛ – 0,1М NaOH $\Delta H = -165$ Дж/г, для системы ГЛ – H_2O $\Delta H = -19$ Дж/г. Обычно экстракцию гуминоподобных веществ в статическом режиме проводят в течение 24 часов. По термохимическим данным видно, что при

проведении экстракции в динамическом режиме основной процесс завершается за 25 мин (калориметрическая кривая выходит на нулевую линию).

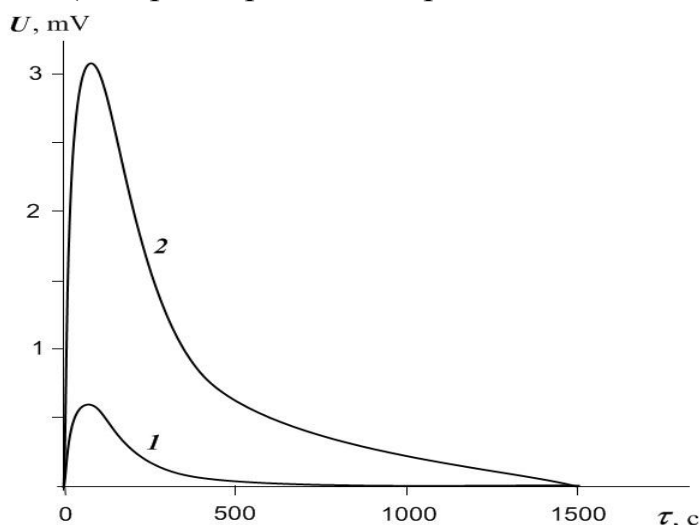


Рисунок 3. Термохимические (баллистические) кривые тепловыделения при взаимодействии ГЛ с водой (1) и 0,1М NaOH (2)

Установлено, что если вести экстракцию в динамическом режиме, можно достичь максимального выхода гуминоподобных веществ не за 24 часа, а уже за 25 мин. Выход гуминоподобных веществ из ГЛ при 25⁰С составил 6,8%, Проведение процесса экстракции при температуре 85-90⁰С позволяет увеличить выход гуминоподобных веществ из ГЛ в 2 раза.

По данным [5] дальнейшее увеличение температуры до 180⁰С позволяет достичь 90% степени деструкции гидролизного лигнина, однако в этом случае образуются низкомолекулярные экстрактивные вещества.

Установлено, что характеристическая вязкость гуминоподобных веществ, экстрагированных из ГЛ, составила $5,1 \cdot 10^{-3}$ л/г. При сравнении этой величины с характеристическими вязкостями торфяных гуматов (солей гумусовых кислот) ($2,3 \cdot 10^{-3}$ л/г), биополимеров лигнинной природы – лигносульфонатов ($3,5-4,5 \cdot 10^{-3}$ л/г) можно утверждать, что гуминоподобные вещества, экстрагированные из ГЛ, более высокомолекулярны по сравнению с другими полимерами лигногуминовой природы.

Показана возможность использования лигнинных, гумусовых биополимеров и гуминоподобных соединений в качестве ПАВ природного происхождения, способных снижать поверхностное натяжение воды на 37-40 мН*м⁻¹ (рисунок 4).

Выводы:

1. Дана характеристика источников и областей применения лигногуминовых соединений.

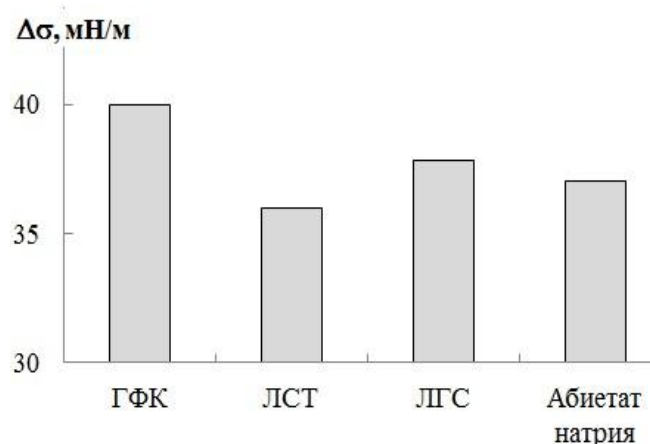


Рисунок 4. Депрессия поверхностного натяжения воды в растворах ПАВ:
 ГФК – торфяные гуматы; ЛСТ – лигносульфонаты натрия;
 ЛГС – лигногуминовые соединения

2. Показано, что при экстракции гидролизного лигнина в температурном интервале от 25 до 80 °С извлекаются высокомолекулярные лигногуминовые соединения, обладающие поверхностно-активными свойствами, сравнимыми с другими природными ПАВ ароматической природы.

Исследования выполнены при поддержке Программы межрегиональных и межведомственных фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-5-1017), российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 12-03-90018-Бел_а), Программа ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН 12-5-3-008-АРКТИКА, Программы Президиума РАН № 4 (проект № 12-П-5-1021) с использованием оборудования ЦКП «Критические технологии РФ в области экологической безопасности Арктики» (ИЭПС, ИФПА УрО РАН)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перминова И.В. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 2000. 50 с.
2. Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.Н. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург, УрО РАН, 2005. 162 с.
3. Физическая химия лигнина: Монография / под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. Арх-ск: АГТУ, 2009. 492 с.
4. Сумерский И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. С-Пб, 2010. 18 с.
5. Грибков И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. С-Пб, 2008. 20 с.
6. Adani F., Tambone F., Davoli E. Surfactant properties and solubilisation ability of humic acid-like substances extracted from maize plant and from organic wastes // Chemosphere – 2003, V.8., P.1017-1022.

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

И.А. Платонов¹, Н.В. Никитченко¹, Л.В. Павлова¹, Т.В. Платонова²

¹ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)», г. Самара

² Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Самарской области, г. Самара

Relatively new method of extraction is pressurized liquid extraction, where the extractants used as organic solvents and water in the subcritical state. In this study, as the objects selected medicinal plants «Milk Thistle» and «Eucalyptus prutovidny»

Одним из перспективных направлений развития экстракционных технологий с использованием экологически безвредных растворителей является экстракция субкритической водой. Особую актуальность это имеет при извлечении биологических активных веществ (БАВ) из лекарственного растительного сырья.

Целью данной работы было экспериментальное изучение процесса извлечения БАС из «расторопши пятнистой» и «эвкалипта прутовидного» этанолом, субкритической водой и водно-этанольными смесями в статических и динамических условиях.

Экспериментальную работу по извлечению БАВ проводили с использованием разработанной ранее установки [1] при температурах от 105- 250°C и давлениях 1,0-12,5 МПа. Полученные экстракты анализировали методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием.

Как показали экспериментальные данные, выходные кривые «концентрация-время» имеют вид асимметричного пика с размытым задним фронтом с максимумом на начальных участках кривой экстрагирования. Чем выше температура в системе, тем меньший объём экстрагента содержит основную долю извлекаемых аналитов. При использовании воды в субкритическом состоянии в качестве экстрагента значительное увеличение доли экстрагируемых веществ наблюдается с ростом температуры.

При проведении экстракции БАВ из «расторопши пятнистой» отмечено, что максимальное извлечение силибина и силидианина при экстрагировании субкритической водой (ЭСВ) наблюдается при 250°C, а для таксифолина и силикрстина оно достигается при температуре 150°C. Это связано с тем, что эти вещества менее термически стабильны, чем силибин и силидианин, и они претерпевают частичную деструкцию при температуре выше 150°C. Экспериментальные данные по ЭСВ, полученные при температуре 250°C и давлении 12.5 МПа сопоставимы с экстракцией этанолом. Добавление 10% об. этилового спирта в воду в качестве модификатора при проведении жидкостной экстракции под давлением увеличивает количественный выход исследуемых компонентов не более, чем на 10%. Для оптимизации процесса извлечения БАВ из «расторопши пятнистой» предложено применение экстракции субкритической водой в динамических условиях при программировании температуры экстракции от 150°C до 250°C при давлении 12.5 МПа.

Сравнительная оценка результатов анализа фракций экстрактов «эвкалипта прутовидного» при 120°C и 160°C показала, что наблюдается изменение соотношения элюируемых компонентов при прохождении субкритической воды через матрицу. В начальный момент времени после элюирования 10 см³ субкритической воды через навеску образца массой 2,3 г наблюдается максимальное извлечение нелетучих БАВ. В дальнейшем анализ фракций, отобранных при элюировании от 10 до 30 см³ субкритической воды показывает значительное уменьшение площадей пиков основной массы БАВ. Содержание эвкалиптола – основного компонента эфирного масла «эвкалипта прутовидного» – максимально в экстракте, полученном с помощью субкритической воды при 160 °C, во фракциях после прохождения 30 – 60 см³ элюента. Полученные результаты говорят о возможности получения экстрактов «эвкалипта прутовидного» различного состава в зависимости от поставленной задачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платонов, И.А. Экстракция субкритической водой биологически активных соединений из плодов расторопши пятнистой (*Silybum marianum* L.) / И.А. Платонов, Н.В. Никитченко, Л.А. Онучак, Ю.И. Арутюнов, В.А. Куркин, П.В. Смирнов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2010. – Т.5. – №3. – С. 67-75.

СОЗДАНИЕ ДОЛГОВЕЧНЫХ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.Н. Покровская, Т.Г. Бельцова

Московский государственный строительный университет

The theory of chemical modifying of thin blankets (1-1,5 mm) of a lignin, cellulose and wood by elementorganic compounds is developed. The structure and chemical composition of a thin blanket, influence of the modified surface on durability of a wood material is studied. Modifying by organophosphorous compounds and organic silicon compounds leads to creation of bioprotective, moisture protective and fireproof materials.

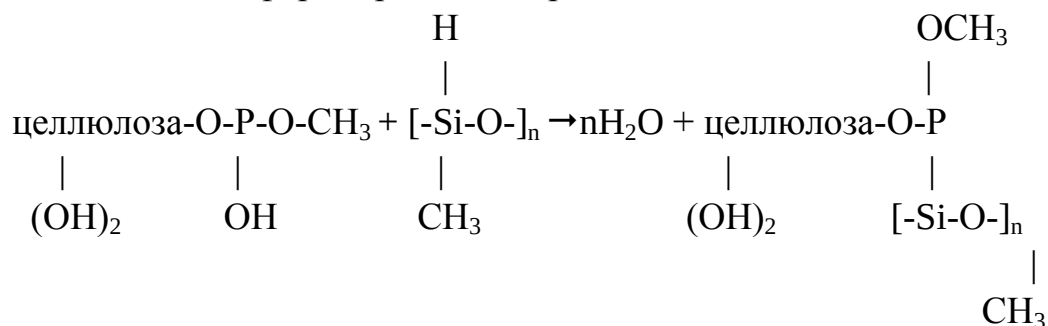
Изучение поверхностного химического модифицирования древесных материалов фосфорорганическими соединениями (ФОС) и кремнийорганическими соединениями (КОС) позволило разработать принципы мягкого модифицирования. Температура модифицирования 15-30°C, концентрация модификатора – 5-20 вес.%, нанесение – поверхностное, катализатор отсутствует.

Исследование различных классов ФОС и КОС позволило выбрать в качестве модификатора эфиры кислот фосфора, амиды кислот фосфора, эфиры кремниевой кислоты и гидридсилоксаны. Схема реакции химического поверхностного модифицирования:

I.1. Древесина + ФОС



2. Фосфорилированная древесина + КОС



II.1. Древесина (лигнин) + $(\text{CH}_3\text{O})_2=\text{P}-\text{OH} \rightarrow$ фосфорилированная фенилпропановая единица лигнина

2. Фосфорилированная фенилпропановая единица лигнина + КОС $\rightarrow$

Фосфоркремнийсодержащее производное лигнина (биовлагостойкий материал)

В мягких условиях взаимодействие лигнина, целлюлозы и древесины с КОС не происходит. Значения эффективных параметров реакции последовательного фосфорилирования и силигирования древесины приведены в таблице 1.

Таблица 1.

№	Модификатор	$E_{\text{эфф.}}$, кДж/моль	$\ln K_0$	Потеря массы при горении, %	Наличие биоразрушителей
1	Метилсиликонат натрия (МСН)	35,7-56,0	-3,98 - -6,19	52,80	-
2	Диметилфосфит + МСН	33,7-43,2	-3,61 - -4,20	29,70	-
3	Трихлорэтилфосфит ТИТ + МСН	5,0-10,5	0,98- 0,79	28,70	-
4	Контроль			92,97	+

Как видно из приведенной таблицы 1, при двухслойном покрытии в тонких слоях эффективная энергия активации образования сендвичевых структур всегда ниже при предварительном фосфорилировании. В некоторых случаях (№3 таблицы) процесс переходит в диффузионную область. Уменьшается значение эффективной энергии активации и эффективной энтропии активации ($\ln K_0$). Это свидетельствует об уменьшении пространственных затруднений при последовательном модифицировании. Подбирая различные сочетания ФОС и КОС можно усиливать био- огне- влагозащитные свойства.

Климатические испытания показали возможность создания длительного эффекта комплексной защиты древесины и материалов на ее основе путем поверхностного модифицирования сначала эфирами фосфорных кислот, оказывающими биозащитное действие, а затем кремнийорганическими соединениями или полиуретанами, способствующими влагозащите и стойкости в атмосферных условиях. Защитное действие обусловлено химическим связыванием реакционноспособных групп лигнина и древесины при взаимодействии с эфирами кислот фосфора по принципу реакции переэтерификации. Фосфорилированная целлюлоза может реагировать с КОС. Оставшиеся свободными гидроксильные группы лигнина и целлюлозы в

поверхностном слое могут быть модифицированы другими модификаторами, образуя сэндвичевые структуры. Это приводит к образованию долговечных лигноцеллюлозных материалов [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е.Н. Покровская. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементоорганических соединений. М.: АСВ, 2009. 136 с.

ФЕРМЕНТАТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛИГНИНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В СРЕДЕ ВОДА-ДМСО

С.А. Покрышкин¹, К.Г. Боголицын^{1,2}

¹ Северный (Арктический) Федеральный университет, 163002,
г.Архангельск, набережная Северной Двины, д.17,
e-mail: serge.physchem@yandex.ru

² Институт экологических проблем севера УрО РАН 163000, Архангельск,
набережная Северной Двины, д.23

The study of the enzymatic oxidation of lignin samples by hydrogen peroxide in the presence of horseradish peroxidase in the water - DMSO medium was carried out. Study was performed using the spectrophotometric method and size-exclusion liquid chromatography. The possibility of the enzymatic oxidation of lignin in presence of 30% DMSO was shown. The effect of enzymatic oxidation on molecular-mass distribution of lignin was investigated. The influence of lignin concentration on initial reaction rate and maximum absorbance was discussed.

В настоящее время актуальной является задача мониторинга качества вод промышленных предприятий. На предприятиях ЦБП фенольные компоненты обнаруживаются на всем протяжении техпроцесса в технологических и сточных водах. Поэтому определение их содержания является актуальным с точки зрения оптимизации технологии и экологического мониторинга [1].

Одним из перспективных направлений является использование биосенсоров, основанных на ферментах, что позволяет повысить экспрессность анализа, увеличить его чувствительность и селективность.

В аналитических целях широкое применение находят ферменты класса оксидоредуктаз и, в частности, пероксидазы. Для повышения глубины протекания ферментативных реакций с участием пероксидазы возможно применение водно-органических сред, обладающих лучшей растворяющей способностью по отношению к продуктам энзиматического окисления [2, 3].

Ранее были получены данные по окислению модельного соединения лигнина, которые свидетельствуют о протекании окислительной полимеризации с образованием структур, содержащих от 3 до 9 структурных звеньев гваякола, при этом показана возможность

осуществления реакций в смесях воды с ДМСО с содержанием органической фазы до 30% [4].

Целью данной работы являлось изучение процесса ферментативного окисления лигнина в бинарном растворителе вода-ДМСО. В качестве объекта исследования была выбрана пероксидаза из корней хрена (HRP), КФ 1.1.11.7 - гем-содержащий фермент, относящийся к классу пероксидаз растений.

В качестве модельных субстратов фермента были взяты диоксанлигнин, сульфатный лигнин и натронный лигнин пшеничной соломы. Ранее [5] для используемого ферментативного препарата 2С (ВВІ Enzymes) были определены оптимальные условия проведения реакции: оптимальный рН=6,0, фталатный буферный раствор, концентрация пероксида водорода 0,1-10-3М, фермента – 0,8Ед/мл (0,015мг/мл). Изучение продуктов ферментативного окисления лигнина проводилось при концентрации лигнина 1мг/мл в водно-органической среде с содержанием ДМСО 30%. В ходе реакции ферментативного окисления образцов лигнина были записаны спектры поглощения. По ним была определена длина волны для измерения скорости реакции – 490нм (рис 1).

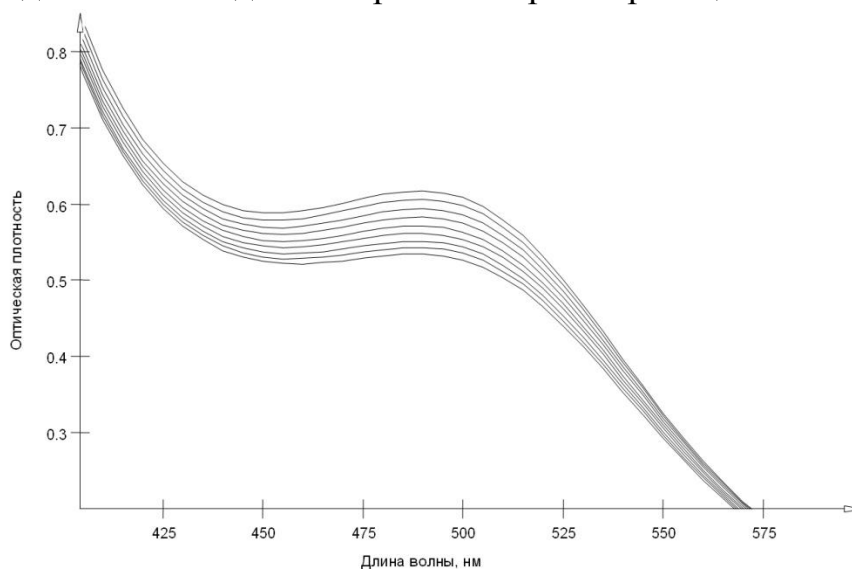


Рисунок 1. Спектр поглощения продуктов ферментативного окисления диоксанлигнина в 30% водном растворе ДМСО. Время реакции 10мин.

В диапазоне концентраций препаратов лигнина 5-500мг/л была определена скорость протекания реакции [6, 7], построены зависимости начальной скорости реакции и максимальной оптической плотности реакционной смеси от концентрации лигнина (рис 2). Для образцов диоксанлигнина и сульфатного лигнина было обнаружено увеличение оптической плотности в ходе реакции. В случае образцов лигносульфоната и натронного лигнина признаков протекания реакции не было обнаружено.

В диапазоне концентраций лигнина от 5 до 100 мг/л полученные зависимости начальной скорости и максимальной оптической плотности от концентрации лигнина (рис. 2) являются линейными. Это создает предпосылки для создания метода определения содержания лигнинных веществ после перевода их в раствор в системе вода-ДМСО.

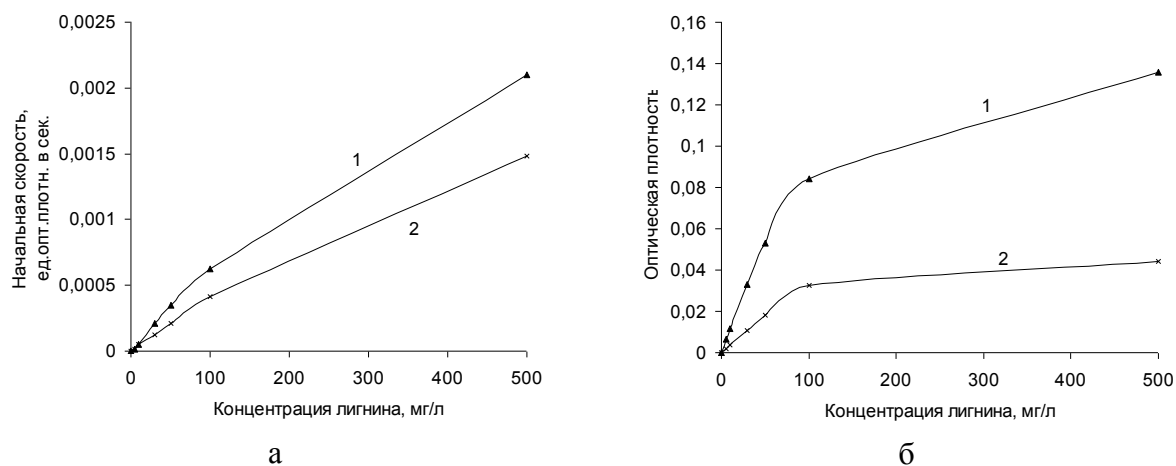


Рисунок 2. Зависимость начальной скорости реакции (а) и максимальной оптической плотности реакционной смеси (б) от концентрации лигнина:
1-сульфатный лигнин; 2-диоксанлигнин

Методом эксклюзионной хроматографии изучено изменение молекулярно-массового распределения препаратов диоксанлигнина и сульфатного лигнина в ходе реакции. Результаты свидетельствуют об уменьшении доли низкомолекулярных фракций, и некотором возрастании молекулярной массы препарата лигнина при снижении степени его полидисперсности (рис 3).

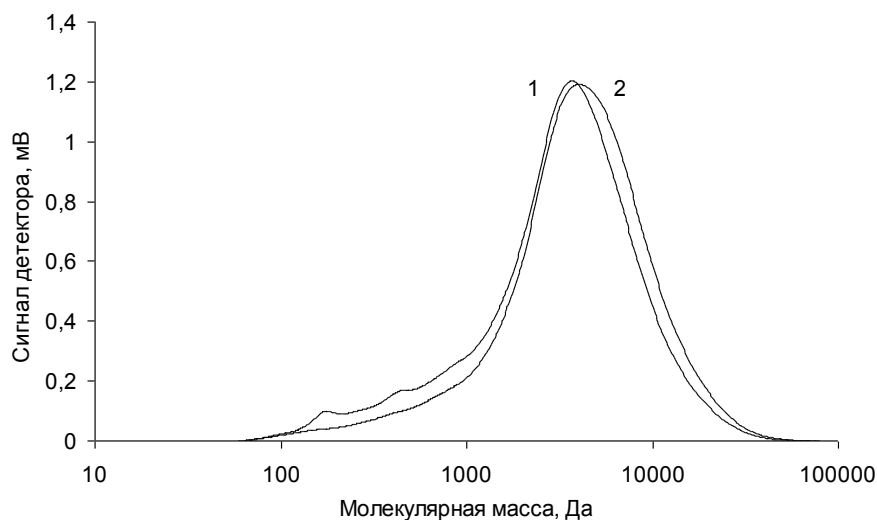


Рисунок 3. Молекулярно-массовое распределение препарата диоксанлигнина: 1- до реакции; 2 – через 60мин. после начала реакции

Это говорит о протекании процессов окислительной полимеризации лигнина под действием фермента.

Таким образом, показано, что в реакциях окисления препаратов лигнина фермент проявляет активность при значительном содержании ДМСО в растворе. Показана линейная зависимость начальной скорости реакции и максимальной оптической плотности от концентрации препаратов лигнина. Это является актуальным для разработки биосенсоров, предназначенных для контроля содержания лигнина и работы в водно-органических средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Личутина Т.Ф. Оптимизация нормирования сброса стоков предприятий ЦБП в водотоки [Текст] / Т.Ф. Личутина, И.В. Мискевич О.С. Бровко, М.А. Гусакова – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 212с.
2. Azevedo Anna M., Durate M.F., etc. Stability of free and immobilized peroxidase in aqueous-organic solvent mixtures // J. of Molecular Catalysis B: Enzymatic. – 2001. №15. – pp. 147-153.
3. Боголицын К.Г. Физическая химия лигнина / К.Г. Боголицын, В.В. Лунин, Д.С. Косяков и др. – М.: Академкнига, 2010. – 492 с.
4. Покрышкин С.А., Боголицын К.Г. Исследование продуктов ферментативного окисления гваякола в системе вода-диметилсульфоксид. // Журнал Прикладной Химии. В редакции.
5. Покрышкин С.А., Боголицын К.Г. Кинетика ферментативного окисления гваякола в водных и водно-органических средах // Лесной журнал. 2012. №3. С.100-106.
6. Диксон М. Ферменты: пер. с англ. В 3 т. Т. 1. / М. Диксон, Э. Уэбб. – М.: Мир, 1982. – 389 с.
7. Келети,Т. Основы ферментативной кинетики [Текст] / Т.Келети. – М.:Мир, 1990. – 350 с., ил.

НОВАЯ ГРУППА ФЕРМЕНТОВ ДЛЯ КОНВЕРСИИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ

О.В.Проскурина¹, А.М.Рожкова², П.В.Волков², Д.О.Осипов², А.П.Синицын^{1,2}

¹ 119071 Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

² Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва

Search for new components of enzyme complexes for the conversion of lignocellulosic biomass is an important technical problem. A few years ago a new interesting group of enzymes was discovered. This group of proteins belongs to the family 61 glycosyl hydrolases (GH61), and the addition a small amount of the new proteins to the carbohydrase complex greatly enhances its hydrolytic properties. The action of some proteins GH61 on hydrolytic ability of cellulase preparations based on the fungus *Penicillium verruculosum* was studied. It was shown that the efficiency of hydrolysis of microcrystalline cellulose is increased by 30-50%. The studies of the interaction of the individual components of the cellulase complex with GH61 proteins showed a synergistic effect of new proteins with cellobiohydrolase.

Ферментативный гидролиз целлюлозы – один из самых перспективных методов переработки лигноцеллюлозной биомассы. В настоящее время в России и за рубежом ведутся обширные исследования в области биоконверсии целлюлозы, включающие в себя оптимизацию состава ферментного комплекса и поиск и исследование новых компонентов.

В 2010 году было обнаружено интересное свойство малоисследованной группы белков, относящихся к 61 семье гликозилгидролаз (GH61), – при добавлении белков подобного типа к карбогидразному комплексу, гидролитические свойства последнего резко улучшались. Исследования 2011-2012 годов показали, что в присутствии кислорода белки GH61 окислительно расщепляют целлюлозную цепь, активизируя таким образом кристаллическую целлюлозу.

Изучено действие некоторых белков GH61 на гидролитическую способность целлюлазного препарата на основе гриба *Penicillium verruculosum*. Для этого в гомогенном виде были выделены два белка GH61 из препарата на основе гриба *Chrysosporium lucknowense* и белок GH61 *Trichoderma reesei* из препарата на основе рекомбинантного штамма гриба *Penicillium verruculosum*. Проводили гидролиз микрокристаллической целлюлозы целлюлазным препаратом *P.verruculosum* с добавлением каждого из выделенных белков. Гидролиз

проводили в течение 48 часов, через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной смеси и измеряли концентрацию продуктов гидролиза – восстанавливающих сахаров и глюкозы. Полученные данные показали, что эффективность гидролиза микрокристаллической целлюлозы увеличивается на 30-50%.

На примере GH61 *Trichoderma reesei* исследовали влияние новой группы белков на гидролитическую способность индивидуальных компонентов целлюлазного комплекса. Основным ферментом, разрушающим кристаллическую целлюлозу является целлобиогидролаза, этот фермент катализирует отщепление димеров от конца целлюлозной цепи. Добавление GH61 *Trichoderma reesei* в реакционную смесь повышает эффективность гидролиза микрокристаллической целлюлозы целлобиогидролазой *P. verruculosum* примерно на 30%. Также необходимым ферментом для эффективной деструкции целлюлозы является β -глюкозидаза. Ферменты этого типа расщепляют целлобиозу до глюкозы, и, таким образом, повышают выход целевого продукта, одновременно минимизируя ингибирующее действие целлобиозы. Проведенные эксперименты показали, что добавление GH61 *Trichoderma reesei* к смеси очищенных целлобиогидролазы *P. verruculosum* и β -глюкозидазы *Aspergillus niger* повышает эффективность гидролиза микрокристаллической целлюлозы не более чем на 5%.

Проведенное исследование показывает, что белки GH61 могут повышать эффективность конверсии целлюлозосодержащей биомассы. Таким образом, эта группа белков может стать новым важным компонентом эффективного целлюлазного комплекса.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСАНЛИГНИНА ОСИНЫ (POPULUS TREMULA)

М.А. Пустынная¹, С.С. Хвиюзов¹, М.А. Гусакова¹, К.Г. Боголицын^{1,2}

¹Институт экологических проблем Севера УрО РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 (Россия), e-mail: lobanova2806@gmail.com

²Северный (Арктический) федеральный университет имени Ломоносова, наб. Северной Двины 17, Архангельск, 163000 (Россия)

In the study of the chemical composition of hardwood prerequisite is to determine the share of acid-soluble lignin, which for aspen wood is about 20% of the total lignin content. The acidity constant of three type of main phenolic structure for aspen dioxane lignin were determined using the spectrophotometric potentiometric titration techniques.

Создание современных способов переработки древесины должно основываться на выполнении фундаментальных исследований структуры, свойств и закономерностей превращения компонентов древесины на молекулярном и надмолекулярном уровнях [1].

Увеличение спроса на быстрорастущие древесные породы, вследствие сокращения лесных площадей, а также активное вовлечение в переработку низкокачественной и лиственной древесины, в частности древесины осины, для которой характерен высокий уровень заболеваемости различными видами гнили, свидетельствует о необходимости в более глубоком и разностороннем изучении древесины данного вида [2]. Химическая переработка древесного сырья с целью получения целевых продуктов с заданными потребительскими свойствами проходит через стадию делигнификации; знание макромолекулярных свойств, функциональной природы и реакционной способности определяет подход к оценке характера превращений лигнина в технологических процессах.

Таким образом, цель данной работы заключается в изучении химического состава и протолитических свойств лигнина древесины осины (*Populus Tremula*).

В качестве объекта исследования нами были выбраны представительные образцы древесины осины здоровой и пораженной грибной гнилью (осиновый трутовик, ложный осиновый трутовик (*Phellinus tremulae*)), с территории северной и средней подзоны бореальной зоны Архангельской области вне зоны антропогенного и техногенного влияния.

Химический состав древесины осины определен в соответствии со стандартными методиками [3]: содержание целлюлозы - 48,1...53,6% от а.с.д., общего лигнина - 23,4...27,4% от а.с.д., экстрактивных веществ - 2,8...3,9% от а.с.д..

При обработке лиственных пород древесины концентрированной серной кислотой значительная часть лигнина, преимущественно сиригилпропановые единицы, переходит в раствор [3, 4]. В связи, с чем при анализе полученных образцов нами определялись фракции кислотонерастворимого лигнина (лигнина Класона) и кислоторастворимого лигнина, по сумме которых определялось общее содержание лигнина в древесине. Доля кислоторастворимого лигнина составляет 5-8 % от а.с.д. (20-25 % от общего содержания лигнина).

При сопоставлении данных компонентного анализа установлено: для образцов с поражением наблюдается значительное снижение целлюлозы (в 1,5-2 раза) и увеличение в содержании экстрактивных веществ (в 2-2,5 раза) по сравнению со здоровой древесиной, данный факт, вероятно, связан с разрушением ферментами гриба высокомолекулярных фракций в составе древесины до низкомолекулярных, что способствует интенсификации выделения при экстракции.

Для изучения протолитических свойств лигнина было получено шесть образцов диоксанлигнина по методу Пеппера [5], функциональный состав определяли общепринятыми методами [6], характеристика образцов диоксанлигнина осины представлена в таблице 1.

Таблица 1 - Функциональный состав выделенных препаратов диоксанлигнина

Образец ДЛО		Возраст, лет	Функциональный состав, %			
			ОН _{общие}	COOH	ОН _{фен}	C=O
Здоровая древесина	1	21	4,74	0,20	4,54	2,75
	2	37	3,73	0,16	3,57	3,30
	3	52	4,07	0,21	3,86	2,18
Древесина с поражением	4	32	7,96	0,42	7,53	4,29
	5	114	6,39	0,26	6,13	3,94
	6	114	7,29	0,57	6,72	4,68

Анализируя литературные и экспериментальные данные функционального состава выделенных препаратов диоксанлигнина здоровой древесины, можно сделать следующие выводы: выбранные нами образцы характеризуются более низким содержанием карбоксильных и более высоким содержанием фенольных гидроксильных групп (по литературным данным в среднем 0,4 и 2,10 % соответственно) [7]. Из таблицы 1 следует, что для образцов с поражением характерно более

высокое содержание карбоксильных и карбонильных, а также фенольных гидроксильных групп.

Способность фенольных структурных фрагментов лигнина к кислой диссоциации с образованием фенолят-ионов в значительной степени определяет реакционную способность природного полимера в кислотно-основных и окислительно-восстановительных взаимодействиях, в том числе в процессах делигнификации древесины, отбелики целлюлозного волокна, модификации технических лигнинов с целью получения ценных продуктов с заданными свойствами [9]. К настоящему времени накоплен массив данных как по константам кислотности мономерных гваяцильных и сирингильных фенолов, моделирующих фенилпропановые звенья макромолекулы, так и по исследованию непосредственно препаратов лигнина хвойных пород древесины [1]. Однако в литературе имеется ограниченное число публикаций, посвященных исследованию констант кислотности препаратов лиственного лигнина.

Величины констант кислотности фенольных структур препаратов диоксанлигнина осины определены методом прямого многоволнового спектрофотометрического потенциометрического титрования гидроксидом тетраэтиламмония в термостатируемой ячейке при 25 °С в атмосфере аргона [1, 8, 10]. Константы кислотности основных фенольных структур (рисунок 1) представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Константы кислотности выделенных препаратов диоксанлигнина

Образец ДЛ		Возраст, лет	Константы кислотности		
			pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}
Здоровая древесина	1	21	7,4±0,2	9,4±0,4	11,2±0,3
	2	37	7,4±0,1	9,5±0,3	11,1±0,1
	3	52	7,7±0,1	10,0±0,4	11,2±0,3
Древесина с поражением	4	32	7,3±0,1	10,1±0,2	11,3±0,1
	5	114	7,3±0,1	9,7±0,3	11,4±0,3
	6	114	7,8±0,1	10,3±0,3	11,6±0,1

Как видно из таблицы 2, структуры I типа имеют pK_a в водной среде 7-8, к моделирующим их фенолам относятся ванилин (7,40), ацетованилон (7,81), сиреневый альдегид (7,34), ацетосирингон (7,8), имеющие карбонильную группу в α-положении пропановой цепи. Наличие сопряжённой с бензольным кольцом карбонильной группы, за счёт, отрицательного мезомерного и индуктивного эффекта, приводит к перераспределению электронной плотности (делокализации заряда) на атоме кислорода фенольной гидроксильной группы и повышению кислотных свойств. Структуры II типа имеют pK_a в диапазоне 9-10. К

фенолам, моделирующим такие структуры, относятся эвгенол (10,15), ванилиновый спирт (9,78), α -гваяцилпропанол (9,93), сириггол (9,98), сиреневый спирт (9,87), 2,6-диметокси-4-аллилфенол (10,05). К структурам III типа, с pK_a 11-12 относятся структуры с несопряжённой α -карбонильной группой и C-C связью в пятом положении, характерные для конденсированных структур лигнина [1, 9, 10].

Величина pK_a фенольных структур III типа для ДЛО в водной среде оказывается на 0,3-0,5 единиц ниже по сравнению с диоксанлигнинами хвойных пород [10]. Данный факт можно объяснить следующим: наличие метоксильных групп в 3 и 5 положении в макромолекуле лигнина, приводит к увеличению доступности фенольных гидроксильных групп (за счёт перераспределения электронной плотности) и как следствие увеличению кислотных свойств (т.е. более низкие значения pK_a) по сравнению с хвойными лигнинами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. Физическая химия лигнина: Монография / под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. - М.: Академкнига, 2010. - 492с.
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году». – М.: Министерство Природных Ресурсов и Экологии Российской Федерации, 2013- . – Режим доступа:<http://www.mnr.gov.ru/regulatory/detail.php?ID=130175>, свободный. - Загл. с экрана.
3. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.Л. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Экология, 1991. - 320 с.
4. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. (ред.) Лигнины (структура, свойства и реакции). – М.: Лесная промышленность, 1975. - 632 с.
5. Грушников О.П. Достижения и проблемы химии лигнина / О.П. Грушников, В.В. Елкин. – М., 1973. – 296 с.
6. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. - Рига: Зинатне, 1987. - 230 с.
7. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Скворцов Е.В. Карбоксиметилирование лигнина древесины осины суспензионным способом // Химия растительного сырья. 2000. №4. С. 39–47.
8. Косяков Д.С., Хвиузов С.С., Горбова Н.С., Боголицын К.Г. Протолитические свойства диоксанлигнина ели в смесях воды с ацетонитрилом// Химия растительного сырья. - 2009. - №1. - С. 23–28.
9. Ragnar M. pK_a -Values of Guaiacyl and Syringyl Phenols Related to Lignin // Journal of Wood Chemistry and Technology, 20 (3), 277-305 (2000).

10. Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Горбова Н.С., Хвиюзов С.С. Дифференцированное определение констант кислотности структурных фрагментов лигнина// Химия растительного сырья. - 2007. - №4. - С. 45-52.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН (№ 12-П-5-1021); на оборудовании ЦКП КТ РФ-Арктика, (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).

ГЕННО-ИНЖЕНЕРНЫЕ ПОДХОДЫ В СОЗДАНИИ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДЕГРАДАЦИИ ЛИГНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

*А.М.Рожкова¹, О.Г.Короткова¹, О.В.Проскурина¹, И.Н.Зоров^{1,2},
Д.О.Осипов², О.Н.Окунев³, А.В.Кошелев³, В.Ю.Матыс³, А.П.Синицын^{1,2}*

¹ Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва, 119071

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119899

³ Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина,
Пушино, 142290

Biotechnological processing of agricultural and forestry wastes, namely lignocellulosic biomass is a renewable and most common on our planet plant material can significantly reduce the load on the ecosystem. Glucose and other sugars obtained by enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass can be converted by microorganisms into biofuels - ethanol, butanol, and other useful products - organic and amino acids, feed products, adhesives, biodegradable plastics and other useful products. Efficiency of biodegradation of lignocellulosic raw materials depends on the efficiency of the C5 and C6 sugars production step, which in turn is determined by the composition of the biocatalyst - enzyme preparation with specific biochemical and catalytic properties. Using modern genetic-engineering approaches and microbiology, we obtained new multienzyme biocatalysts showing much greater efficiency in the saccharification of lignocellulosic materials in comparison with commercial well-known enzyme preparations.

Биотехнологическая переработка сельскохозяйственных и лесотехнических отходов, а именно лигноцеллюлозной биомассы, являющейся возобновляемым и наиболее распространенным на нашей планете растительным материалом, позволяет значительно снизить нагрузку на экосистему Земли. Глюкоза и другие сахара, получаемые путем ферментативного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы, могут быть конвертированы с помощью микроорганизмов в биотопливо – этанол, бутанол, а также другие полезные продукты – органические и аминокислоты, кормовые продукты, адгезивные материалы, биосинтезируемые лекарственные препараты, биоразлагаемые пластики и другие полезные продукты.

Эффективность процесса биodeградации лигноцеллюлозного сырья напрямую зависит от эффективности стадии получения C5- и C6- сахаров, которая в свою очередь определяется составом биокатализатора -

ферментного препарата с определенными биохимическими и каталитическими (энзимологическими) свойствами.

Используя современные подходы генной-инженерии и микробиологии, нами были получены новые мультиферментные биокатализаторы, показывающие значительно большую эффективность в осахаривании лигноцеллюлозного сырья по сравнению с коммерческими ферментными препаратами.

Был создан лабораторный комплекс, моделирующий биотехнологическую цепочку биоконверсии лигноцеллюлозного сырья в биоспирты, оценена стоимость процесса и показаны преимущества новых биокатализаторов.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ И КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (70% БЕРЕЗА, 30% ОСИНА) НА СОСТАВ ЛИГНИНОВ

М.Е.Романов, Л.А.Миловидова

Северный (Арктический) федеральный университет

The influence of cooking and oxygen delignification stage conditions on composition of lignines was investigated.

В настоящее время лиственная беленая сульфатная целлюлоза пользуется повышенным спросом, поскольку является основным материалом при производстве писчих и печатных видов бумаг. Такая ситуация заставляет предприятия искать возможности увеличения объемов производства этого вида полуфабриката. Одним из путей увеличения выработки целлюлозы по варке может быть повышение доли березовой древесины в составе древесного сырья. В связи с этим целью нашей работы было установить влияние условий варки и КЩО на состав лигнинов.

Для достижения данной цели были проведены варки и кислородно-щелочные обработки лиственной щепы, содержащей 70% березы и 30% осины.

Для оценки влияния условий варки и кислородно-щелочной обработки на состав остаточных лигнинов были записаны спектры ЯМР лигнинов небеленой целлюлозы, полученной в различных условиях варки, но имеющих практически одинаковые значения числа Каппа, а также остаточного лигнина, выделенного из целлюлозы после двухступенчатой КЩО.

Условия варок и значения числа Каппа целлюлоз представлены в таблице 1. Для проведения КЩО был отобран образец целлюлозы Л1.

Таблица 1 – Характеристика образцов лиственной целлюлозы

№ образца	Число Каппа	Условия варки		
		Температура варки, °С	Концентрация акт. Na ₂ O, г/л	Продолжительность стоянки, мин
Л1	21,5	150	58	70
Л2	18,5	159	58	40
Л3	24,2	153	61	40
Л4	19,2	156	58	60

Л5 (после двухступ. КЩО)	9,0	85/100	25 кг/т	30/60
--------------------------	-----	--------	---------	-------

Спектры ЯМР образцов лигнинов получены для растворов препаратов в дейтерированном диметилсульфоксиде (ДМСО-d6), с добавлением в качестве релаксанта триацетилацетоната хрома (0,02 моль/л). Очищенные образцы хорошо растворялись в ДМСО.

Спектры ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре «AVANCE-400» с рабочей частотой 400 МГц, применяя квадратурное детектирование и шумовую развязку от протонов, которая выключалась на время релаксационной задержки, равной 4 с.

Отнесение сигналов и обсуждение спектров сделано с использованием соответствующих литературных источников /1-6/.

Теоретическая интерпретация спектров выполнялась в соответствии с ранее разработанной методикой /5/.

Анализ ЯМР-спектров образцов лигнина свидетельствует об определенном сходстве отдельных структур и некоторых отличиях в содержании фрагментов лигнина друг от друга в представленных образцах. Количественные данные по содержанию атомов углерода структурных фрагментов в образцах остаточных лигнинов приведены в таблице 2, а атомов водорода в таблице 3.

Существенной особенностью анализируемых лигнинов является относительно низкая интенсивность сигналов ароматических атомов углерода, связанных с атомом кислорода (область сигналов 160—142 м.д.), мольная доля которых не превышает 2 атома углерода на ароматическое кольцо. Поскольку лигнины лиственных пород древесины содержат, в основном, гваяцильные и сирингильные структуры, и лишь небольшое количество п-оксифенильных структур, содержание ароматических атомов углерода, имеющих заместителем атомы кислорода в расчете на ароматическое ядро, должно быть больше 2 [4]. Меньшее число замещенных атомов углерода в остаточных лигнинах можно объяснить двумя причинами.

Таблица 2 – Распределение атомов углерода по структурным фрагментам лигнинов

Область спектра, млн.д., отнесение	Номера образцов				
	1	2	3	4	5
180—160, COOR, Карбоксильные, сложноэфирные	0,28	0,53	0,44	0,26	0,30
160—142, C _{Ar} -O, Ароматические, связанные с О	1,82	1,83	1,87	1,71	1,90
142—125, C _{Ar} -C, Ароматические, четвертичные	1,78	1,84	1,83	1,77	1,82
125—100, C _{Ar} -H, Ароматические, третичные	2,40	2,33	2,28	2,52	2,27

90—65, CH-O, Алифатические, третичные, связанные с O	1,03	1,16	1,17	0,93	1,18
65—59, CH ₂ -O, Алифатические, вторичные, связанные с O	0,36	0,52	0,40	0,29	0,28
59—56, CH ₃ O, Метоксильные группы	1,40	1,34	1,23	1,15	1,40
35—25, CH ₂ , Алифатические, вторичные в α, β - положениях	0,15	0,22	0,17	0,21	0,21
25—13, CH ₃ , Алифатические, первичные	0,28	0,57	0,43	0,29	0,36

Таблица 3 – Распределение атомов водорода по структурным фрагментам лигнинов

Область спектра, млн.д., отнесение	1	2	3	4	5
13,0—11,7; COOH	0,03	0,29	0,20	0,07	0,07
7,8—6,1; CH _{ар}	2,40	2,33	2,28	2,52	2,27
5,9—5,3; O=CCH, CH=CH	0,32	0,33	0,31	0,33	0,47
5,3—4,4 CH ₂ O, CH, OH	1,0	0,86	0,80	1,06	0,79
4,4—3,7; O=CCH, CH-O, NOH	4,12	3,09	3,43	3,13	2,79
3,7—3,1; CH ₃ O	3,08	2,95	3,09	3,32	3,13
2,3—1,7; CH ₃ CO,	0,47	1,11	0,98	0,31	0,55
1,6—,06; CH ₂ , АлкOH, CH ₃	0,59	0,95	0,99	0,74	0,87

Во-первых, при сульфатной варке реакционная способность гваяцильных и, особенно, сирингильных единиц лигнина в процессах варки существенно выше, чем п-оксифенильных единиц [4]. В результате, вероятность протекания у п-гидроксифенильных единиц реакций конденсации значительно выше [4], что приводит к повышению молекулярной массы и ухудшению растворимости лигнинов. В результате конденсационных процессов происходит появление четвертичных атомов углерода, и данные ЯМР-спектроскопии подтверждают это. Из приведенных в таблице 2 данных следует, что все образцы остаточного лигнина имеют более высокое (более 1,77 С на ароматическое кольцо), по сравнению с природным (менее 1,5 С на ароматическое кольцо) [6], содержание четвертичных атомов углерода. Вследствие названных процессов доля растворяющихся гваяцильных и сирингильных фрагментов будет более высокой, что приведет к обогащению остаточных лигнинов п-гидроксифенильными структурами и относительное содержание атомов углерода ароматического кольца, связанных с атомом кислорода будет меньше, чем у лигнина в древесине.

Второй причиной снижения интенсивности сигналов атомов углерода ароматического кольца, связанных с атомом кислорода, может быть появление в лигнине неопределенных структур, атомы углерода которых дают сигналы в области 120—140 млн.д., снижая тем самым относительный вклад сигналов ароматических атомов углерода, имеющих связь с атомом кислорода. Действительно, в условиях сульфатной варки

появление двойных связей происходит в результате превращений, осуществляющихся по двум направлениям [7]:

- первое направление сопровождается отщеплением γ -гидроксиметильной группы. При отщеплении гидроксиметильной группы, сопровождающейся выделением формальдегида, образуются фрагменты лигнина с двойной связью: виниловые эфиры из структур лигнина с β -эфирной связью, диарилэтиленовые (стильбеновые) структуры из фрагментов лигнина со связью β -C-C5 и диарилбутадиеновые структуры из фрагментов с β - β углерод-углеродной связью. Образующиеся структуры устойчивы в условиях щелочной варки. Однако при кислородной отбелке двойные связи более лабильны и часть из них подвергается окислительному расщеплению. Это подтверждается спектральными данными (табл.1), которые показывают, что 5-й образец имеет более высокое содержание ароматических атомов углерода, связанных с кислородным атомом.

- второе направление превращений приводит к образованию двойных связей по следующей схеме: на начальной стадии процесса на начальной стадии процесса происходит образование тиолят-аниона, который затем атакует β -углеродный атом, что приводит к разрыву эфирной связи с последующим отщеплением серы и образованием структур кониферилового спирта.

Вышесказанное подтверждается спектральными данными. В таблице 4 приведено количественное содержание в образцах атомов углерода боковой цепи.

Таблица 4 – Распределение алифатических атомов углерода по структурным фрагментам

Млн.д.	Отнесение	1	2	3	4	5
90—75	НС-О, C _{трет} в α -О-4, β -О-4, в углеводах	0,55	0,64	0,70	0,57	0,73
75—65	НС-О, C _{трет} , связанные с ОН	0,46	0,52	0,44	0,34	0,36
65—61	CH ₂ -О, γ -С в фенилкумарановых структурах, конифериловом спирте	0,16	0,28	0,20	0,13	0,15
61—59	CH ₂ -О, γ -С ОН в β -О-4 структурах	0,22	0,26	0,19	0,16	0,17

Как видно из данных таблицы 4, содержание атомов углерода с гидроксильной группой в γ -положении в остаточных лигнинах (0,29-0,54 С на ароматическое кольцо) существенно ниже по сравнению с природным лигнином (более 0,75 С на ароматическое кольцо). Более высокое содержание таких структур в остаточном лигнине образца 2, полученного в наиболее жестких условиях, можно объяснить включением таких

структур в конденсированные фрагменты, которые не растворяются в реакционной среде.

Данные углеродного спектра указывают на присутствие оксикарбонильных фрагментов (COOR). Появление сложноэфирных групп можно объяснить протеканием в ходе выделения препаратов из образцов целлюлозы реакции ацетилирования. На присутствие в образцах ацетильных групп указывает сигнал при 21 млн.д., отражающий наличие метильной группы при карбонильном атоме углерода. В реакцию этерификации, по-видимому, вступают гидроксильные группы, находящиеся в алифатической цепи, т.е. спиртовые гидроксильные группы. Поэтому часть сигналов в диапазоне 90-59 млн.д. можно отнести к углеродным атомам, связанным с ацетилированными гидроксильными группами. Наиболее вероятно, что это бензилспиртовые гидроксильные группы. Подтверждением этого служит сигнал при 170 м.д., характерный для карбонильного атома углерода ацильного заместителя, присоединенного к вторичной спиртовой гидроксильной группе. Кроме того, в протонных спектрах лигнинов имеется сигнал ацетильных протонов при 1,92 млн.д. Используя протонные спектры, а именно сигнал карбоксильной группы, расположенный в области 12 млн.д., можно провести ориентировочную дифференциацию карбоксильных и сложноэфирных групп. Анализ спектров показывает, что доля карбоксильных групп в остаточных лигнинах невелика. Так в образцах 1, 4 и 5 наблюдается преобладание сложноэфирных групп, количество которых, однако, не превышает 0,3 на ароматическое кольцо. В образцах же 2 и 3 содержание сложноэфирных и карбоксильных групп примерно одинаковое (0,2-0,3 группы на ароматическое кольцо). Характер сигнала карбоксильной группы указывает на то, что он, скорее всего, принадлежит уксусной кислоте, которая в результате сорбции на макромолекулах лигнина не удалась полностью даже при длительном выдерживании образцов в вакуум-эксихаторе.

Содержание метоксильных групп в остаточных лигнинах по данным углеродных спектров колеблется в интервале 1,15-1,40 в расчете на ароматическое кольцо, что свидетельствует о том, что эти лигнины имеют своим источником листовенную древесину. Однако спектры протонного резонанса дают несколько меньшее содержание метоксильных групп, которое, учитывая, что названная группа содержит три протона, составляет примерно единицу для всех образцов, с максимальным значением у третьего образца (1,1 группа на ароматическое кольцо). По разности между долей ароматических атомов углерода, связанных с атомами кислорода и

содержанием метоксильных групп можно с некоторым приближением определить сумму атомов углерода, имеющих фенольный гидроксил и простую эфирную связь, которая может быть как арилалкильной, так арилариальной; при этом последняя значительно более устойчива ко всем видам химического воздействия.

Максимальное содержание таких структур содержится в лигнинах образцов целлюлозы 3 (0,64) и 4 (0,60). То есть, повышению содержания таких структур наблюдается при проведении варки или на повышенной концентрации активной щелочи (61 г/л) или на относительно высокой температуре (156°C).

К сожалению, провести дифференциацию фенольных и эфирных фрагментов на основании полученных данных не представляется возможным, т.к. сигналы фенольных гидроксильных групп перекрываются с сигналами других фрагментов; для уточнения структурных характеристик необходимо проведение дериватизации.

Суммарное количество атомов углерода в алифатических цепях колеблется от 1,5 у 1-го и 4-го образцов до 2,2 на ароматическое кольцо у 2-го образца. При этом почти четверть атомов углерода алифатических цепей представляют собой концевые метильные группы. Полученные данные свидетельствуют о существенных деструктивных превращениях исследованных препаратов лигнина.

Сравнивая состав лигнинов полученных образцов целлюлоз, можно отметить следующее:

- условия варки в выбранном интервале изменения расходов активной щелочи, температуры и продолжительности оказывают заметное влияние на степень конденсированности остаточных лигнинов. Наименьшую степень конденсации (содержание структур CAr-C) имеют лигнины образцов 1 и 4. Варки этих целлюлоз проводились при температурах 150 и 156 °C и концентрации активной щелочи 58 г/л в ед. Na₂O. Следовательно, при повышении температуры варки лиственной целлюлозы от 150 до 156 °C при постоянном расходе активной щелочи не сопровождается усилением процессов конденсации. Повышение температуры варки до 159 °C при сохранении расхода активной щелочи или увеличение расхода активной щелочи в интервале температур 150...156 °C способствует развитию процессов конденсации;

- использованные в эксперименте условия варки влияют также на содержание метоксильных групп. Наиболее низкое содержание метоксильных групп имел образец целлюлозы 4 (температура варки 156 °C, концентрация активной щелочи 58 г/л ед. Na₂O). Снижение температуры

варки до 150°C без изменения расхода щелочи (образец 1) привело к повышению содержания групп $-\text{CH}_3\text{O}$. Повышение температуры варки до 159°C при одновременном сокращении продолжительности варки на 30 мин (образец 2) привело к снижению содержания групп $-\text{CH}_3\text{O}$ по сравнению с образцом 1, но содержание этих групп было выше, чем в образце 4. В этом случае фактор времени оказал более заметное влияние на содержание групп $-\text{CH}_3\text{O}$ по сравнению с температурой. Существенное влияние на процесс деметоксилирования оказывает расход (концентрация) активной щелочи: повышение концентрации активной щелочи до 61 г/л (образец 3) даже при снижении температуры варки со 159 до 153 °C привело к снижению содержания метоксильных групп на 8 %.

Проведение кислородно-щелочной обработки (образец целлюлозы 5) привело к некоторому повышению содержания конденсированных структур. Содержание метоксильных групп при этом не изменилось. В то же время в составе лигнина увеличилось содержание структур $\text{C}_\text{Ar}-\text{O}$ и, соответственно, суммарное содержание свободных и этерифицированных фенольных OH (0,50). На основании данных таблицы 4 можно отметить увеличение содержания структур $-\text{C}=\text{O}$, что говорит как о развитии процессов гидролиза, так и окисления.

Выражаем глубокую благодарность профессору И.П. Дейнеко за неоценимую помощь в записи и расшифровке спектров ЯМР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. М., Мир, 1974, 176 с.
2. Ершов Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии, СПб, СПбГУ, 1995, 264 с.
3. Лигнины / Под ред. К.В.Сарканена и К.Х.Людвига. М., Лесная промышленность, 1975, 632 с.
4. Каницкая Л.В., Дейнеко И.П., Кушнарев Д.Ф. и др. Количественная спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C лигнина. Химия древесины, 1989, №6, с.17-23.
5. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М., Химия, 2000, 408 с.
6. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., СПбГЛТА, 1999, 628 с.

МОДИФИКАЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СУЛЬФИРОВАННЫХ ЛИГНИНОВ МЕТОДОМ МЕМБРАННОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

Н.О. Русанова¹, К.Г. Боголицын^{1,2}, О.С. Бровко¹, Т.А. Бойцова¹

¹Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск

²Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск

Problem of improving the consumer properties of industrial lignosulfonate arose with the first attempts to use. Method of ultrafiltration can be used for decision this problem.

При сульфитной и бисульфитной делигнификации древесины в качестве побочного продукта образуются лигносульфонаты – полидисперсные ароматические биополимеры нерегулярного строения. Они представляют собой универсальный продукт с широким диапазоном потребительских свойств и относительно низкой стоимостью, что обуславливает их практическую значимость.

Лигносульфонаты являются поверхностно-активными веществами, что определяет их диспергирующие, пенообразующие и комплексообразующие свойства [1].

Перспективным направлением использования лигносульфонатов является получение на их основе модифицированных полимеров, полиэлектролитных комплексов и поверхностно-активных веществ.

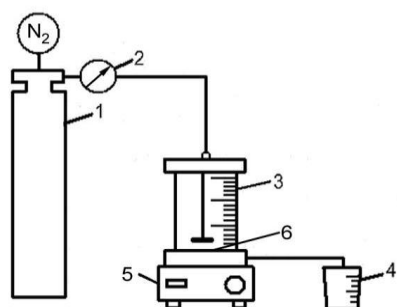
Многофункциональность лигносульфонатов и способность к комплексообразованию открывают широкие перспективы их использования в качестве эффективных сорбентов загрязняющих веществ. Такие разработки позволяют подойти к решению экологических проблем с двух сторон: утилизация побочных продуктов и извлечение загрязняющих веществ из окружающей среды [2].

Лигносульфонаты представляют собой многокомпонентную систему, состав которой меняется в зависимости от породного состава древесины, взятого на варку, состава варочной кислоты, степени делигнификации, условий подготовки щелока к биохимической переработки, полноты утилизации углеводов. В связи с этим компонентный состав и физико-химические свойства лигносульфонатов могут существенно изменяться. В аспекте промышленного применения лигносульфонатов информация об этом имеет несомненный интерес [3].

Целью данного исследования является модификация лигносульфонатов с помощью мембранной фильтрации с целью улучшения их потребительских свойств.

Объектами исследования являются лигносульфонаты с двух предприятий ОАО «Группа «ИЛИМ» (г. Коряжма) и ОАО «Сокольский ЦБК». ОАО «Группа «ИЛИМ» (г. Коряжма) производит тарный картон, бумагу, гофроупаковку, целлюлозу и полуцеллюлозу, а также до не давнего времени и сульфитный лигносульфонат. На ОАО «Сокольском ЦБК» осуществляется модифицированная бисульфитная варка, побочным и в то же время товарным продуктом является бисульфитный лигносульфонат.

Технические лигносульфонаты содержат углеводы, ухудшающие диспергирующую (пластифицирующую) способность, а также минеральные примеси, которые отрицательно сказываются на их потребительских свойствах. Стабилизации и улучшения качественных характеристик и потребительских свойств лигносульфонатов можно достичь с помощью метода ультрафильтрации – процесса мембранного разделения соединений, их фракционирования на высокомолекулярные концентраты и низкомолекулярные пермеаты (рисунок 1).



1 - баллон с азотом; 2 - манометр; 3 - ячейка с мешалкой; 4 - мерный приемный стакан; 5 – магнитная мешалка; 6 – мембрана с подложкой
Рисунок 1 - Схема лабораторной установки для ультрафильтрации

К преимуществам этого метода относятся безреагентность, а, следовательно, и высокая экологичность, экономичность и низкая энергоемкость, надежность мембран, простота технологических схем аппаратов.

Процесс ультрафильтрации позволяет получить два продукта: высокомолекулярный концентрат, очищенный от сопутствующих компонентов, и низкомолекулярный пермеат.

Для изучения и сравнения сульфитного и бисульфитного лигносульфоната и полученных фракций было проведено фракционирование методом ультрафильтрации на лабораторной установке типа ФМ 02-1000 с перемешиванием. Объем ячейки 1000 см³, температура раствора 20±2 °С, рабочее давление в системе 0,4 МПа, степень отбора пермеата (Z) 0,4, 0,6, 0,7. В работе использовали полисульфоновые мембраны ПС-50 и ПС-100 с порами различного диаметра [3].

У исходных лигносульфонатов, а также полученных пермеатов и концентратов определяли молекулярные массы методом гелепроникающей хроматографии, влажность, зольность, проводили функциональный анализ: определение карбонильных, карбоксильных, фенольных групп, а также определяли содержание общей, органической и неорганической серы [4]. Проводили анализ комплексообразующих свойств лигносульфонатов и полученных фракций с катионоактивным полиамином - хитозаном.

В процессе ультрафильтрации происходит концентрирование и фракционирование (таблица 1). Среднемассовая молекулярная масса (M_w) концентрата примерно в 1,8 раз больше, а пермеата в 4,6 раз меньше, чем исходного сульфитного лигносульфоната, а для бисульфитного – молекулярная масса концентрата больше в 1,2 раза, пермеата в 22,7 раз меньше.

Таблица 1 – Характеристика исходных лигносульфонатов и полученных мембранных фракций

Фракции						
Образец	Z	Мембрана	Сод-ие сухих веществ, %	Зольность, %	M _w , кДа	Степень полидисперсности
Сульфитный лигносульфонат ОАО «Группа «ИЛИМ» (г. Коряжма)						
1. Исходный образец			92,2	15,4	22,3	5,8
2. Пермеат	0,4	ПС-100	91,6	58,2	6,2	1,9
3. Концентрат			90,7	24,5	36,8	5,0
4. Пермеат	0,7		93,0	58,5	7,2	1,6
5. Концентрат			91,6	14,2	45,6	5,5
6. Пермеат	0,6	ПС-50	92,3	33,2	9,2	3,8
7. Концентрат			93,0	15,9	37,9	4,7
Бисульфитный лигносульфонат ОАО «Сокольского ЦБК»						
8. Исходный образец			92,0	20,1	34,1	7,3
9. Пермеат	0,7	ПС-100	91,3	28,3	1,5	1,2
10. Концентрат			89,6	17,7	41,7	5,7

При мембранной фильтрации зольность пермеата увеличивается почти в 3-4 раза, а концентрата уменьшается. Таким образом, при концентрировании раствора лигносульфоната происходит его очистка от низкомолекулярных примесей: основное количество неорганических солей переходит в пермеат.

Важным свойством лигносульфонатов и их фракций является поверхностная активность, определение которой проводили тензиометрическим методом. При анализе полученных данных можно увидеть, что максимальная депрессия поверхностного натяжения сульфитного лигносульфоната больше, чем бисульфитного, и равна

соответственно $35,7 \pm 0,3$ и $30,8 \pm 0,4$ мДж/м² (рисунок 2), следовательно, он является более поверхностно-активным. Таким образом, поверхностная активность зависит от таких факторов как молекулярная масса, вид варки, а также степени сульфирования, которая равна 0,6 для сульфитного и 0,4 для бисульфитного лигносульфоната. Также сравнивая полученные данные для пермеата и концентрата, можно сделать вывод, что поверхностная активность высокомолекулярной фракции выше.

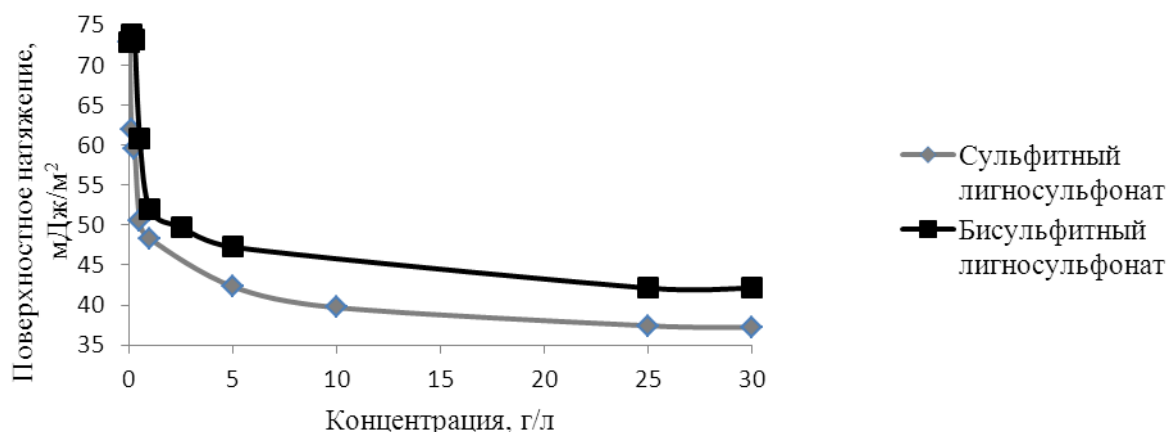


Рисунок 2 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации

Таким образом, совершенствование потребительских свойств водорастворимых сульфированных лигнинов можно добиться путем применения метода ультрафильтрации.

Исследования выполнены при финансовой поддержке междисциплинарного проекта УрО РАН (№ 12-М-45-2012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Пазухина Г.А. Поверхностная активность лигносульфонатов, выделенных на последовательных стадиях делигнификации. Лесной журнал, 1996, С. 136-141.
2. Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.Н. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 163 с.
3. Вишняков А.П., Бровко О.С. Применение ультрафильтрации для очистки, концентрирования и фракционирования лигносульфонатов сульфитного щелока. Экология и промышленность России, август 2009, С. 37-39.
4. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.

МИКРОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДсорбЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

Ю.А. Саврасова, Н.И. Богданович, Н.А. Макаревич

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова

By low-temperature nitrogen adsorption was researched the effect of the main parameters of thermochemical activation with NaOH on the formation of specific surface area and pore structure of carbon adsorbents from wood waste.

Целесообразность исследований по разработке новых технологий получения недорогих и эффективных углеродных адсорбентов из доступных видов сырья обусловлена их потребностью в самых разнообразных отраслях промышленности для очистки технологических растворов, при синтезе лекарственных препаратов, всевозможных напитков, в крахмалопаточном производстве, для очистки воды и в других традиционных для адсорбционных технологий отраслях. Кроме того в настоящее время появляются принципиально новые направления применения активированных углей, а именно при изготовлении суперконденсаторов, аккумуляторных батарей высокой мощности, в которых наряду с электролитами большую роль на мощность и скорость зарядки оказывает внутренняя поверхность углеродных материалов.

В последнее время значительное количество работ в этой области осуществляются в направлении получения адсорбентов специального назначения с заданными свойствами, что достигается путем подбора сырья, технологии его переработки и модификацией получаемого углеродного материала. Основной сложностью при синтезе микропористых адсорбентов является формирование однородной структуры углеродного материала с определенным радиусом микропор, отчего зависят их разделительные и другие свойства.

В северо-западном регионе доступным и недорогим сырьем для производства адсорбентов могут служить древесные отходы. Объектом данного исследования являлись образцы активированного угля, полученные методом термохимической активации (ТХА) с NaOH хвойных опилок (ОХВ) при различных условиях. Целью данной работы являлось изучение влияния основных параметров процесса ТХА, таких как, температура карбонизации, активации и дозировка активирующего агента на формирование удельной поверхности и характер пористой структуры.

Изучение этих характеристик проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота (77K) на приборе ASAP 2020 фирмы Micromeritics (США). Изотермы адсорбции-десорбции азота использовались для расчета параметров пористой структуры следующими методами: удельная поверхность образцов рассчитывалась по известному методу БЭТ в интервале относительных давлений 0,05-0,35; по десорбционной ветви изотермы определяли объемы мезопор (с размером 1,6 – 50nm) и их распределение по размерам методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [1], объемы и распределение микропор по размерам в исследованных материалах оценивались методом Horvath-Kawazoe [2].

Все изотермы адсорбции, измеренные на образцах серии ОХВ, имеют I тип по классификации Брунауэра [3], характерный для микропористых твердых тел с относительно малой долей мезопор и внешней поверхности.

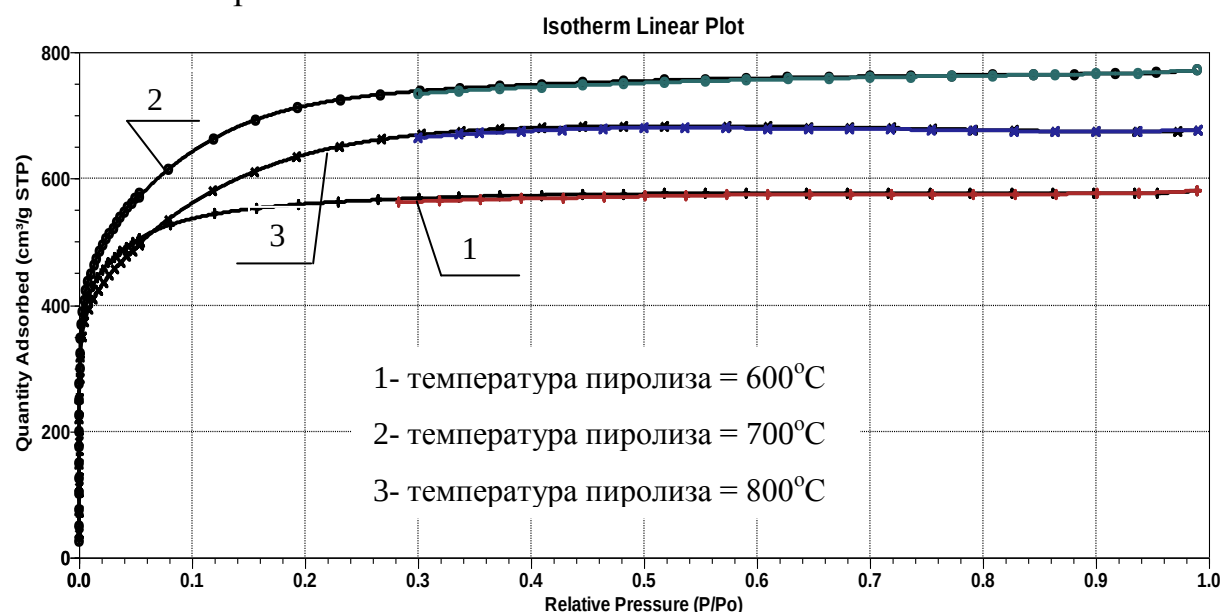


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота активированным углем

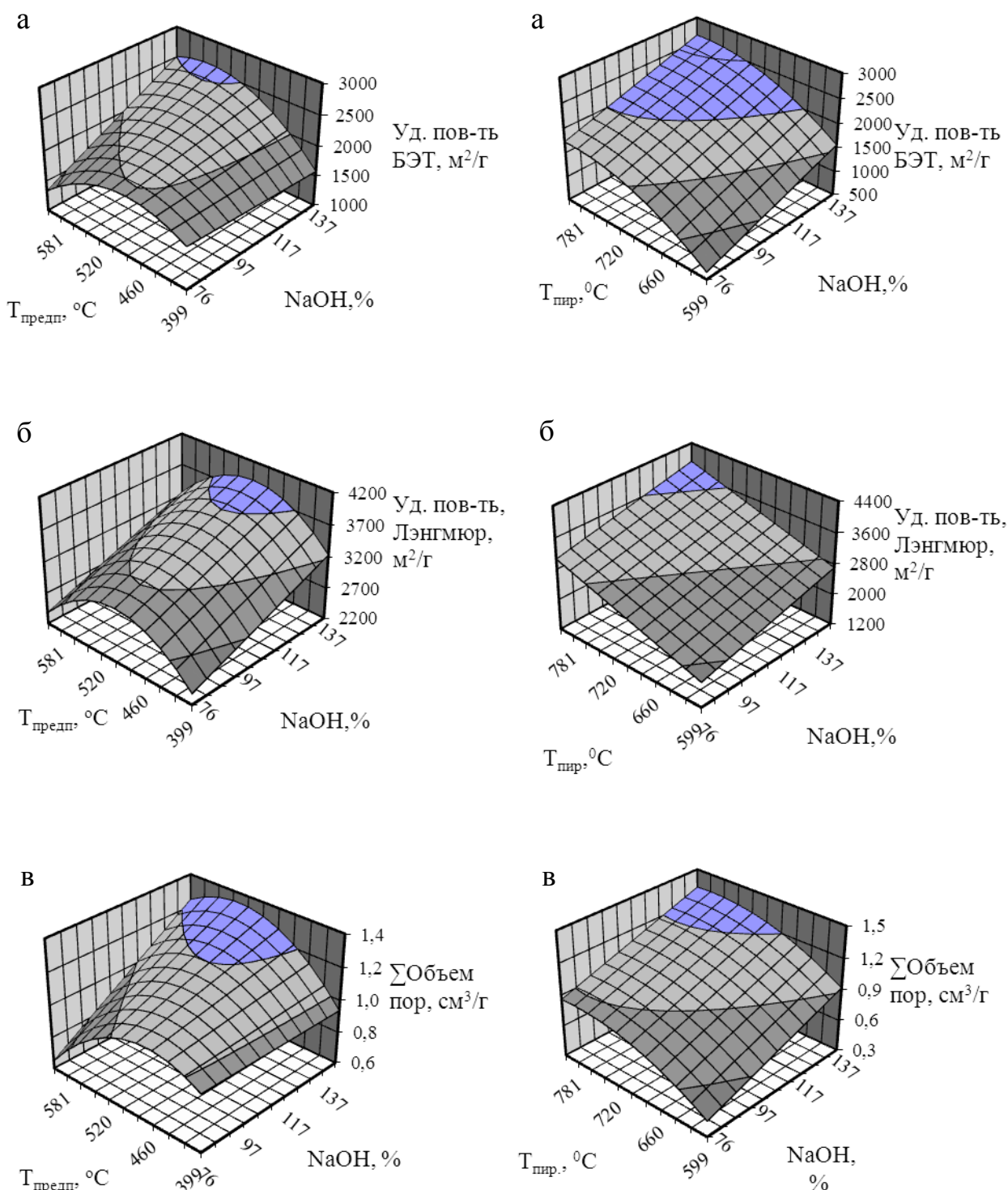
Для примера таблице 1 приведены текстурные характеристики некоторых из 20 синтезированных образцов АУ, полученных при различных условиях.

Таблица 1. Удельная поверхность и пористая структура АУ

№ п/п	Образец	$A_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{Langmuir}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{mez}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}/V_{\mu}, \text{ см}^3/\text{г}$
1	ОХВ - 11	1646	2533	45	0,90/0,83
2	ОХВ - 16	2277	3410	86	1,19/1,03
3	ОХВ - 12	1988	2998	48	1,05/0,90

Примечание: $A_{\text{БЭТ}}$, A_{Langmuir} – удельная поверхность, A_{mez} – удельная поверхность мезопор, V_{Σ} – суммарный объем пор, V_{μ} – объем микропор.

Все исследования проводили методом планированного эксперимента. На основании полученных экспериментальных данных были разработаны математические модели, связывающие значения выходных параметров с условиями их получения. Полученные модели использовали для анализа поверхности отклика и прогнозирования значений выходного параметра в области варьирования переменных (рис. 2).



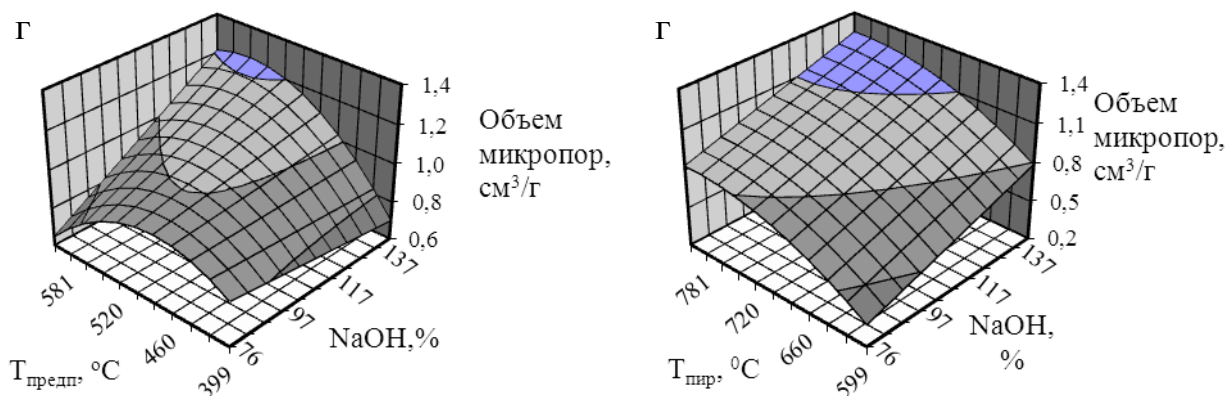


Рисунок 2 – Влияние режимных параметров на удельную поверхность и пористую структуру, $T_{\text{предп}}$ – температура предпириролиза, °C, $T_{\text{пир}}$ – температура пиролиза, °C.

Оптимальные условия предпириролиза находятся в области температур равной 500°C. Увеличение температуры ТХА оказывает положительное влияние на формирование пористой структуры и размер удельной поверхности. С повышением дозировки NaOH удельная поверхность, общий объем пор и объем микропор возрастает линейно.

Таким образом, в работе определены оптимальные условия термохимической активации древесных отходов с NaOH, позволяющие получать микропористые углеродные адсорбенты с удельной поверхностью по БЭТ до 2500 м²/г, суммарным объемом пор до 1,3 см³/г и объемом микропор до 1,1 см³/г.

Использование гидроксида натрия в качестве активирующего агента позволяет получить преимущественно микропористые адсорбенты с процентным содержанием микропор 85-90%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barret E.P., Joyner L.C., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // J. Am. Chem. Soc., 1951. – Vol. 73. – № 1. – P. 373–380.
2. Horvath G., Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon // J. Chem. Eng. Japan, 1983. – Vol. 16. – № 5. – P. 470–475.
3. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases // J. Am. Chem. Soc., 1940. – Vol. 62. – № 7. – P. 1723–1732.

СРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗДОРОВОЙ И СУХОСТОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ

Ю.В. Севастьянова, Н.Н. Фетюкова

Северный Арктический федеральный университет им. М.В. Ломоносова

The cause of the weakening and desiccation of forest stands, should be considered as a complex of unfavorable factors on the background of the significant age of the trees. The mechanism of shrinkage is determined by the following main factors: reduction of immunity; the impact of biotic factors; the impact of abiotic factors. The unconditional importance are natural factors - the secular shift of vegetation, droughts, frosts, the excess or deficiency of precipitation. It is not excluded, that plays a key role pollution of the atmosphere, particularly intensified in the past three decades. The climate is rather a "factor of sync" - the trees decreases the ability of resistance to climatic stress as a result of long-term effects of pollution.

В последние десятилетия в ряду экологических проблем, заметное место занимает ухудшение состояния лесов. Усыхание лесов приводит к уменьшению биоразнообразия экосистем, нарушению их функций и обеднению генофонда планеты. В ряде случаев это явление характеризуется интенсивностью проявления и быстрым распространением по территории.

Проблема усыхания лесов актуальна как для России: усыхают еловые леса на Северо-западе России – в Архангельской области и Коми республик, пихтовые леса – в горах Кузнецкого Алатау, Хамар-Дабана, в Западных и Восточных Саянах, на Дальнем Востоке, стран Ближнего зарубежья, так первые признаки усыхания ели отмечены в Беларуси, затем, «волна массового усыхания» двинулась в Брянскую область, также подобное явление наблюдается на территории ряда европейских стран, кроме того подобные явления наблюдаются в США, Канаде, в Восточных Гималаях.

Причиной ослабления и усыхания лесных насаждений, следует считать комплекс неблагоприятных факторов на фоне большого возраста деревьев. Механизм усыхания определяется следующими факторами: снижение иммунитета; воздействие биотических факторов; воздействие абиотических факторов. При этом безусловное значение имеют естественные факторы – вековые смены растительности, засухи, сильные морозы, избыток или недостаток осадков. Ключевую роль играет загрязнение атмосферы, а климат является "фактором синхронизации" – у

деревьев уменьшается способность сопротивляться климатическому стрессу в результате длительного влияния загрязнений. Нарушение состояния лесов усугубляется падением репродуктивного потенциала и ухудшением естественного возобновления. Причиной ослабления и усыхания еловых насаждений, следует считать комплекс неблагоприятных факторов на фоне высокого возраста деревьев. Для изучения причин усыхания ельников необходимо понимать механизм ослабления и гибели как отдельных деревьев, так и насаждений в целом.

Целью работы является исследование и сравнение химического состава сухостойной и здоровой древесины ели, а также изучение свойств волокнистых полуфабрикатов, полученных из древесины разного качества.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ВЫСОКОТОКСИЧНОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА.

М.П. Семушина¹, К.Г. Боголицын^{1,2}, А.Ю. Кожевников¹.

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

²Институт экологических проблем Севера УрО РАН

The aim of present work is search for effective sorbent of toxic rocket fuel based on asymmetrical dimethylhydrazine among the technical lignins. It was established that hydrolytic lignin of Onega hydrolysis plant has higher adsorption capacity related to ADMH, comparing with other technical lignins. The optimum conditions of ADMH sorption by hydrolytic lignin was determined.

В ходе эксплуатации ракетной техники в местах заправки и на стартовых площадках при запуске ракет-носителей, возможны аварийные проливы высокотоксичного ракетного топлива, содержащего несимметричный диметилгидразин. НДМГ является веществом первого класса опасности, способным накапливаться в экосистемах и давать при разложении высокотоксичные продукты [1]. Кроме того, при попадании в окружающую среду, НДМГ способен быстро испаряться с поверхности, что ведёт к загрязнению воздушного пространства [2]. Это требует безотлагательных и быстрых мер по ликвидации разливов ракетного топлива. К одним из таких мер можно отнести применение недорогих, доступных и эффективных сорбентов ракетного топлива, способных связывать гидразины в малоподвижные формы. Механизм связывания НДМГ заключается во взаимодействии последнего с органическими компонентами, содержащими в своей функциональной структуре карбонильные и карбоксильные группы [3]. Они же являются активными реакционными центрами основного компонента любого растительного биокomпозита – лигнина [4].

Ранее нами были исследованы сорбционные свойства торфа по отношению к НДМГ. В работе [5] установлена определяющая роль лигнинных и гуминовых веществ торфяной почвы в химических превращениях НДМГ. Показано, что для лигнина характерно наиболее прочное удерживание производных НДМГ по сравнению с торфом и гуминовыми кислотами.

Таким образом, поиск наиболее эффективного сорбента НДМГ среди технических лигнинов является перспективной и важной задачей, как с точки зрения экологического сопровождения ракетно-космической деятельности, так и утилизации сотен тысяч тонн отходов гидролизного и целлюлозно-бумажного производств.

Целью данной работы является исследование сорбционных свойств технических лигнинов по отношению к НДМГ. Достижение поставленной цели требует решения следующих основных задач:

- исследование функциональной природы технических лигнинов;
- определение сорбционной способности исследуемых образцов технических лигнинов по отношению к НДМГ;
- определение оптимальных условий процесса сорбции для образца технического лигнина, обладающего максимальной степенью сорбции по отношению к НДМГ.

В качестве сорбентов НДМГ использовались сульфатный лигнин, выделенный из чёрного щёлока производства сульфатной хвойной целлюлозы Архангельского целлюлозно-бумажного комбината (АЦБК); гидролизные лигнины из отвалов гидролизного производства Архангельского гидролизного завода и Онежского гидролизного завода. Характеристика функционального состава исследуемых образцов технических лигнинов представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Функциональный состав технических лигнинов.

	Содержание функциональных групп, %		
	Сульфатный лигнин (АЦБК)	Гидролизный лигнин (Архангельский гидролизный завод)	Гидролизный лигнин (Онежский гидролизный завод)
COOH	2,54±0,10	2,15±0,03	1,60±0,12
OH	3,96±0,16	4,27±0,04	3,35±0,09
COOH+OH	6,50±0,22	6,42±0,04	4,95±0,06
CO	4,79±0,20	4,15±0,15	4,67±0,25

Исследования сорбции НДМГ техническими лигнинами проводились в статических условиях при pH равном 5,5 и температуре 20°C. Необходимую кислотность среды создавали с помощью универсального буферного раствора. С целью повышения эффективности процесса сорбции, навески лигнина предварительно смачивались буферным раствором и выдерживались в течении 24 часов при периодическом перемешивании. Измерение равновесной концентрации НДМГ выполнялось методом ионной хроматографии с помощью ВЭЖХ системы «Стайер» (ЗАО «Аквилон», Россия) с амперометрическим детектором (НПО «Химавтоматика», Россия) [6]. Экспериментальные результаты выражали в виде величины сорбируемости НДМГ (C_E , мг/г) по формуле (1):

$$C_E = \frac{(C_0 - C_P) \cdot V}{g}, (1)$$

где C_E - количество сорбированного НДМГ, мг/г; C_0 , C_P - исходная и равновесная концентрация НДМГ в растворе соответственно, мг/л; V - объем раствора, л; g - масса сорбента, г.

Эксперимент по сравнению степени сорбции НДМГ различными препаратами лигнинов проводился при соотношении сорбент : раствор – 1:250 (при массе навески лигнина 0,2 г и объёме раствора НДМГ 50 мл); концентрации рабочего раствора НДМГ – 500 мг/л и времени сорбции – 2 часа. В результате установлены следующие значения степени сорбции НДМГ:

- сульфатный лигнин (АЦБК)..... 3.56±0.43 мг/г;
- гидролизный лигнин (Архангельский гидролизный завод).....6.71±0.81 мг/г;
- гидролизный лигнин (Онежский гидролизный завод)..... 20.76±2.49 мг/г.

Наибольшая степень сорбции по отношению к НДМГ характерна для гидролизного лигнина Онежского гидролизного завода. В связи с этим, дальнейшие исследования по определению оптимальных условий процесса сорбции НДМГ проводились с применением данного образца.

Возможное объяснение повышения адсорбционных свойств гидролизного лигнина Онежского гидролизного завода по сравнению с другими препаратами лигнинов может заключаться в условиях хранения данного лигнина, представляющих собой открытые лигнохранилища. В результате естественных процессов окисления, гумификации и др., образовались в значительной степени измененные лигносодержащие вещества, в которых присутствуют биополимеры гумусовой природы, обладающие высокой реакционной способностью по отношению к 1,1-диметилгидразину [5].

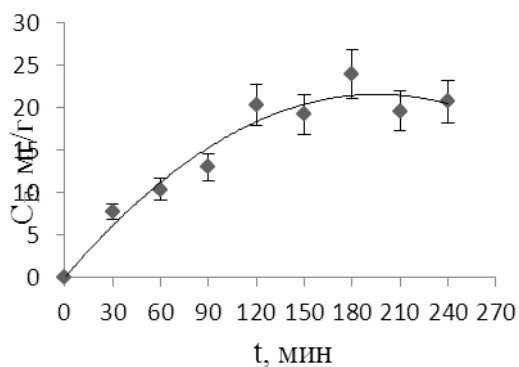


Рисунок 1 – Динамика сорбции НДМГ гидролизным лигнином

С целью определения времени, необходимого для максимальной сорбции НДМГ, был проведён эксперимент по изучению *динамики сорбции НДМГ гидролизным лигнином* (Рисунок 1). Сорбция НДМГ исследовалась в диапазоне от 0,5 до 4 часов с интервалом в 30 минут; при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:250; концентрации НДМГ 500 мг/л; рН 5,5 и температуре 20оС. Сорбционное равновесие в системе достигается при времени контакта фаз – 2 часа.

С целью определения оптимального отношения объёма раствора к массе гидролизного лигнина проводился эксперимент по изучению влияния массы сорбента и гидромодуля на процесс сорбции НДМГ (рисунок 2). Эксперимент проводился при концентрации НДМГ 500 мг/л, времени сорбции 2 часа, рН 5,5 и температуре 20°С. Массы навесок лигнина составляли 1,0; 0,5; 0,33; 0,2 г. Наибольшая степень сорбции НДМГ наблюдается при значениях гидромодулей 250/1 и 150/1. При увеличении

массы навески (гидро модуль 100/1 и 50/1) степень сорбции НДМГ снижается, соответственно, в 1,4 и 1,9 раза.

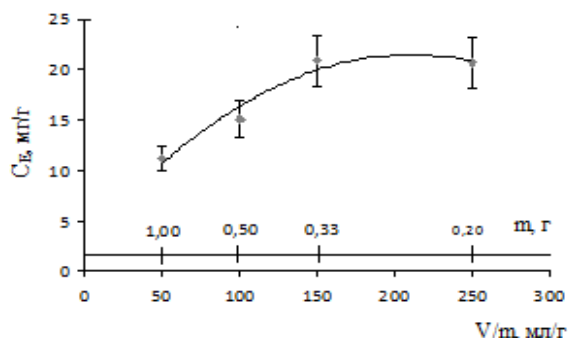


Рисунок 2 – Влияние гидро модуля на процесс сорбции НДМГ гидролизным лигнином

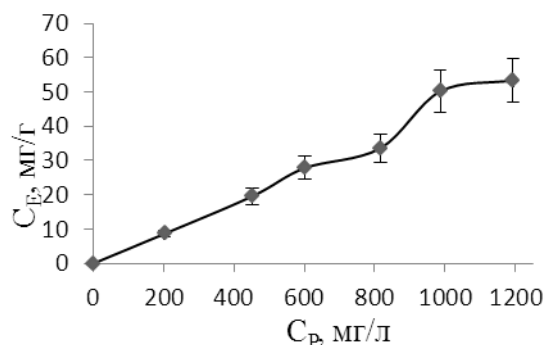


Рисунок 3 – Изотерма сорбции НДМГ гидролизным лигнином при температуре 20°C

Для определения сорбционной ёмкости гидролизного лигнина по отношению к НДМГ, проведён эксперимент с определением сорбции НДМГ лигнином в зависимости от концентрации НДМГ в растворе. Зависимость степени сорбции гидролизным лигнином от равновесной концентрации НДМГ в растворе (изотерма сорбции) представлена на рисунке 3. Концентрацию НДМГ изменяли в диапазоне 250 – 1500 мг/л. Эксперимент проводился при значении гидро модуля 250/1, продолжительности контакта фаз 2 часа и температуре 20°C. Сорбционная ёмкость гидролизного лигнина достигает максимального значения при концентрации рабочего раствора НДМГ 1500 мг/л и составляет 50 мг НДМГ/г лигнина.

ВЫВОДЫ.

1. В результате исследования сорбционных свойств технических лигнинов по отношению к НДМГ, установлено, что гидролизный лигнин Онежского гидролизного завода обладает наиболее высокой сорбционной способностью, а следовательно является наиболее перспективным для использования в качестве сорбента ракетного топлива.

2. Процесс сорбции НДМГ гидролизным лигнином носит полимолекулярный характер, о чём свидетельствует S-образная форма изотермы сорбции, и обусловлен наличием в структуре сорбента активных реакционных центров – карбонильных и карбоксильных групп, а также развитой пространственной структурой сорбента.

3. Низкая сорбционная способность сульфатного лигнина по отношению к НДМГ связана с наличием сульфогрупп, образующихся в результате реакций сульфирования по карбоксильным и гидроксильным группам фенилпропановой боковой цепи макромолекул лигнина. Это приводит к снижению количества свободных функциональных групп, способных связывать НДМГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А. Бырька, К.Г. Боголицын, Д.С. Косяков, А.Ю. Кожевников. Изучение трансформации 1,1-диметилгидразина в почвенном покрове мест падения первых ступеней ракет-носителей // Экология и промышленность России, 2011, №9, с. 29-31.
2. Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Принципы и методы// Под ред. Н.С. Касимова, О.А. Шпигуна. – М.: Рестарт, 2011. – 472 с.
3. Иоффе, Б. В., Кузнецов М. А., Потехин А. А. Химия органических производных гидразина [Текст] / Б. В. Иоффе, М. А. Кузнецов, А. А. Потехин – Л.: Химия, 1980. – 224 с.
4. Боголицын К.Г., Лунин В.В. и др. Физическая химия лигнина// Под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. – М.: Академкнига, 2010. - 492 с.
5. Н.В. Ульяновский, С.А. Покрышкин, Д.С. Косяков, А.Ю. Кожевников, А.Д. Ивахнов, К.Г. Боголицын. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в торфяной почве // Химия растительного сырья. 2012. № 3. с. 181–187.
6. Методика выполнения измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина (НДМГ) в пробах природных и сточных вод методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. М: МВИ МГУ № 2-02 (свидетельство ВНИИМС), 2006.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСТРАКТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ ИЗ ЗДОРОВОЙ И ПОРАЖЕННОЙ ГНИЛЬЮ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ (*POPULUS TREMULA*), МЕТОДОМ ГХ-МС.

*А.А. Слобода¹, Н.В. Селиванова¹, С.А. Покрышкин², М.А. Гусакова¹,
К.Г. Боголицын¹*

¹Институт экологических проблем Севера УрО РАН, наб. Северной Двины, 23, г. Архангельск, 163000 (Россия), e-mail:sloboda.iepn@yandex.ru

²Северный Арктический Федеральный Университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, г. Архангельск, 163000 (Россия)

Chemical composition of Aspen (*Populus tremula*) extract is analyzed by method of chromatography-mass spectrometry. Organic compounds of extracts are analyzed in the form of BSTFA derivatives. Mass spectra and retention indices are used for identification of these compounds. Differences in substance composition depending on the nature of used organic extracting agent are detected.

Рациональное использование лесных ресурсов – важнейшая задача лесоперерабатывающей промышленности. Ее решение предусматривает совершенствование структуры потребления древесного сырья путем увеличения доли древесины, направляемой на химическую переработку и расширение объемов переработки лиственной и низкокачественной древесины. Лиственная древесина отличается от хвойной по физическим свойствам и химическому составу, поэтому ее переработка на целлюлозу и последующее их использование в производстве бумаги и картона должны производиться по специальным режимам, учитывающим особенности, как исходной древесины, так и получаемых из нее полуфабрикатов. Лиственная древесина в нашей стране занимает порядка 17% всей площади лесов. Среди лиственных пород древесины, произрастающих в России, второе место по запасам занимает осина, количество которой превышает 1,6 млрд м³ [1]. Однако, с осиновыми лесами складывается критическая ситуация. В их составе преобладают перестойные древостои, которые в сильной степени подвержены стволовой гнили, теряют технические качества, что затрудняет их сбыт [2,3]. Одним из важнейших показателей для лиственной древесины является содержание в ней экстрактивных веществ. Однако, помимо общего содержания экстрактивных веществ имеет значение содержание так называемой «вредной» смолы. Изучение химического состава природных соединений, выделяемых из древесины

осины различными растворителями, вкупе с исследованиями процессов извлечения и фракционирования получаемых экстрактов имеет практическую ценность, прежде всего в плане создания технологических процессов переработки лиственной древесины.

Целью данной работы является изучение компонентного состава экстрактивных веществ здоровой и пораженной древесины осины с использованием метода газовой хроматографии.

На территории Архангельской области в месте сплошных рубок для заготовки сырья для ЦБП были отобраны представительные образцы древесины осины. Повреждения осины в нашем исследовании обусловлены в основном поражением ложным осиновым трутовиком (*Phellinus tremulae*) – вид близкий к ложному трутовику [4,5]. Степень поражения древесины определялась визуально и составляет более 50%. Древесину измельчали на ротационной мельнице с водным охлаждением на фракции, размер которых не превышал 2 мм, и экстрагировали в аппарате Сокслета до полного извлечения веществ, переходящих в растворитель. В качестве экстрагентов использовали следующие растворители: 96% этиловый спирт, ацетон (чда) и петролейный эфир 70/100 (для спектроскопии).

Полученные экстракты сушили прокаленным Na_2SO_4 и отгоняли растворитель. Из полученных сухих остатков экстрактов готовили рабочие растворы путем растворения в безводном диметилформамиде, добавляли дериватизационный реагент – N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамид (BSTFA) и выдерживали в течение часа при комнатной температуре, и 5 мкл раствора вводили в петлю инжектора газового хроматографа Shimadzu QP2010S. Качественный анализ состава экстрактов проведен методом хромато-масс спектроскопии. Для разделения веществ использовали капиллярную колонку HP-1ms (100% диметилполисилоксан, толщина фазы 0,25 мкм) длиной 30 м, диаметром 0,25 мм и толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм. Газ носитель – гелий, постоянный расход – 1 см³/мин. Начальная температура термостата колонки 50⁰С; выдержка при начальной температуре – 3 мин; программирование температуры от 30 до 250⁰С со скоростью 10⁰С в мин. Выдержка при конечной температуре – 10 мин.

Наибольшее количество экстрактивных веществ, как здоровой древесины, так и пораженной гнилью древесины, выделяется при экстракции спиртом (2,6 и 4,3% соответственно). Обратная картина наблюдается при экстракции ацетоном (2,1 и 1,8% соответственно) и петролейным эфиром (0,4 и 0,3% соответственно). Это можно объяснить тем, что количество экстрагируемых веществ зависит от применяемого

растворителя. Это обусловлено тем, что экстрагируемые вещества представляет собой химические соединения различной химической природы (карбоновые кислоты, углеводы, спирты и др.), которые обладают различной растворимостью в том или ином растворителе.

В таблице 1 представлены данные по содержанию разных классов экстрактивных веществ в здоровой и пораженной гнилью древесине осины, при поражении их ложным осиновым трутовиком. Не идентифицированные нами соединения экстрактов составляют менее 14% от общего количества экстрактивных веществ.

Таблица 1 - Групповой химический состав экстрактов древесины осины по данным хроматографического анализа

Древесина, экстрагент	Количество идентифицированных пиков	Количество соединений среди идентифицированных пиков		
		Свободные кислоты (жирные кислоты)	Углеводы	Терпены, стероиды, спирты
Осина (здоровая), этанол	31	17 (2)	6	8
Осина (пораженная), этанол	28	15 (3)	3	10
Осина (здоровая), ацетон	33	24 (3)	5	7
Осина (пораженная), ацетон	25	13 (4)	2	7
Осина (здоровая), петролейный эфир	23	18 (8)	0	5
Осина (пораженная), петролейный эфир	19	13 (6)	0	6

Из данных таблицы 1 видно, что при экстракции здоровой части древесины осины в сравнении с экстракцией пораженной гнилью части древесины вне зависимости от применяемого в данном исследовании растворителя извлекается больше индивидуальных соединений, что может быть связано с вовлечением легкоусвояемых органических соединений (углеводы, монокарбоновые кислоты и др.) в метаболические процессы фитопатогенных грибов с образованием CO_2 и H_2O . Незначительным колебаниям состава подвергаются терпены и родственные им соединения, что может быть связано с их низкой питательной доступностью

фитопатогенным грибам. Основная часть извлекаемых соединений (вне зависимости от применяемого растворителя и степени поражения древесины) представляет собой карбоновые кислоты состава C2 (уксусная кислота)-C18 (октадекановая кислота), с преимущественным содержанием кислот состава C9-C18, а также различного строения неомыляемые вещества (терпены, углеводороды и др.). Наличие углеводов в этаноловом и ацетоновых экстрактах древесины осины и отсутствие их в экстрактах петролейным эфиром может быть связано с разной степенью полярности применяемых растворителей. Полярность растворителей уменьшается в следующем порядке петролейный эфир <ацетон <этанол. Насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, обуславливающие смоляные затруднения при варке древесины лиственных пород на целлюлозно-бумажных предприятиях лучше извлекаются петролейным эфиром, минимально – этиловым спиртом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джалилов Х.Н. Проблемы сырьевой базы целлюлозно-бумажной промышленности. М., 1964. – 258с.
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году». – М.: Министерство Природных ресурсов и Экологии Российской Федерации, 2013. – Режим доступа: <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/detail.php?ID=130175>, свободный. – Загл. с экрана.
3. Бобров А.И., Мутовина М.Г., Бондарева Т.А., Малышкина В.К. Производство волокнистых полуфабрикатов из лиственной древесины. М.: Лесн. пром-ть, 1984. – 248 с.
4. Кочановский С.Б. Сердцевинная гниль осины. – Минск, Уруджай, 1976. – 207 с.
5. Вакин А.Г., Полубояринов О.И., Соловьев В.А. Пороки древесины. М.: Лесн. пром-ть, 1980. – 111 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН (№ 12-П-5-1021); на оборудовании ЦКП КТ РФ-Арктика, (ИЭПС, ИФПА УрО РАН и ЦКП НО «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.

ПРИМЕНЕНИЕ ИК- И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМОВ СОРБЦИИ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ ТОРФА

*А. Э. Томсон, Т. В. Соколова, Ю. Ю. Навоша, В. П. Стригуцкий,
С. В. Пармон, В. С. Пехтерева*

Институт природопользования НАН Беларуси, 220114, г. Минск, ул.
Ф. Скорины, 10

By methods of IR and ESR-spectroscopy the mechanisms of ammonia absorption by peat-based sorbents of various species composition have been studied. The presence of three main mechanisms of gaseous ammonia sorption by peat has been shown: 1 – ion exchangeable, 2- dissolution in capillary moisture and 3 – formation by ammonia molecules of hydrogen and donor-acceptor links with fragments of peat polymeric matrix.

Одним из довольно эффективных и недорогих способов дезодорации воздуха на предприятиях агропромышленного комплекса (животноводческие комплексы, птицефабрики, комбинаты по переработке мяса и молока и др.) является использование фильтрующих устройств, заполненных дешевыми поглощающими материалами природного происхождения (кора деревьев, торф, земля, картон и др.), обладающих в силу своего происхождения определенной биодеструктивной активностью.

С целью разработки физико-химических основ получения сорбентов для очистки воздуха рабочих помещений и их вентиляционных выбросов от дурнопахнущих загрязнителей было выполнено исследование поглотительной способности торфа по отношению к газообразному аммиаку. Объектами исследования явились сорбенты, полученные методом формования с последующим подсушиванием, дроблением и сепарированием из торфа-сырца разного видового состава и степени разложения. Вид торфа был представлен образцами фускум, пушицевого, пушицево-сфагнового, осокового, тростниково-осокового.

В таблице приведены экспериментальные данные поглотительной способности образцов сорбционных материалов, полученных на основе торфа, по отношению к газообразному аммиаку.

Как следует из представленных данных, образцы верхового торфа поглощают газообразный аммиак несколько лучше образцов низинного, что очевидно связано с наличием у образцов верхового торфа большего количества свободных карбоксильных групп.

Таблица

Тип торфа	Вид торфа	Степень разложения торфа, %	Поглощение аммиака, % (мг-экв/г) на навеску торфа
Верховой	Фускум	15-20	14,2 (8,4)
	Магелланикум	20-25	15,6 (9,2)
	Пушицевый со сфагновыми мхами	30-35	16,9 (9,9)
	Пушицевый	35-40	18,7 (11,0)
	Сосново-пушицевый	40-45	20,1 (11,8)
Низинный	Осоковый	15-20	13,1 (7,7)
	Осоковый с тростником	25-30	14,5 (8,5)
	Тростниково-осоковый	40-45	16,1 (9,5)

Отмечается также корреляционная зависимость динамической сорбционной ёмкости от степени разложения. С ростом степени разложения растёт поглотительная способность образцов, как на основе верхового, так и на основе низинного торфа. Однако для всех образцов торфа количество поглощенного газообразного аммиака торфом значительно превышает величину его обменной емкости – обменная емкость образцов торфа не превышает 1,5 мг-экв/г, что свидетельствует о наличии кроме ионного обмена других механизмов сорбции аммиака.

Одним из факторов, существенно влияющим на степень поглощения аммиака торфяными сорбентами, является влажность исходного материала. Результаты исследования поглощения аммиака образцами пушицевого торфа ($R = 40 - 45 \%$), представленные на рисунке 1, демонстрируют закономерный рост сорбционной ёмкости с увеличением влагосодержания материала.

Роль влагосодержания в поглотительной способности торфа может проявляться в большой растворимости газообразного аммиака в капиллярной влаге, которая составляет 50 – 70 % всей "свободной" воды торфа, распределенной в виде отдельных включений. Кроме этого молекулы воды могут становиться дополнительным связующим звеном между аммиаком и органической частью торфа.

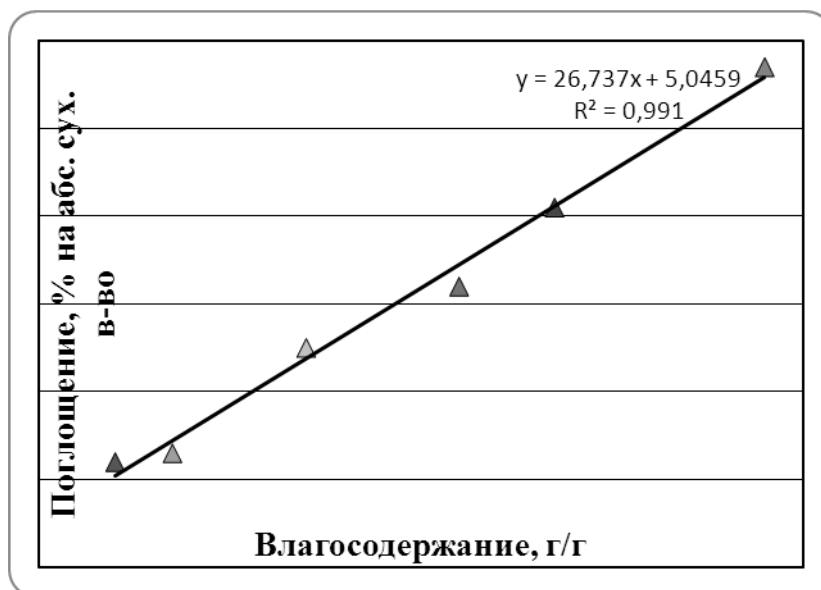


Рисунок 1. Зависимость количества поглощенного аммиака торфом от влагосодержания

С целью выяснения механизма связывания аммиака матрицей торфа были выполнены исследования исходных и после сорбции аммиака образцов методами ИК- и ЭПР-спектроскопии. На рисунке 2 приведены ИК спектры исследуемых образцов.

Анализ ИК-спектров образцов пушицевого торфа показывает, что при сорбции аммиака в спектре наблюдается увеличение поглощения в области валентных колебаний NH_4^+ -замещенных карбоксильных групп (1600 и 1400 см^{-1}), острый пик на 1400 см^{-1} обусловлен NH_4^+ катионами. Кроме того, заметны изменения в области водородосвязанных $\text{OH}\dots$ (3400 см^{-1}) и $\text{NH}\dots$ (3200 см^{-1}) групп и в области валентных колебаний C-O-C и C-OH связей ($1160\text{-}1050 \text{ см}^{-1}$) углеводов, последнее, вероятно, обусловлено конформационными изменениями в пиранозных циклах углеводного комплекса торфа.

Обработка образцов торфа, поглотившего максимальное количество ($\sim 20\%$) аммиака раствором HCl , позволяет практически полностью восстановить исходное количество свободных карбоксильных групп в матрице торфе. Но в спектре регенерированного торфа все-таки имеются некоторые отличия: смещение максимумов и перераспределение интенсивностей поглощения в областях валентных колебаний – $\nu_{\text{OH}\dots}$, $\nu_{\text{NH}\dots}$ ($3400\text{-}3300 \text{ см}^{-1}$) и $\nu_{\text{C=O}}$, ν_{NH} амидов ($1680\text{-}1620 \text{ см}^{-1}$), свидетельствующие об увеличении количества вторичных амидов.

Исследование образцов торфа методом ЭПР-спектроскопии показывает, что необработанные образцы характеризуются типичным для торфов узким синглетным сигналом ЭПР ($\Delta H - 3\text{-}5 \text{ Гс}$). Сорбция аммиака

приводит к уширению спектра, возрастанию g-фактора и повышению концентрации ПМЦ.

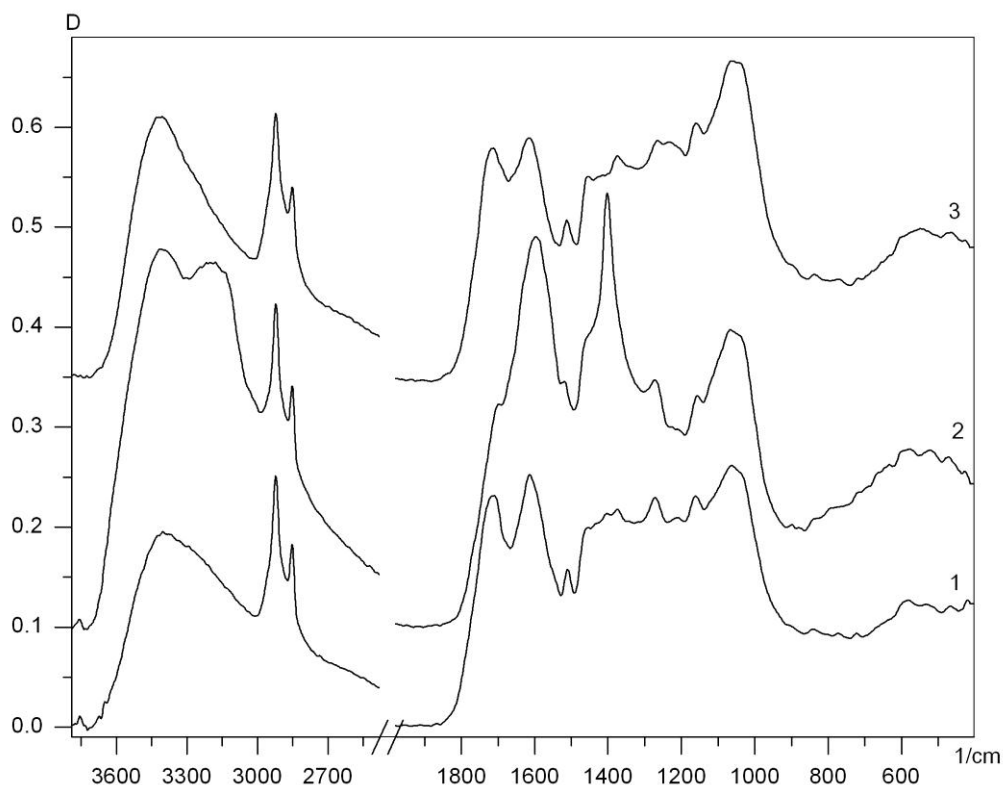


Рисунок 2. ИК-спектры образцов пушицевого торфа: 1- исходный торф, 2 – после сорбции аммиака, 3 – образец 2 после обработки HCl

С увеличением СВЧ-мощности имеет место сужение спектра и сдвиг его к g-фактору, наблюдавшемуся для исходного образца. Данные результаты свидетельствуют о включении азотсодержащих структур в области делокализации неспаренного π -электрона. Слабое влияние СВЧ-мощности на спектр ЭПР образца торфа, сорбировавшего аммиак, свидетельствует о высоком содержании азота во вновь образовавшихся структурах полисопряжения. Обработка образца, сорбировавшего 20 % аммиака, 0,1 н HCl не восстанавливает исходные параметры спектров ЭПР, несмотря на то, что количество свободных карбоксильных групп практически восстанавливается по данным ИК-спектроскопии. Этот факт свидетельствует о прочном закреплении некоторого количества азота органическим веществом торфа.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что существует три основных механизма поглощения газообразного аммиака торфом: 1 – ионообменный; 2 – растворение в капиллярной влаге и 3 – формирование молекулами аммиака водородных и донорно-акцепторных связей с фрагментами полимерной матрицы торфа.

СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ ВЫСУШЕННОЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*О.К.Красильникова¹, Т.Ю.Гранкина¹, Т.В.Будтова², О.В.Соловцова¹,
Л.Н.Никитин³*

¹ИФХЭ РАН, Россия, Москва.

²Centre de Mise en Forme des Materiaux (CEMEF) Mines ParisTech, Sophia-Antipolis, France

³ИНЭОС РАН, Россия, Москва

Highly porous pure cellulose aerogel-like material called “aerocellulose” was investigated. Aerocellulose was prepared from aqueous cellulose/NaOH solutions. Which were gelled to obtain shaped three-dimensional objects, then cellulose was regenerated and dried in supercritical conditions using CO₂. The adsorption capacity and change of polymer volume in system polymer-water, equilibrium pressure water vapor at constant temperature due to water sorption were measured to estimate the porous structure of aerocellulose.

Ранее было показано, что адсорбционная емкость сублимационно высушенного хитозана при адсорбции паров воды, а также катионов металлов, значительно выше, чем для того же адсорбента, высушенного при комнатной температуре [1]. Поэтому для увеличения удельной поверхности предложено использовать более эффективную сушку в сверхкритическом диоксиде углерода.

Исследован образец целлюлозы высушенной в сверхкритических условиях (СКЦ), имеющий высокую удельную поверхность по БЭТ (196 м²/г), которая рассчитывалась из изотерм адсорбции паров азота при –77 К. В работе одновременно были измерены величины равновесной сорбции и изменение объема полимера обусловленное сорбцией паров воды, а также равновесное давление паров воды при постоянной температуре в процессе сорбции воды образцами СКЦ и целлюлозы, высушенной при 100 °С в вакууме, с целью установления зависимости между свойствами полученной при высушивании полимерной структуры и деформацией, обусловленной сорбцией паров воды.

Образцы СКЦ были получены из 7% раствора целлюлозы в смеси 8% NaOH и воды. Регенерацию осуществляли в 25% растворе этанол-вода при комнатной температуре. Полученные образцы гелей помещали в ацетон для замещения воды. Далее коагулированный гель клали в автоклав с объемом 1000 см³, закрывали, поднимали давление CO₂ до 5 МПа,

нагревали до 37 °С и выдерживали несколько часов. Затем повышали давление до 8 МПа, выдерживали 1 час и начинали реализацию проточного режима прокачки СК-СО₂ (5 кг СО₂ в час) в течение 7 часов. После этого автоклав медленно в течение 12 часов освобождали от СО₂ (0.4 МПа/час при 37 °С) для исключения конденсации влаги и охлаждали до комнатной температуры. Высушенные образцы СКЦ представляли собой твердые пористые цилиндры белого цвета [2].

Изотермы адсорбции паров воды при 20 °С были измерены на вакуумной адсорбционной весовой установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена чувствительностью 10 мкг при навеске до 100 мг.

Конструкция установки позволяла на одном образце одновременно измерять и сорбцию (изменение массы) и сорбционную деформацию (относительное удлинение) - оптическим методом (в данном случае с помощью катетометра) в одинаковых условиях в одном эксперименте. Перед измерениями образцы откачивали до достижения постоянного веса при заданной температуре (комнатная или 100 °С) и далее интервальным методом измеряли изотермы сорбции и деформации при 25 °С.

Таблица 1. Параметры пористой структуры образца целлюлозы

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	Объем пор см ³ /г	Ширина пор по БЭТ нм	Ширина пор по ВЖН, нм десорбция	Объем пор VJD, см ³ /г десорбция
СКЦ	196	0.57	11	19	0.94

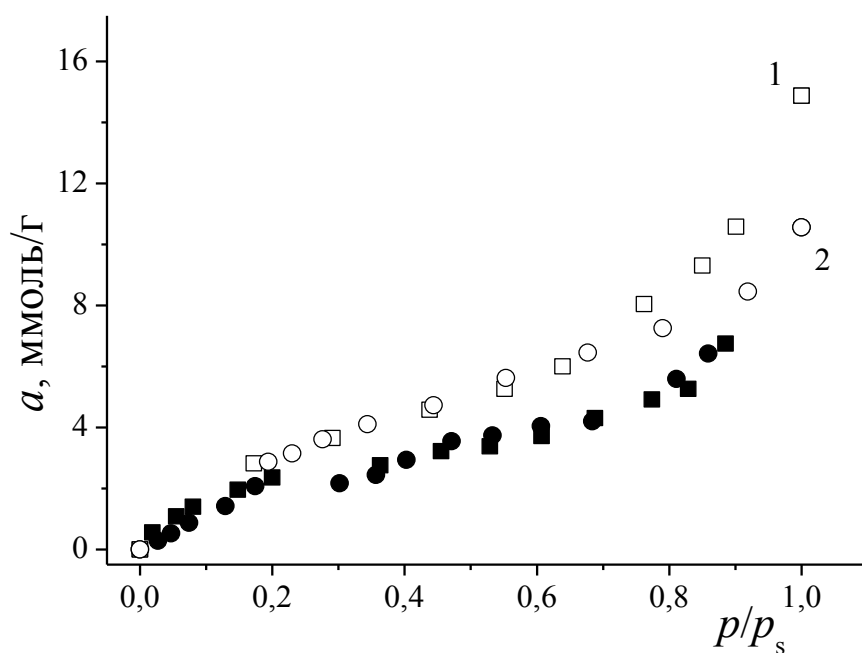


Рис. 1. Изотермы адсорбции и десорбции паров воды образцом СКЦ: 1 – измерения после откачки при комнатной температуре; 2 – после первоначального опыта и откачки при 100 °С (закрашенные значки адсорбционные данные, незакрашенные – десорбционные).

Изотермы сорбции паров воды СКЦ имеют вогнутую S-образную форму и гистерезисные петли. Адсорбционная емкость по парам воды СКЦ превышает емкость целлюлозы высушенной при 100 °С в вакууме (не СКЦ) на 40 %. Прогрев СКЦ при откачке при 100 °С немного понижает значение предельной адсорбционной емкости по парам воды, по сравнению с образцами, откаченными при 20 °С.

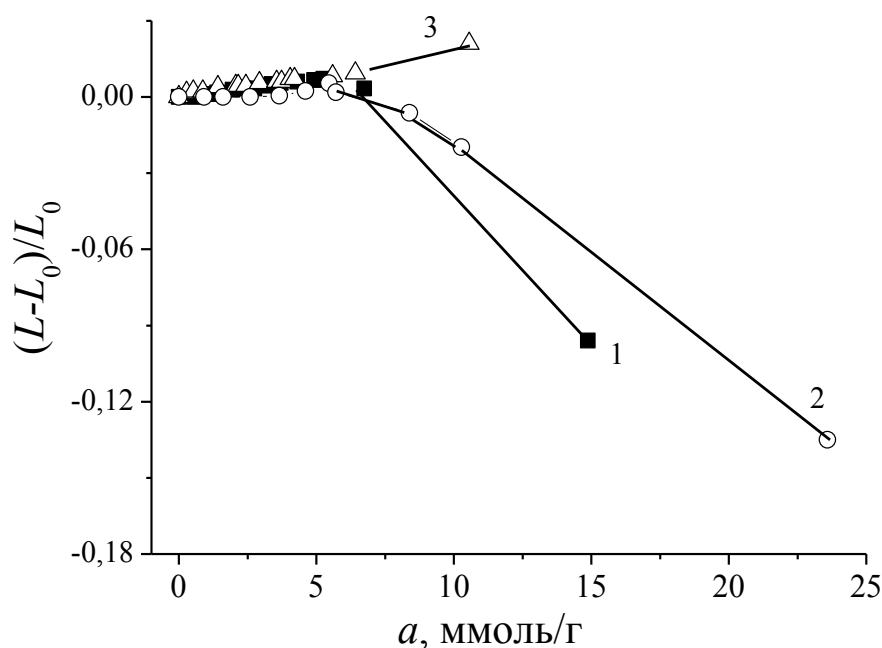


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения СКЦ от величины равновесной адсорбции паров воды при 20 °С: 1- опыт после откачки исходного образца без нагревания; 2- образец СКЦ откачали при 100 °С после чего провели опыт при 0 °С; 3 - откачка 100 °С после первоначального опыта по адсорбции воды, далее измерение при комнатной температуре (не СКЦ).

Кривые деформации для этих обработок сильно отличаются. Сжатие при адсорбции в области высоких заполнений для образца откаченного при 20 °С (рис. 2, кривая 1) значительно, в то время как для образца во второй серии (не СКЦ, Рис. 2, кривая 3) после откачки при 100 °С вообще наблюдается только расширение. Это расширение происходит после значительного сжатия при десорбции воды, когда образец теряет свои первоначальные свойства аэрогеля. Визуально наблюдается уменьшение размеров образца. По сравнению с гелеобразными образцами из ПВП-ПЕГ [3], образцы из целлюлозы обладают более жесткой структурой и при адсорбции во втором цикле (не СКЦ, Рис. 1, кривая 3) при больших заполнениях не наблюдалось значительного расширения, так как целлюлоза не растворима в воде, а набухает ограниченно. Кристаллическая фаза целлюлозы не поглощает пары воды. Поэтому предварительно целлюлозу растворяли в растворе щелочи, чтобы получить монолитный пористый образец целлюлозы.

Как это видно из Рис. 2, чем более сохранена равновесно набухшая структура полимера, тем больше величина сжатия в области высоких заполнений. По-видимому, в равновесно набухшем состоянии, цепи

полимера образуют сетку в воде, а их взаиморасположение относительно друг друга определяется количеством воды и взаиморасположением узлов сетки полимера. После сушки цепи максимально изолированы друг от друга, но как только при адсорбции воды образуются стяжки, образец сжимается. В начальной области непрогретый полимер расширяется меньше, чем прогретый в связи с тем, что при прогреве до 100 °С вероятно происходит изменение (сближение) расположения ПАЦ, за счет чего и наблюдается увеличение расширения.

Установлено, что первоначальное расширение СКЦ до 1.5% при увеличении количества сорбированной воды связано с адсорбцией воды на первичных адсорбционных центрах. Затем наблюдается значительное сжатие (более 15%), что, по-видимому, связано с объединением образовавшихся кластеров воды, расположенных на соседних цепях целлюлозы. Показано, что высушивание в сверхкритических условиях целлюлозных образцов позволяет сохранить в них структуру максимально набухшего полимера, что приводит к значительному изменению характера подвижности полимерных цепей целлюлозы по сравнению с высушенными в стандартных условиях образцами, для которых характерно расширение в области больших заполнений при значительно меньшей максимальной сорбционной емкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловцова О.В., Гранкина Т.Ю., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Шинкарев С.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45, № 1. С. 39-45.
2. Gavillon R., Budtova T. // Biomacromolecules. 2008. V. 9. P. 269-277.
3. Krasilnikova O.K., Vartapetian R.Sh. // Macromolecular Symposia, 2005. V. 222, P.181-185.

УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛИГНИНА ЕЛОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ МОНОСАХАРИДОВ

А.Е. Суханов¹, О.В. Лепилова²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

It is shown chemical transformations into lignin phenolic structural units with α -carbonyl group without their destruction chromophor kernels, and also increasing the general number ionised gvaacylpropanic fragments of this polymer increases at presence galactose, galacturonic acid and xylose by method of differential Uf-spectroscopy. The conclusion is made, that increase of link quantity in the free phenolic form by NaBH_4 and monosaccharides is caused by destabilisation and break the simple ether bind between lignin structural links adjoining to reducing carbonyl.

Лигнин – это один из трудноудаляемых спутников целлюлозы в растительных материалах, цветность которому придают ароматические фрагменты фенилпропановых звеньев. Традиционно каталитическое разрушение хромофорных структур лигнина осуществляют под действием окислителей, таких как хлорсодержащие агенты и пероксид водорода. Второй вариант более экологичен, но уступает по технологической эффективности. Перспективным направлением создания гармоничных с природой методов переработки растительных материалов является использование биокатализируемых процессов и поиск новых сопутствующих эффектов, расширяющих возможности их применения.

В научной литературе имеются сведения о повышении белизны целлюлозного материала в условиях пероксидной обработки после предварительного воздействия на целлюлозную пульпу композиции ферментов манназы и ксиланазы с одновременным увеличением растворимости лигнина более чем на 80 % [1]. Однако причины повышения растворимости лигнина и механизм его превращений не проясняются и требуют уточнения.

Учитывая, что низкомолекулярные продукты ферментативной деструкции полисахаридных спутников целлюлозы (моносахариды) в ациклической форме обладают восстановительными свойствами [2], можно предположить, что результат обусловлен протеканием

окислительно-восстановительных превращений в макромолекулах лигнина, обусловленных с наличием в его структуре ненасыщенных $C=C$ и $C=O$ связей. Химическая активность лигнина в отношении восстановителей описана в литературе на примере борогидрида натрия ($NaBH_4$) [3]. Его действие сопоставлено с превращениями полимера в модельных щелочных растворах моносахаридов, являющихся основными продуктами деструкции полисахаридов.

В работе проведена оценка химических превращений лигнина в щелочных растворах моносахаридов методом дифференциальной УФ-спектроскопии.

В качестве объектов исследования использован лигнин древесины ели обыкновенной (*Picea excelsa*), препарат которого получали в соответствии с методом Бьеркмана (ЛРДВ). Изучение химических превращений ЛРДВ проведено методом дифференциальной УФ-спектроскопии в щелочных (pH 10) и нейтральных (pH 6) растворах на спектрофотометре Cary 100 Scan ($80^\circ C$) в присутствии химически чистых моносахаридов, выпускаемых фирмой ICN: галактозы (Gal), галактуроновой кислоты (GA) и ксилозы (Xyl). Данный метод позволяет дифференцированно оценить поглощение ионизированных в щелочной среде фенольных гидроксильных групп по максимумам при 250, 300 и 350 нм. Максимум при 350 нм, характеризует поглощение структурных единиц полимера, содержащих сопряженную с фенольным гидроксильным карбонильную группу в β -положении пропанового звена. Это позволяет использовать метод дифференциальной УФ-спектроскопии для оценки эффективности воздействия редуцирующих агентов на структуру лигнина.

Оценку реакционной способности углеводов осуществляли потенциометрическим методом по измерению окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) исследуемых систем. Замеры проводили в условиях изотермической выдержки растворов при температуре $80^\circ C$ на потенциометрической установке, включающей цифровой pH-метр ОР-211/1 с платиновым и хлорсеребряным электродами и систему ультратермостатирования. Полученные данные сопоставляли с результатами использования борогидрида натрия ($NaBH_4$).

Реакционную способность лигнина в древесной муке, подвергнутой восстановительной обработке, оценивали по эффективности его последующего взаимодействия с серной кислотой и пероксидом водорода. Воздействие щелочных растворов редуцирующих систем осуществляли в тех же температурно-концентрационных и временных условиях: $T = 80^\circ C$, $C_{red} = 0,56$ моль/л, pH 10, $t = 60$ мин. Сульфирование лигнина древесной

муки осуществляли 72 %-ной H_2SO_4 с последующей оценкой изменения массовой доли кислотонерастворимого лигнина. Обработку древесной муки пероксидом водорода осуществляли в течение 120 мин при 70°C и гидромодуле 6 с удельным расходом реагентов (кг на т древесной массы): H_2O_2 – 17, NaOH – 10, Na_2SiO_3 – 40, MgSO_4 – 0.5, трилон Б – 1. Степень делигнификации материала оценивали спектрофотометрическим методом по интенсивности поглощения диоксанлигниновых экстрактов при 280 нм.

На рисунке представлены спектральные кривые для исходного диоксанлигнина и измененного после обработки растворами восстановительных агентов.

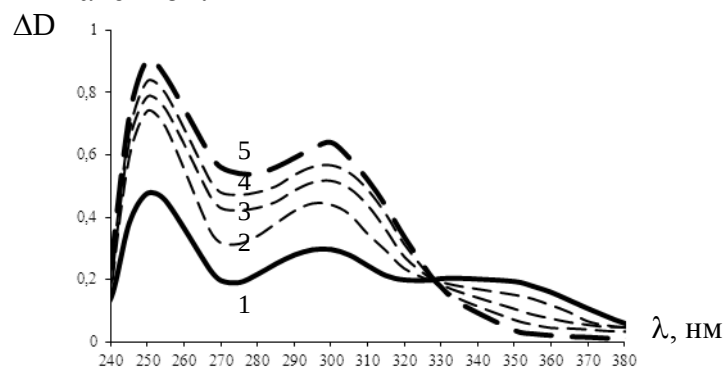


Рис. Дифференциальные УФ-спектры исходного диоксанлигнина (1) и его изменения после обработки в растворах восстановителей: Gal (2), GA (3), Xyl (4), NaBH_4 (5)

Как видно, воздействие NaBH_4 приводит к снижению в 5,1 раза интенсивности максимума поглощения карбонилсодержащих фенилпропановых звеньев при 350 нм. Это согласуется с литературными данными о протекании реакции восстановления карбонильных групп лигнина гидридами металлов, которое протекает по механизму нуклеофильного присоединения [3].

Аналогичные изменения спектральных кривых наблюдаются в присутствии моносахаридов, которые, как известно [4], в щелочной среде подвергаются реакции ретроальдольного распада, с образованием продуктов, имеющих меньшую длину углеродной цепи. Образующиеся продукты обеспечивают достижение различного уровня окислительно-восстановительного потенциала –825, –847, –906 мВ соответственно для растворов Gal, GA и Xyl. В соответствии с нарастанием редуцирующей способности систем в ряду Gal < GA < Xyl увеличивается снижение максимума поглощения при ~350 нм. Максимальное (в 2,85 раза) уменьшение интенсивности поглощения происходит при введении в систему Xyl.

Исчезновение выраженного пика при ~350 нм в присутствии редуцирующих систем сопровождается одновременным увеличением

поглощения при 250 и 300 нм. Это свидетельствует о протекании химических превращений фенольных структурных единиц с α -карбонильной группы без разрушения их хромофорного ядра, а также об увеличении общего числа ионизированных гваяцилпропановых фрагментов в лигнине. По-видимому, повышение количества звеньев в свободной фенольной форме под действием NaBH_4 и моносахаридов обусловлено дестабилизацией и разрывом прилегающей к восстанавливаемому карбонилу простой эфирной связи между структурными звеньями лигнина.

Предположение о протекании деполимеризации лигнина подтверждено результатами изменения его способности к сульфированию после предварительной обработки редуцирующими агентами. Механизм этого процесса основан на протекании нуклеофильного замещения у α -атома углерода пропановой цепи. При этом превращениям подвергаются только звенья, находящиеся в свободной фенольной форме, а структурные фрагменты, содержащие связанный фенольный гидроксил, сульфированию не подвергаются.

Результаты экспериментальных данных свидетельствуют об увеличении количества реакционных центров лигнина древесной муки после восстановительной обработки и повышении растворимости полимера в серной кислоте. Остаточное содержание лигнина Класона в анализируемой древесной муке после воздействия борогидрида натрия, имеющего высокое значение ОВП по абсолютной величине, что говорит о его высокой восстановительной способности, снижается в 1,96 раза. В работе учитывалось, что в ходе проведения ферментативной обработки материала в системе будет присутствовать смесь моносахаридов. Для создания модели подобной системы в работе использована композиция моносахаридов (ксилозы, галактурановой кислоты и галактозы) с сохранением эквимолекулярной концентрации редуцирующих сахаров (0,56 моль/л), соответствующей уровню для индивидуальных соединений. Под влиянием композиции моносахаридов остаточное содержание лигнина Класона в анализируемой древесной муке снижается в 1,67 раза. Весомость наблюдаемых изменений неслучайна и обусловлена протеканием редокс-превращений карбонильных групп, находящихся не только в α -, но и в β -положении фенилпропановых звеньев макромолекул лигнина, а также ненасыщенных $\text{C}=\text{C}$ связей в пропановых цепях, которые инициируют протекание деполимеризационных процессов. Согласно литературным данным общее их содержание достаточно велико: количество

фенилпропановых звеньев с C=O и C=C связями составляет соответственно более 20 % [5] и 10% [3].

Установлено, что увеличение доли структурных единиц полимера в свободной фенольной форме способствует более эффективному протеканию последующей окислительной атаки хромофорных центров полимера при воздействии пероксида водорода. Предварительная обработка древесной муки композицией моносахаридов, обладающей более слабой редуцирующей способностью, несколько уступая по эффективности действия борогидриду натрия, позволяет в 1,2 раза повысить степень окислительной деструкции лигнина в сравнении с вариантом неактивированной щелочной пероксидной отбелки материала.

Таким образом, результаты исследования позволяют утверждать, что воздействие щелочных растворов Gal, GA и Xyl на лигнин уменьшает в 1,26–2,85 раза интенсивность поглощения α -карбонилсодержащих ионизированных фенилпропановых звеньев, а также повышает содержание структурных фрагментов в свободной фенольной форме, что в совокупности с повышением способности лигнина к сульфитированию и пероксидному окислению позволяет предполагать об инициировании деполимеризационных процессов в результате редокс-превращений ненасыщенных связей в пропановых звеньях макромолекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valchev V., Valchev I., Christova E. Introduction of an enzyme stage in bleaching of hardwood kraft pulp // Cellulose Chem. Technol. 1998. №32. P. 457-462.
2. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А. Сопоставление редуцирующей способности растворов альдоз // Журнал органической химии. 2012. Т. 48. Вып. 1. С. 88-93.
3. Оболенская А.В. Химия лигнина. СПб.: ЛТА. 1993. 80 с.
4. Ким А.М. Органическая химия. Новосибирск: Изд-во Сиб. универ. 2002. 971 с.
5. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне. 1987. 230 с.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО ЛИГНИНА ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ И БЕРЕЗЫ ПРИ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКЕ

Д.А.Сухов, О.Ю.Деркачева

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

The work considers changing the content and structure of residual lignin during kraft delignification of aspen and birch wood species by FTIR-spectroscopy method. The main attention was paid to changing intensity of absorption bands of vibration of lignin aromatic rings near 1510 cm^{-1} .

Вопрос об изменениях структурных компонентов древесных волокон в процессах делигнификации продолжает оставаться дискуссионным. Для получения новой информации по этому вопросу был применен метод ИК-Фурье спектроскопии, который позволяет получать молекулярные спектры остаточных лигнинов в состоянии *in situ*.

Целью работы явилось детальное изучение структурных изменений лигнина в процессе лабораторных сульфатных варок древесины осины и березы. Для этого были получены и проанализированы молекулярные спектры 30 воздушно-сухих образцов волокнистого полуфабриката различного уровня делигнификации. Значение числа Каппа в исследованных целлюлозах варьировалось в пределах 13-32 единиц.

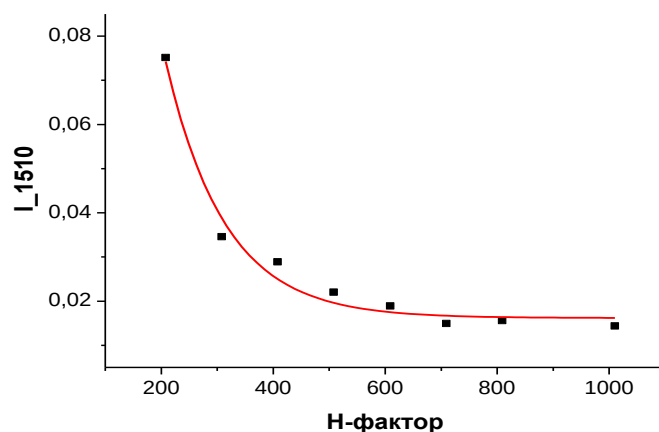


Рис. 1. Изменение интегральной интенсивности полосы колебаний ароматического кольца остаточного лигнина при 1510 cm^{-1} в процессе сульфатной делигнификации древесины осины

Спектральный анализ волокон, полученных в результате сульфатной варки древесины осины при значениях Н-фактора 200-1000, показал, что заметный уход лигнина имел место до значений этого параметра порядка 700. Оценка содержания остаточного лигнина производилась прямым методом по изменению интегральной интенсивности полосы поглощения с максимумом при 1510 см^{-1} , относящейся к колебаниям ароматических колец лигнина. Ранее нами была показана хорошая взаимосвязь этой полосы с параметром лигнина Класона [1-2]. Данные Рис. 1 свидетельствуют, что в спектрах образцов последних точек варок (Н-фактор 800 и 1010) интенсивность полосы не изменялась, т.е. заметных процессов делигнификации не происходило.

Известно, что важной характеристикой структуры лигнина является соотношение содержания сирингильных и гваяцильных ароматических колец. Для соответствующего анализа структурных изменений в лигнине, происходящих при варке, проводилась математическая обработка экспериментальных данных. Операция деконволюции спектральных кривых позволила разделить полосу поглощения лигнина при 1510 см^{-1} на две составляющих с максимумами при 1502 и 1515 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям ароматических колец сирингильного и гваяцильного типа.

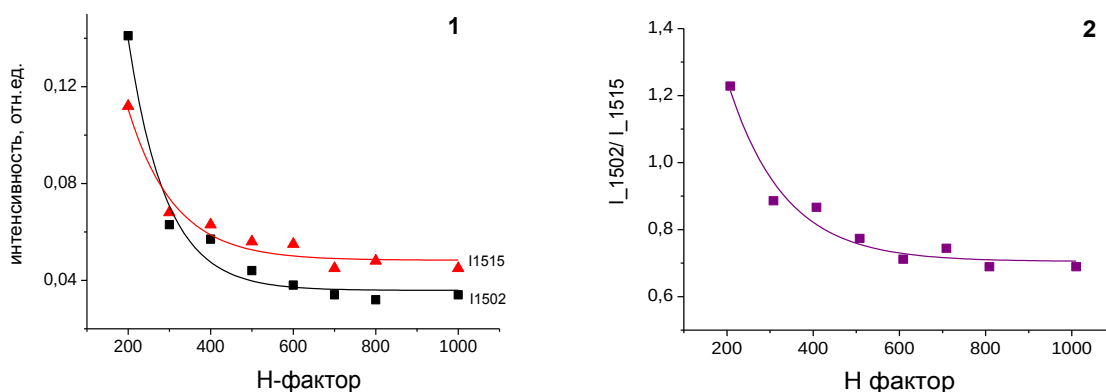


Рис. 2. Ход изменения интенсивностей полос колебаний двух типов ароматических структур остаточного лигнина в деконволюцированных спектрах при сульфатной делигнификации древесины осины (1); Изменение соотношения интенсивностей полос поглощения гваяцильной ароматики по сравнению с сирингильной ароматикой в зависимости от величины Н-фактора (2).

Данные Рис. 2 делают возможным сопоставление характера изменений интенсивностей этих полос в процессе делигнификации осины. Можно видеть, что интенсивность полосы при 1502 см^{-1} уменьшается

гораздо сильнее, чем интенсивность полосы при 1515 см^{-1} . Так, если при значении Н-фактора 200 (число Каппа 31.5) спектральное соотношение S/G-структур в остаточном лигнине было 1.2 (то есть, 55:45), то при значении Н-фактора 600 соотношение этих структур уменьшилось до коэффициента 0.7 (приблизительно 40:60).

Такие различия мы связываем с тем, что сирингильные структуры в силу стерических факторов имеют менее плотную упаковку и, следовательно, являются более доступными для взаимодействия с реагентами. Результатом этого является меньшее содержание сирингильных структур в остаточном лигнине. Данная картина не противоречит известным данным о меньшей реакционной способности гваяцильной ароматики по сравнению с сирингильной ароматикой.

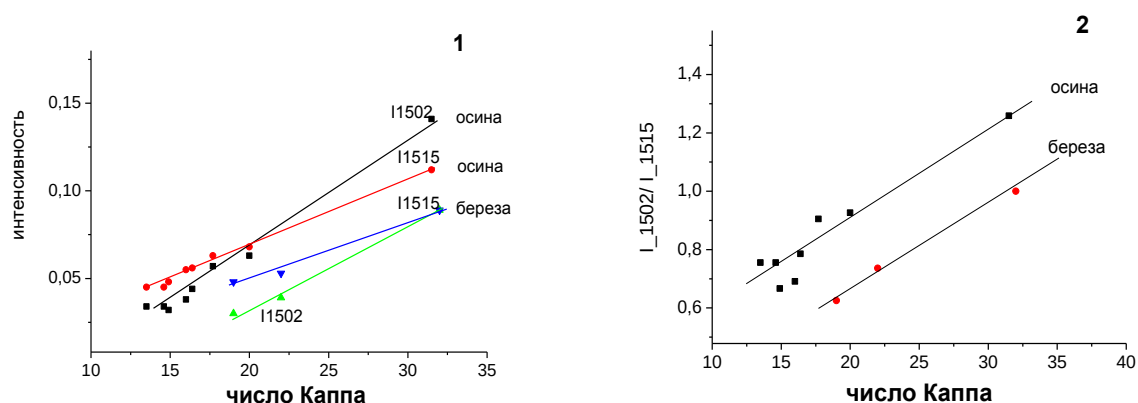


Рис. 3. Изменение интенсивностей полос поглощения сирингильных и гваяцильных ароматических структурных единиц остаточного лигнина и их соотношения в зависимости от числа Каппа при сульфатной варке волокон осины и березы

Результаты выполненных исследований позволили провести сравнительный анализ структурных изменений остаточного лигнина при делигнификации древесины осины и березы. Данные Рис. 3, демонстрируя характер взаимосвязей спектральных характеристик остаточного лигнина с числом Каппа, показывают, что при одинаковых уровнях делигнификации, оцениваемых как в 32, так и в 20 единиц Каппа, структура остаточного лигнина в волокнах, полученных из древесины осины, содержала больше сирингильных и гваяцильных фрагментов, чем структура остаточного лигнина в волокнах, выделенных из древесины берёзы. Можно добавить, что относительное содержание S- и G- структур в остаточном лигнине зависит также от степени делигнификации волокон. При 32 единицах Каппа в остаточном лигнине осины S- структур больше, а в остаточном лигнине берёзы относительное содержание S- и G- структур

одинаково. При углублении делигнификации до уровня, примерно, 20 единиц Каппа становилось близким содержание S- и G- структур в волокнах осины, а в волокнах берёзы соотношение S/G-структур в лигнине достигло 0.6 (то есть, 40:60). Отметим, что примерно такие же данные приведены в статье [3], где с использованием пиролитического метода было установлено, что остаточный лигнин берёзы состоит в основном из фенилпропановых единиц G и S-типа: H 2.9 %, G 57.8 %, S 39.3 %.

Результаты проведенных исследований показывают возможность разработки быстрого и неразрушающего метода анализа структуры остаточного лигнина при делигнификации лиственных пород древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bereben S.A., Rademacher J.P., Sell L.O. and Easty D.B. Estimation of lignin in wood pulp by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectrometry / Tappi Journal, 1987, V.70, N.11, p.129-133.
2. Сухов Д.А., Деркачева О.Ю., Огай В.А. К вопросу о содержании гваяцильных и сиригильных структур в нативном и остаточном лигнине в процессе сульфатной варки. Материалы III международной конференции “Физикохимия лигнина”. Архангельск. 29 июня – 3 июля 2009 г. С 105-108.
3. Choi J-W., Meier D. Characterization of residual lignins from chemical pulps of spruce (*picea abies* L.) and beech (*fagus sylvatica* L.) by analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Holzforschung*, 2001, V55, p. 185-192.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРОКСИДНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КИСЛОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

Т.В. Торцева, Н.Р. Попова, К.Г. Боголицын

Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В. Ломоносова

Influence the nature of the catalyst and concentration of the oxidizer on the catalytic peroxide delignification of hardwood and softwood pulp polyoxometalate presence is investigated. Influence the efficiency of the process with the introduction of stage alkali treatment is investigated.

Исследование каталитического окисления модельных соединений лигнина и лигнинных веществ молекулярным кислородом в кислой среде в присутствии полиоксометаллатов показали эффективность использования $\text{Na}_8[\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]$ (НРА-5) и $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$ (НРА-5-Mn) в качестве катализаторов [1], установлена также их каталитическая активность в кислородной делигнификации целлюлозного волокна [2]. Целью данных исследований было установление основных закономерностей пероксидной делигнификации целлюлозы в присутствии полиоксометаллатов в качестве катализаторов. Изучено влияние природы катализатора, концентрации окислителя на пероксидную делигнификацию целлюлозы, определено изменение параметров целлюлозы при введении дополнительной стадии щелочной обработки.

В качестве объектов исследования в данной работе использованы: хвойная товарная сульфатная целлюлоза, полученная на СЦБК, и лиственная сульфатная целлюлоза, выработанная на третьей очереди АЦБК и отобранная на участке промывки. Характеристика исходных целлюлоз представлена в таблице 1.

Таблица 1.— Параметры исследуемых целлюлоз

Параметр	Хвойная целлюлоза	Лиственная целлюлоза
Влажность, %	6,45±0,01	6,99±0,34
Число Каппа, ед	42,0±0,5	15,1±0,1
Зольность, %	1,68±0,03	1,54±0,01
Белизна, %	22,9±0,5	52,1±0,3
Вязкость, мл/г	1065,2±4,9	992,7±3,0
Пентозаны, %	4,3±0,1	3,4±0,1

Процесс пероксидной делигнификации проводили при следующих условиях: концентрация целлюлозы 1,5%, pH 3, температура 90°C, продолжительность 2 часа, в отсутствии и присутствии катализатора НРА-5 или НРА-5-Mn. Концентрация катализаторов при их использовании в растворе составляла 2 ммоль/л. За процессом делигнификации наблюдали по изменению числа Каппа, белизны и вязкости, которые определялись согласно [3-5]. Результаты исследований представлены в таблице 2. На основании полученных данных установлено, что процесс пероксидной обработки с использованием катализатора осуществляется более глубоко, чем без него.

Таблица 2.– Изменение свойств целлюлозы в процессе пероксидной делигнификации в отсутствии и присутствии катализаторов НРА-5 и НРА-5-Mn

Параметры	Целлюлоза, обработанная		
	в отсутствии катализатора	в присутствии	
		НРА-5	НРА-5-Mn
Лиственная целлюлоза			
Число Каппа, ед.	9,4±0,2	8,1±0,2	7,4±0,1
Белизна, %	53,3±0,1	48,3±0,4	51,6±0,2
Вязкость, мл/г	889,9±3,9	771,8±2,0	810,3±4,6
Хвойная целлюлоза			
Число Каппа, ед.	33,1±0,6	31,2±0,1	30,6±0,1
Белизна, %	24,9±0,3	25,1±0,2	21,9±0,2
Вязкость, мл/г	867,2±3,9	775,9±6,9	792,3±4,7

В случае обработки лиственной целлюлозы пероксидом водорода с использованием в качестве катализатора НРА-5-Mn, число Каппа снижается относительно исходной целлюлозы на 51%, в случае НРА-5 – на 46 %; для хвойной целлюлозы снижение происходит на 27 % и 26 % соответственно. Анализ полученных результатов указывает на большую каталитическую активность НРА-5-Mn, причем делигнификация лиственной целлюлозы происходит более интенсивно. Сравнение белизны обработанной целлюлозы и исходной указывает на незначительное изменение данного параметра, что обусловлено окислением лигнина без значительного разрушения хромофорных группировок. В ходе проведенных экспериментов по определению вязкости было установлено, что происходит ее снижение после проведения процесса делигнификации, обусловленное процессами деполимеризации целлюлозы.

С целью изучения влияния концентрации пероксида водорода на процесс каталитической обработки в присутствии НРА-5-Mn были проведены эксперименты при варьировании концентрации H_2O_2 в

интервале 0,010...0,147 моль/л. Результаты проведенных исследований представлены на рисунке 1.

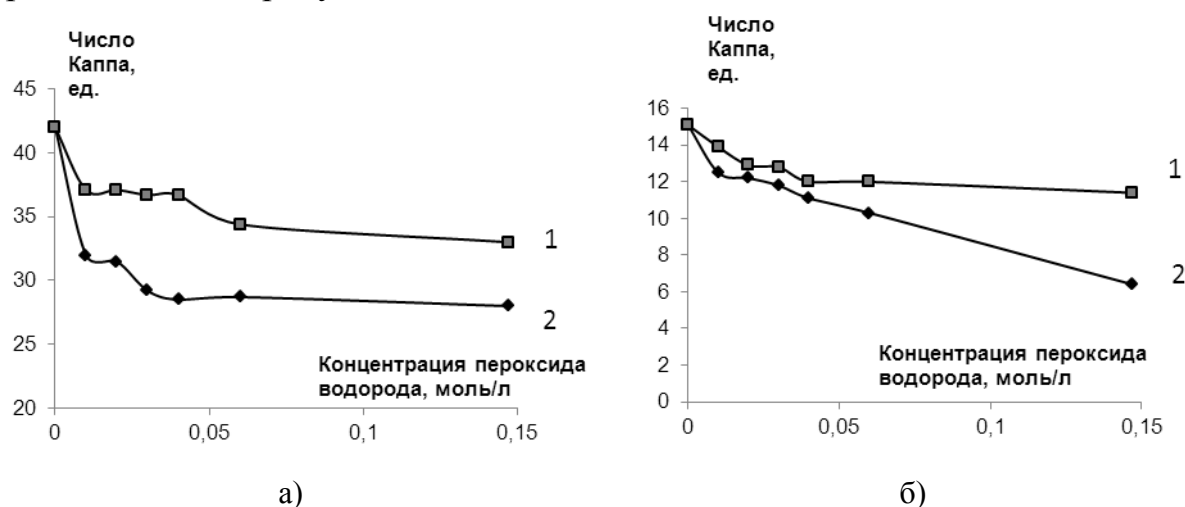


Рисунок 1. – Изменение числа Каппа хвойной (а) и лиственной (б) целлюлозы после пероксидной обработки в отсутствии (1) и присутствии (2) катализатора при варьировании концентрации пероксида водорода

Полученные данные свидетельствуют о том, что в случае хвойной целлюлозы наибольшее снижение числа Каппа наблюдается при концентрации пероксида водорода 0,040 ммоль/л, в случае лиственной целлюлозы изменение числа Каппа имеет практически линейную зависимость от концентрации пероксида водорода.

Изучено влияние введения стадии щелочения после проведения пероксидной делигнификации целлюлозы (таблица 3). Установлено, что при введении этой стадии наблюдается значительное снижение числа Каппа. В случае обработки лиственной целлюлозы процесс делигнификации с применением НРА-5 и НРА-5-Mn и последующим щелочением осуществляется на 11% и 12% интенсивнее по сравнению с целлюлозой, обработанной без применения этой стадии. В случае хвойной целлюлозы процесс делигнификации осуществляется на 27% и 45% интенсивнее соответственно.

Таблица 3.– Изменение свойств целлюлозы в процессе пероксидной делигнификации в отсутствии и присутствии катализаторов НРА-5 и НРА-5-Mn с последующей щелочной обработкой

Целлюлоза	Число Каппа, ед.			Белизна, %		
	Без катализатора	НРА-5	НРА-5-Mn	Без катализатора	НРА-5	НРА-5-Mn
Лиственная целлюлоза	8,3±0,1	7,2±0,2	6,5±0,1	54,5±0,1	50,1±0,4	54,8±0,3

Хвойная целлюлоза	27,4±0,2	22,8±0,1	16,8±0,3	25,4±0,2	23,3±0,3	26,6±0,1
----------------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Таким образом, установлено, что процесс пероксидной делигнификации хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы в присутствии катализатора на основе полиоксометаллатов осуществляется интенсивнее, чем в их отсутствии, при этом НРА-5-Мп является более эффективным. Введение стадии щелочения значительно повышает эффективность проведения процесса делигнификации целлюлозного волокна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поварницына, Т. В. Каталитическое окисление лигнинных веществ молекулярным кислородом в кислой среде в присутствии полиоксометаллатов: дис. канд. хим. наук /Поварницына Т.В. – Архангельск, 2011. –106 с.
2. Поварницына, Т. В. Каталитическая отбелка целлюлозы в присутствии полиоксометаллатов / Т.В.Поварницына, М.Г.Россолова, Н.Р.Попова, К.Г.Боголицын// Физикохимия растительных полимеров: материалы IV Международной конференции 14-17 июня 2011 г.– Архангельск, 2011. – С.122-124.
3. ГОСТ 10070-74. Целлюлоза и полуцеллюлоза. Метод определения степени делигнификации. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 16 с.
4. ГОСТ 30437-96. Целлюлоза. Метод определения белизны. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 10 с.
5. ГОСТ 25438-82. Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости.- М.: Изд-во стандартов, 1982. – 22 с.

ВОЗМОЖНОСТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЩЕЛОЧНОГО СПОСОБА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

В. А. Удальцов, Г. А. Пазухина

Санкт-Петербургский Государственный лесотехнический университет им С. М. Кирова

На примере древесины березы изучены возможности совершенствования щелочного метода делигнификации за счет применения в качестве химических реагентов гидроксида калия и гидразина при проведении процесса в системе ограниченно смешивающихся между собой жидкостей – изобутилового спирта и воды. В результате выполненных исследований разработан композиционный состав делигнифицирующей системы для древесины березы и определены условия пропитки древесины водным раствором делигнифицирующих реагентов, часть которого замещается по окончании пропитки на изобутиловый спирт.

Разработанная технология позволяет:

- понизить температуру щелочной варки древесины березы вплоть до 125°C;
- повысить выход целлюлозы на 2...5% от массы абсолютно сухой древесины по сравнению с сульфатной и натронной варкой;
- получить целлюлозу и органоминеральные удобрения для аграрного производства из отработанного после варки раствора, содержащего минеральные и органические вещества, то есть комплексно использовать древесину и варочные реагенты;
- отказаться от громоздкой, капиталоемкой, сложной в обслуживании системы регенерации химикатов, включающей работающее при высоких (выше 1000°C) температурах оборудование;
- решить ряд экологических проблем, в том числе: резко сократить непрерывные выбросы большого количества CO_2 в атмосферу за счет сжигания в содорегенерационном котлоагрегате перешедших в раствор органических веществ древесины и мазута (или газа) в известерегенерационной печи; полностью исключить выбросы серосодержащих соединений, а также прекратить добычу Na_2SO_4 и CaCO_3 для нужд целлюлозных заводов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТРАХИНОНА В БУМАГЕ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ТАНДЕМНОЙ ХРОМАТО-МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ

Н.В. Ульяновский^{1,2}, Д.С. Косяков^{1,2}, К.Г. Боголицын^{1,2}

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия

²Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск, Россия

The combination of accelerated solvent extraction with subcritical methanol, and liquid chromatography-mass-spectrometry determination of anthraquinone in the pulp and paper industry is an alternative to currently use methods, differing with ease of sample preparation and rapidity of analysis. The optimal conditions are proposed for the quantitative analysis of anthraquinone in the paper with the content 1 mg / kg or more without concentrating the extract.

Широко известным способом повышения эффективности технологий делигнификации древесины в щелочной среде (натронная и сульфатная варки) и повышения выхода технической целлюлозы является введение в варочный раствор 9,10-антрахинона (антрахинона, АХ, АQ), играющего роль катализатора окислительно-восстановительных превращений с участием компонентов древесины [1] и защищающего полисахариды от щелочной деструкции [2].

Учитывая токсические свойства этого соединения и его возможную канцерогенность [3], весьма актуальной является задача разработки экспрессных и достаточно чувствительных методов контроля содержания антрахинона в целлюлозно-бумажной продукции. Так, в США с 2008 г. в качестве стандартного метода используется газовая хроматография с масс-селективным детектированием с предварительным извлечением антрахинона из бумаги этанолом в аппарате Сокслета в течение 12 ч. [4], позволяющая достичь количественное определение при содержаниях АХ выше 0,25 мг/кг при использовании стадии концентрирования экстракта в 300 раз путем упаривания. Описанный метод имеет ряд недостатков: длительная и сложная пробоподготовка, включающая отделение примесей на сорбционной колонке и введение внутреннего стандарта, а также экстремально высокие температуры проведения газохроматографического разделения (до 300°C), обусловленные малой летучестью антрахинона.

Преодоление указанных недостатков возможно путем внедрения эффективных методов аналитической экстракции АХ, а также использования техники жидкостной хромато-масс-спектрометрии для проведения разделения компонентов экстракта и высокочувствительного количественного определения аналита.

Современной альтернативой экстракции в аппарате Сокслета является ускоренная экстракция органическими растворителями в субкритических условиях (ASE), позволяющая непосредственно получать экстракты, пригодные для хроматографического анализа и дополнительно сократить время и стоимость подготовки проб.

Таким образом, целью настоящего исследования является оценка возможности применения жидкостной tandemной хромато-масс-спектрометрии в сочетании с ускоренной субкритической экстракцией органическим растворителем для экспрессного количественного определения содержания антрахинона в продукции целлюлозно-бумажной промышленности.

В качестве объекта исследования использовалась упаковочная бумага. Образцы разрезались на квадраты со стороной 1 см и усреднялись.

В соответствии с [4] проводилась экстракция 3,33 г образца 200 мл горячего этанола в аппарате Сокслета в течение 13 ч. Полученный экстракт охлаждали и доводили этанолом до объема 200 мл в мерной колбе.

Автоматическая ускоренная экстракция проводилась с использованием установки ASE 350 (Dionex, США). Навеска бумаги смешивалась с равным количеством диатомитовой земли и помещалась в стальную ячейку объемом 10 мл. Экстрагирование проводили метанолом (Merck, Германия) при температурах 100 и 150°C и давлении 100 атм, в 2 цикла продолжительностью 10 мин каждый. Полученные экстракты доводили метанолом до объема 50 мл в мерных колбах.

Экстракты подвергались фильтрации через мембранный нейлоновый фильтр, с диаметром пор 0,45 мкм и использовались для последующего хромато-масс-спектрометрического анализа без дальнейшей обработки.

Хроматографическое разделение осуществлялось на обращеннофазной колонке Zorbax Eclipse Plus (Agilent, США), 3×150 мм, с сорбентом C18, 3,5 мкм с использованием ВЭЖХ системы Ultimate 3000 (Dionex, США). В качестве подвижной фазы использовались: водный раствор ацетата аммония с концентрацией 50 мМ (Раствор А) и ацетонитрил (Раствор В) (Merck, Германия) в соотношении 40:60 соответственно. Колонка термостатировалась при 30°C, скорость потока подвижной фазы составляла 0,8 мл/мин, объем вводимой пробы - 20 мкл.

Детектирование проводилось с использованием гибридного масс-спектрометра QTRAP-3200 (ABSciex, США) в режиме ионизации электроспреем с положительной полярностью (ESI+). Путем прямого ввода метанольного раствора антрахинона с концентрацией 5 мг/л оптимизированы параметры ионизации и ионной оптики.

По данным эксперимента, в MS¹ спектре антрахинона присутствуют наиболее интенсивные сигналы ионов со следующими m/z: 209 (AX-H⁺); 208 (молекулярный ион); 187; 183; 165; 121; 89; 87; 84; 77; 73. Для проведения количественного анализа в режиме мониторинга множественных реакций (MRM) в процессе оптимизации выбран ион с m/z 209, из MS² спектра которого был выбран наиболее интенсивный MRM переход, который характерен для антрахинона при диссоциации в ячейке столкновений масс-спектрометра: 209 → 152. Дальнейшие эксперименты проводили только по этому переходу для исключения влияния матрицы. Пример полученной хроматограммы реального экстракта по выбранному MRM переходу представлен на рисунке.

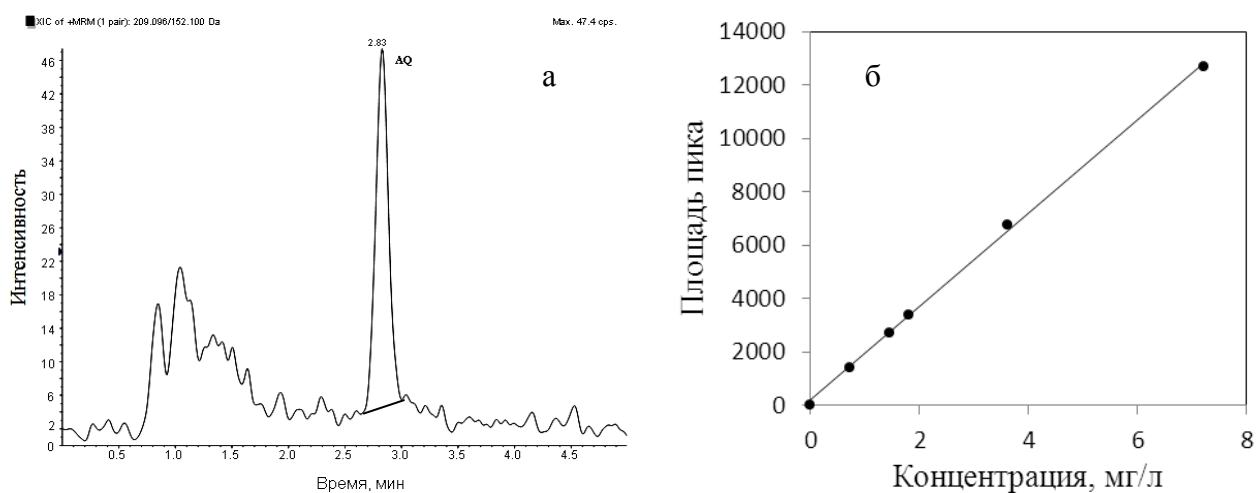


Рисунок 1 –а – Хроматограмма ASE экстракта бумаги в режиме MRM. б – градуировочная зависимость площади пика от концентрации антрахинона.

Результаты исследования стандартных растворов антрахинона показали линейность зависимости площади пика от концентрации AX в диапазоне 0-5 мг/л с коэффициентом корреляции более 0,99 (рисунок).

Предел обнаружения, рассчитанный на основе критерия 3σ, составил 0,02 мг/л во вводимой пробе или 1 мг/кг в исходном образце бумаги при использовании ускоренной экстракции ASE. Применение концентрирования проб упариванием позволяет достичь чувствительности определения, не уступающей стандартной методике [4].

Результаты сравнения автоматической ускоренной экстракции с экстракцией в аппарате Сокслета представлены в таблице.

Таблица – Содержание антрахинона в бумаге, определенное при различных условиях экстракции методом ВЭЖХ-МС-МС

Метод экстракции	Температура, °С	Содержание АХ, мг/кг
ASE	100	20,5 ± 0,5
	150	20,6 ± 0,4
По Сокслету	78	20,6 ± 0,9

Очевидно, что в условиях экстракции ASE для полного извлечения антрахинона не требуется высоких температур, результаты, полученные при 150°С практически совпадают с результатами экстракции при 100°С. При этом полученная степень извлечения не отличается от стандартного метода экстракции по Сокслету.

Таким образом, сочетание методов ускоренной автоматической экстракции субкритическим метанолом и хромато-масс-спектрометрического определения антрахинона в целлюлозно-бумажной продукции является альтернативой использующимся в настоящее время методам, отличаясь простотой пробоподготовки и экспрессностью анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Sixta. Handbook of pulp. Volume I. Weinheim: Wiley-VCH. 2006. 1352 p.
2. К.Г. Боголицын, В.В. Лунин, Д.С. Косяков и др. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига/Учебник. 2010. 492 с.
3. The potential for migration of anthraquinone from unbleached linerboard. Special report № 08-02. Research Triangle Park, NC: National Council for air and Stream Improvement, Inc. 2008.
4. NCASI method AQ-S108.01. Anthraquinone in uncoated papers and market pulps by Soxhlet extraction and GC/MS. Technical Bulletin № 953. Research Triangle Park, NC: National Council for Air and Stream Improvement, Inc. 2008.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИТА АЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ – ДРЕВЕСНАЯ МУКА

О.А. Фридман, А.В. Сорокина

Владимирский государственный университет, Владимир (Россия)

E-mail: eklip.nauka@mail.ru

Cellulose acetate plastics once more become environmentally and economically competitive materials. However, mass use of those materials is subject to extension of their temperature range of performance with maintaining not only product integrity but also geometry over a wide temperature range. Diethyl phthalate or triacetate plasticized cellulose acetate compositions with flour wood and cornstarch as fillers were studied. The influence of plasticized cellulose acetate - flour wood composite chemical modification by way of introducing molten bifunctional compounds (anhydrides, diisocyanates) on the structure and properties of cellulose containing composites was evaluated. Fillers impact of decorative and mechanical properties and density of plastics was evaluated. Significantly high water absorption becomes a positive factor of production of packaging materials for food products.

Еще пять-десять лет тому назад внимание к термопластичным композициям на основе природных полимеров было обусловлено почти исключительно словом «природные». Возник даже термин «Green Chemistry» («Зеленая химия») как символ нового научно-технического направления. Экономическая сторона «зеленой химии» никого не интересовала ввиду значимости экологической составляющей. Наибольшие успехи были достигнуты по получению пластифицированных композиций на основе крахмала. Выбор крахмала в качестве основы для создания композиционных полимерных материалов обосновывается, во-первых, доступностью практически неисчерпаемой сырьевой базы крахмала (одного из самых распространенных в растительном мире полимеров), во-вторых, тем, что большинство крахмалосодержащих материалов имеет такие полезные свойства, которые отсутствуют у синтетических полимеров [1]. Однако никто не забывал о том, что крахмал является ценным пищевым продуктом. По этой причине активизировались исследования по разработке эффективных методов выделения целлюлозы из быстрорастущих растений и других источников дешевого целлюлозосодержащего сырья. Параллельно создавались технологические процессы, когда выделение целлюлозы идет одновременно с ее химической модификацией [2,3].

Таким образом, ацетатцеллюлозные пластики вновь становятся экологически и экономически конкурентноспособными материалами не только и не столько как альтернатива синтетическим полимерам или в качестве биodeградируемых материалов, но и в виде доступного термопласта для изготовления разнообразных изделий, в том числе с длительным сроком эксплуатации.

Однако для того, чтобы ацетатцеллюлозные пластики стали массово использоваться, нужно расширить температурный диапазон эксплуатации изделий с сохранением в широком интервале температур не только целостности, но и геометрических размеров изделий. Напомним, что наименование «этрол» составлено из начальных букв слов – электротехника, телевидение, радио, то есть тех областей, где ацетатцеллюлозные пластики (этролы) сейчас практически не используются. Тем не менее, если судить по публикациям последних лет [4-7], основной объем исследований был направлен на создание биodeградируемых ацетатцеллюлозных пластиков путем привитой сополимеризации ϵ -капролактоном и лактидами. Предполагается, что привитые биodeградируемые полимеры так или иначе играть роль внутреннего пластификатора, способствовать биodeградации всего изделия. Следует однако отметить, что во-первых, наряду с привитым образуется неконтролируемое количество гомополимера, а во-вторых, технологически сложный и энергоемкий процесс привитой сополимеризации вновь делает экономически невыгодным применение ацетатцеллюлозных пластиков.

По нашему мнению более целесообразно использовать для этих целей собственно природные гидроксилсодержащие полимеры – крахмал и целлюлозу, а их прививку на ацетат целлюлозы проводить с использованием в качестве «мостиков» ангидридов кислот и диизоцианатов.

В настоящей работе исходным сырьем служили:

- ацетат целлюлозы со степенью замещения 2,5 и степенью полимеризации 275;
- пластификаторы – диэтилфталат, триацетат глицерина, ацетилтриэтилцитрат;
- стабилизаторы – стеарат кальция и фенольный антиоксидант марки Irgafos 168.
- сополимеры – крахмал, целлюлоза;
- химические модификаторы – малеиновый ангидрид, 4,4'-дифенилметандиизоцианат;

- катализатор – дибутилдилаурат олова.

Исследованы составы, содержащие от 0 до 30% древесной муки и крахмала. Композиции получали на пластографе Брабендера и фиксировали изменение крутящего момента в зависимости от состава смеси. Образцы для испытаний получали при 180 °С на гидравлическом прессе при удельном давлении 2,0 МПа. Оценивали изменение внешнего вида, механических свойств и водопоглощения.

Изменение механических свойств при увеличении концентрации древесной муки аналогично изменению механических свойств при введении минеральных наполнителей (снижение разрывного удлинения и ударной вязкости). В отличие от минеральных наполнителей введение древесной муки приводит к значительному росту водопоглощения. Заметная величина водопоглощения становится положительным фактором в производстве тароупаковочных материалов для пищевых продуктов. Ниже приведена схема использования древесной муки и крахмала в производстве ацетатцеллюлозных пластиков различного назначения в зависимости от типа пластификатора и от того проведена или нет химическая модификация композиции.

Таблица 1

Схема использования композиционных ацетатцеллюлозных пластиков

Пластификатор	Наполнитель	Химическая модификация	Метод переработки	Срок эксплуатации	Применение
Диэтилфталат	Древесная мука	+	Прессование	Длительный	Декоративные материалы
Триацетат глицерина	Древесная мука	-	Литье под давлением экструзия	Длительный	Изделия бытового и технического назначения
Диэтилфталат	Древесная мука	+	Прессование	Длительный	Декоративные материалы
Ацетилтриэтилцитрат	Крахмал	-	Литье под давлением экструзия	Короткий	Упаковка пищевых продуктов

Таким образом, на основе ацетатцеллюлозных пластиков, используя методы химической и физической модификации, удаётся создать материалы с различными физико-механическими свойствами и заданными сроками эксплуатации изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кряжев В.Н. Последние достижения химии и технологии производных крахмала // Химия растительного сырья. 2010. № 1. с. 5-12.
2. Gibril M. E. Current status of applications of ionic liquids for cellulose dissolution and modifications: review // International Journal of Engineering Science and Technology. 2012. Vol. 4. № 7. Pp. 3556-3571.
3. Чепрасова М.Ю., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Каталевский И.В. Карбоксиметилирование древесины под воздействием микроволнового излучения в среде различных растворителей. // Химия растительного сырья. 2011. № 1. с. 77-80.
4. Klebert S., Nagy L., Domjan A., Pukanszky B. Modification of cellulose acetate with oligomeric polycaprolactone by reactive processing: efficiency, compatibility, and properties // Journal of Applied Polymer Science. 2009. Vol. 113. № 5. Pp. 3255-3263.
5. Videki B., Klebert S., Pukanszky B. External and internal plasticization of cellulose acetate with caprolactone: Structure and properties // Journal of Polymer Science. 2007. Vol. 45. Pp. 873-883.
6. Teramoto Y., Yoshioka M., Shiraishi N., Nishio Y. Plasticization of cellulose diacetate by graft copolymerization of ϵ -caprolactone and lactic acid // Journal of Applied Polymer Science. 2002. Vol. 84. Pp. 2621-2628.
7. Rosa D. S., Guedes C. G. F., Casarin F., Bragança F. C. The effect of the M_w of PEG in PCL/CA blends// Polymer Testing. 2005. Vol. 24. № 5. Pp. 542-548.

АНАЛИЗ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. Чекушина¹, А.П. Синицын^{1,2}

¹ Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

The relevance of enzyme conversion of renewable lignocellulosic biomass for different sugars is obviously. The enzyme hydrolysis depends on many factors, especially on searching and creation of new producers of enzyme complex and the ratio of the components of this complex. That is why it is important to know composition of enzyme preparation to effective hydrolysis. Study of composition of effective enzyme preparation from *Trichoderma* fungi was carried out. It is possible to determine the optimal ratio of the components of the enzyme complex.

Актуальность ферментативной конверсии возобновляемого лигноцеллюлозного растительного сырья до различных сахаров и последующим получением целого спектра продуктов микробиологического синтеза (биотоплива, аминокислот, белков и пр.) очевидна. К лигноцеллюлозному материалу, который может быть пригодным как сырье для получения сахаров, относятся вторичные продукты лесопиления и деревообработки, а также отходы переработки сельскохозяйственных культур.

Процесс ферментативного гидролиза сложен, подвержен воздействию различных факторов. Один из наиболее актуальных факторов - разработка и совершенствование мультиферментных систем, направленных на эффективную деструкцию лигноцеллюлозного сырья. Главными направлениями исследований в этой области являются поиск и создание новых продуцентов ферментов, а также поиска оптимального качественного и количественного состава ферментной композиции. Проанализирован компонентный состав ферментных препаратов, предназначенных для ферментативного гидролиза лигноцеллюлозного сырья, полученных с использованием грибов рода *Trichoderma*. Выявлены общие закономерности «конструирования» состава целлюлазного и ксиланазного комплексов исследованных ферментных препаратов.

Основными компонентами всех рассматриваемых препаратов являются целлобиогидролазы СВН I и II *T. reesei*. Суммарное содержание

целлюбиогидролаз варьировало от 30% до 60% от общего содержания белка. Общее содержание эндоглюканаз в препаратах составляло 10-20%. Содержание ксиланаз в рассматриваемых препаратах варьировалось от 1-2% до 5-10%. Различное содержание ксиланаз в препаратах определяется, по-видимому, предназначением их для гидролиза разного по составу растительного сырья. Все рассматриваемые препараты характеризовались примерно одинаковым содержанием β -глюкозидазы (10-20%), причем в некоторых препаратах помимо гомологичной β -глюкозидазы содержались и гетерологичные β -глюкозидазы, продуцируемых грибом рода *Aspergillus*.

НИЗКОПЛОТНЫЕ МИКРОЯЧЕИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В.Г. Пименов, Е.Е. Шевелева, А.М. Сахаров

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского

Российской академии наук (ИОХ РАН), Москва, Россия

Факс: 7 (499) 135-5328. E-mail: sheveleva@ioc.ac.ru

Low density (1 mg/cm^3) microcellular aerogels are prepared by means of thermostimulated gel formation/crystallization in cellulose acetate – mixed solvent ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$) system. A hot shaping method for manufacturing a semispherical aerogel shells having the density of about 10 mg/cm^3 is proposed. A possibility of preparing a multilayer aerogel formation with the layer densities varying from 2.5 to 20 mg/cm^3 is discussed. Cu-doped aerogels having the density of about 6 mg/cm^3 and copper content up to 10% wt. are prepared by means of introducing copper clusters having the size of about $280 \text{ \AA}$. Cl-doped aerogels with chlorine content up to 20% wt. are prepared by means of direct chlorination of the prepared gels.

Одним из направления использования малоплотных микроячеистых ацетатцеллюлозных аэрогелей является изготовление на их основе лазерных мишеней различных конструкций. Разнообразие форм мишеней достигается благодаря свойству растворов ацетата целлюлозы при определенных условиях образовывать прочные гели в широком диапазоне концентраций исходного раствора. В данной работе все методики получения готовых изделий включают процедуры замены в сформированном геле смешанного растворителя (хлороформ/метанол 50/50) на метанол и последующую сверхкритическую сушку с использованием углекислоты для изолирования полимерной матрицы в виде аэрогеля.

Разработанная нами стандартная методика приготовления геля из раствора ацетата целлюлозы позволила получить полимерные мембраны с плотностью до 2 мг/см^3 и толщиной $150\div 2000 \text{ мкм}$. [1] Схема получения представлена на Рис. 1.

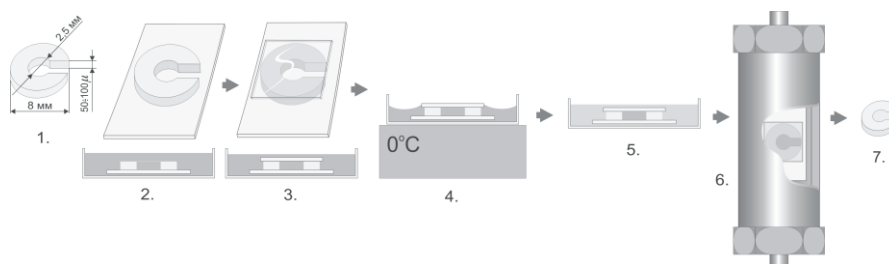


Рис.1 Стандартная схема получения мишени из ацетатцеллюлозного аэрогеля.

1. Медный диск.
2. Медный диск на предметном стекле в кювете.
3. Медный диск, залитый гелеобразующим раствором.
4. Гелеобразование на захлажденном медном блоке.
5. Обмен растворителя на метанол.
6. Ячейка высокого давления для СК сушки гелей.
7. Готовое изделие.

Требования, предъявляемые к полимерным мембранам, ужесточились, поэтому для получения пористого материала еще меньшей плотности и меньшей толщины слоя, в существующую методику внесли изменения. Гели, полученные из низкоконтрированных растворов, обладают очень низкой механической прочностью. Методом термостимулируемого фазового распада в форме для отливки изделия получали ацетатцеллюлозный гель. Чтобы гель, а впоследствии аэрогель, не разрушились при смене растворителя и не прилипли к стенкам формы в процессе сверхкритической сушки, эти процедуры проводили, не разнимая формы, а также использовали особый режим замораживания геля, чтобы избежать адгезии полимерного материала к стеклянной поверхности формы.

Гелеобразование проводили, устанавливая залитую исходным раствором форму на медный блок, захлажденный до -195°C . Отогретую до комнатной температуры форму помещали в установку для сверхкритической (СК) сушки. Перевод CO_2 в сверхкритическое состояние проводили при давлении 12 МПа и подъеме температуры в ячейке высокого давления до $42\div 45^{\circ}\text{C}$ со скоростью подъема температуры 2°C . В результате были получены полимерные мембраны с минимальной плотностью 1 мг/см^3 и толщиной 150 мкм. Структура полученного ацетатцеллюлозного аэрогеля показана на рис. 2.

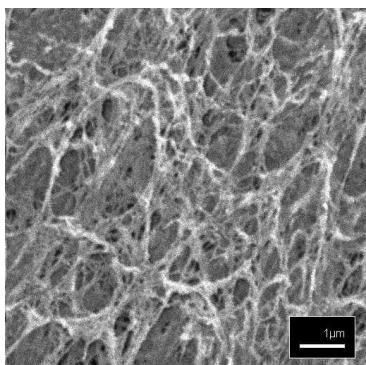


Рис.2. Структура сверхмалоплотного ацетатцеллюлозного аэрогеля с плотностью 1 мг/см³.

Растворы ацетата целлюлозы образуют гели физического типа, отличительной особенностью которых является термообратимый характер. На этом их основном свойстве основан способ получения изделия в виде полусферы.[2] Полученный в металлической шайбе ацетатцеллюлозный гель, укладывали на полусферический выступ и медленно прогревали. Гель, размягчаясь, под действием силы тяжести оседал на выступ, его форма фиксировалась при повторном охлаждении до 0°C, и в таком виде проводили смену растворителя в геле и его последующую СК сушку.

Используя термообратимый характер, а также достаточную прочность ацетатцеллюлозных гелей с концентрацией выше 2 мг/см³, были получены ацетатцеллюлозные пеноцилиндры со ступенчатым изменением плотности по длине цилиндра. Одна из разработанных методик представляет собой сращивание. В соответствии с ней в стеклянных трубках диаметром 5 мм получили гелевые цилиндры из растворов с концентрацией 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 и 20 мг/см³. Отрезки гелей длиной 4÷5 мм собирали в стеклянную трубку и прогревали в термостате в вертикальном положении до 45°C при медленном подъеме температуры. Гели плавились, не доходя до состояния подвижной жидкости, поэтому при сращивании сохранялась граница между слоями. В результате были получены аэрогели в форме цилиндра, состоящие из 2-4 слоев разной плотности. На Рис.3 представлена фотография слоистого геля, на которой на просвет отчетливо видна прочная межфазная граница. Полученная структура сохраняется после сверхкритической сушки.

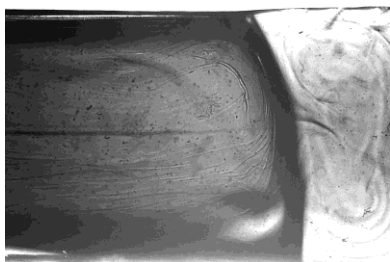


Рис. 3. Ацетатцеллюлозный гель цилиндрической формы, полученный методом срачивания.

В лазерных экспериментах помимо органических полимерных С- Н- и О- содержащих аэрогелей в ряде случаев используются органические аэрогели, наполненные атомами более тяжелых элементов. Нами разработаны методики получения Cu- и Cl-наполненных аэрогелей.

Наполнение аэрогелей медью проводили с использованием нанопорошка Cu со средним размером частиц 280 Å (удельная поверхность 24 м²/г). Для этого в готовый гелеобразующий раствор ацетата целлюлозы в растворителе хлороформ:метанол (50:50 по объему) вводили взвесь порошка меди в хлороформе. Для получения более устойчивой дисперсии навеску меди обрабатывали стабилизатором – гексадеканолом. Перед введением в гелеобразующий раствор дисперсию меди в хлороформе подвергали кратковременному центрифугированию с целью осаждения наиболее грубодисперсной фракции. В результате были получены аэрогели с плотностью 3 мг/см³ и содержанием Cu 5 % масс. и плотностью 6 мг/см³ с содержанием Cu 12 % масс.

Хлорсодержащие аэрогели получали при комнатной температуре непосредственным пропусканием хлора в раствор, в котором размещали формы с готовыми гелями. В качестве растворителя использовали CCl₄, который после завершения реакции перед СК сушкой замещали на пенртан. Реакцию проводили в мягких условиях, иницируя ее лампой накаливания с мощностью 300 Вт, что предотвращало повреждение гелей и обеспечивало идентичность структур исходных гелей и хлорсодержащих аэрогелей.

Полученные нами готовые изделия успешно использовались в ряде лазерных экспериментов по управлению процессами поглощения лазерного излучения, гомогенизации плазмы, транспорта энергии в плазме [3,4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pimenov, V.G., Drozhzhin, V.S., Sakharov, A.M. *Polymer Science*, 2003, В 45, 4.

2. В.Г. Пименов, Е.Е. Шевелева, А.М. Сахаров. *СКТФ-ТП*, 2011, т.6, №4, с.77.
3. А.М. Khalenkov, N.G. Borisenko, V.N.Kondrashov, Yu.A .Mercul'ev, I. Limpouch, V.G. Pimenov, *Laser and Particle Beams*. 2006, 24, 283-290.
4. И.В. Акимов, А.А. Акунец, И.А. Артюков, Н.Г. Борисенко, К.Е. Городничев, А.И. Громов, Ю.А. Меркульев, В.Г. Пименов, С.М.Толоконников, Е.Е. Шевелева. *Тезисы докладов XXXVI Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС*. г. Звенигород, 9-13 февраля 2009 г. Изд-во ЗАО НТИЦ «Плазма ИОФАН».

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Н.В. Шкаева, Д.С. Косяков, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.
Ломоносова

A wide range of lignin model compounds is investigated using the differential scanning calorimetry method. The data on the melting points, specific enthalpy and entropy of melting are obtained. The dependences of the isobaric heat capacity on temperature are established. The relationship between the structure of lignin model compounds and their thermochemical properties is discussed.

Исследования физико-химических свойств и реакционной способности лигнина и лигнанов требуют наличия данных по термохимическим свойствам различных фенольных соединений, моделирующих структурные фрагменты природных полимеров. В то же время в литературе практически отсутствуют надежные данные как по температурам плавления таких веществ, так и по их теплоемкостям и энтальпийным и энтропийным характеристикам фазовых переходов.

С целью определения термохимических характеристик и изучения их взаимосвязи со структурой молекулы нами были проведены исследования широкого круга модельных соединений лигнина методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Q2000 (TA Instruments, США). Навеску исследуемого вещества массой 5-10 мг помещали в алюминиевый тигель (в случае жидких образцов, герметичный). Управление системой ДСК, сбор и обработку данных проводили с помощью ПО «TA Instrument Explorer» и «TA Universal Analysis». Все измерения проводились в режиме линейного нагревания от 20°C до температуры на 20° превышающей ожидаемую температуру плавления со скоростью 10 градусов в минуту в токе аргона. Удельные энтальпии плавления рассчитывались путем интегрирования пика на ДСК-кривой, соответствующего плавлению исследуемого соединения.

Получены значения изобарных теплоемкостей, температур и удельных энтальпий плавления. По полученным данным проведен расчет

уравнений зависимости изобарной теплоемкости от температуры. Установлено, что наиболее адекватно эти зависимости описываются полиномом третьей степени. Рассчитаны значения удельных энтропий плавления.

Типичная ДСК-кривая, полученная в ходе эксперимента, представлена на рисунке 1.

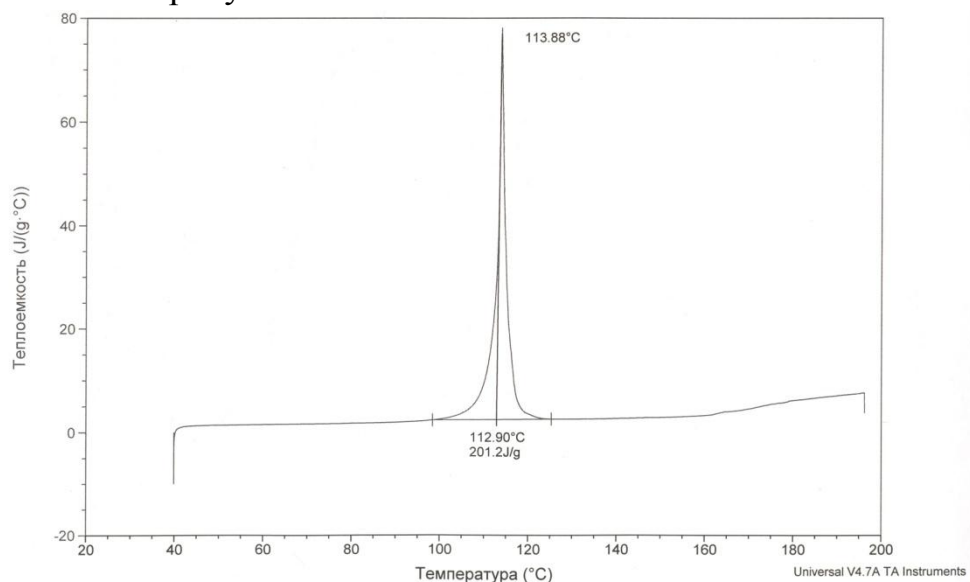


Рисунок 1. ДСК-кривая для ванилинового спирта

Таблица 1. Термохимические характеристики модельных соединений лигнина

Соединение	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$\Delta S_{пл}$, Дж/(моль·К)
2-6-диметоксифенол	332,53	14,58	44,51
ацетосирингон	398,68	23,27	58,41
3-4- диметоксиацетофенон	322,60	17,61	54,63
вератровый альдегид	316,57	16,43	51,88
ванилин	354,80	19,13	53,91
ванилиновый спирт	385,94	25,47	66,02
ацетованилон	386,19	22,00	56,99
феруловая кислота	444,67	25,98	58,46
р-кумаровая кислота	492,70	29,35	59,53
ванилиновая кислота	483,65	22,16	45,81
транс-коричная кислота	406,13	47,63	39,07
сиреневый альдегид	383,71	26,10	65,40
сиреневая кислота	481,93	151,7	62,30

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОСТИ РОДСТВЕННЫХ ЛИГНИНУ ФЕНОЛОВ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛИЗМА КАМЛЕТА-ТАФТА

Н.В. Шорина¹, Д.С. Косяков², К.Г. Боголицын¹, Н.С. Горбова¹

¹Институт экологических проблем Севера ИЭПС УрО РАН

²Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Multiparameter regression analysis combined with the principle of linear correlation of solvation energies was applied to assess the solvent effect on the acidity of the lignin-related phenols in water–acetone systems. The coefficients a , b , and s of the Kamlet–Taft equation were calculated taking into account the contributions of different types of solute–solvent interactions to the protolytic properties of the phenols of the guaiacol series.

Перспективы использования лигнина для получения широкого круга ценных продуктов связаны с исследованиями реакционной способности природного полимера и родственных ему фенольных соединений, которая в значительной степени определяется возможностью кислотной ионизации фенольной гидроксильной группы с образованием фенолят-анионов и, далее, хинонметидных структур [1, 2].

Известно, что в качестве наиболее эффективного средства направленного воздействия на протолитические свойства фенолов можно рассматривать изменение состава растворителя, особенно, при использовании бинарных смесей воды с апротонными (НДВС) растворителями, константы диссоциации фенольных групп в которых могут меняться на 5-8 порядков [2-4]. При этом установлено, что зависимости величин pK_a от мольной доли органического растворителя нелинейны и наилучшим образом могут быть описаны дробно-рациональной функцией.

Дальнейшее развитие исследований в данной области должно быть связано с раскрытием механизма влияния среды на протолитические свойства фенольных соединений. При анализе влияния растворителя на величины констант равновесия в большинстве случаев необходимо учитывать вклады различных типов взаимодействий в системе растворенное вещество-растворитель, как неспецифических, так и донорно-акцепторных. С этой целью в настоящее время широко применяют феноменологический подход, основанный на применении

корреляционных уравнений, выражающих зависимости свободных энергий изучаемого процесса от набора параметров, характеризующих различные свойства растворителя. Наиболее успешным из многопараметрических количественных методов следует признать метод линейного соотношения энергий сольватации (LSER) [5], использующий эмпирические сольватохромные параметры полярности растворителя α , β и π^* , предложенные Камле и Тафтом [6,7] и характеризующие, соответственно, способность растворителя выступать донором (кислотность), акцептором (основность) водородной связи и его способность к неспецифическим взаимодействиям (диэлектрическая проницаемость/поляризуемость). Уравнение Камле-Тафта модифицированное с поправкой на воду представляется в виде [2]:

$$pK_a = pK_a^w + s(\pi^* - 1.15) + a(\alpha - 1.08) + b(\beta - 0.41)$$

где pK_a^w - показатель константы кислотности в водной среде; a, b, s – коэффициенты, характеризующие вклады соответствующих взаимодействий в общий эффект сольватации.

Предварительные расчеты показали, что учитывая доступность величин pK_a лишь для ограниченной области составов (0-80% мас.) и, соответственно, ограниченного диапазона параметров полярности среды, воспроизводимые результаты могут быть получены при использовании не менее 30 экспериментальных точек. В связи с этим, величины pK_a фенолов предварительно интерполировались через 2% интервалы содержания апротонного растворителя (ПО Curve Expert 1.3.) с получением 40 точек. Для определения коэффициентов a , b и s , использовался метод многопараметрического линейного регрессионного анализа с применением программного пакета “Origin 8.5” ($r^2 = 0.996-0.999$). На рис. 1 (на примере ванилина и эвгенола) приведены зависимости величин pK_a от состава растворителя, найденных экспериментально и рассчитанных по уравнению.

Учитывая комплексную природу параметра pK_a , на величину которого в данной среде оказывает влияние энергетическое состояние трех типов частиц, участвующих в протолитических равновесиях, интерпретация эффектов среды в рамках концепции Камле-Тафта должна основываться на учете особенностей сольватации недиссоциированных молекул фенолов, соответствующих фенолят-анионов и протона в смешанных растворителях. Величины коэффициента s отрицательны, что согласуется с представлениями о влиянии диэлектрической проницаемости среды на константы кислотности в соответствии с моделью Борна.

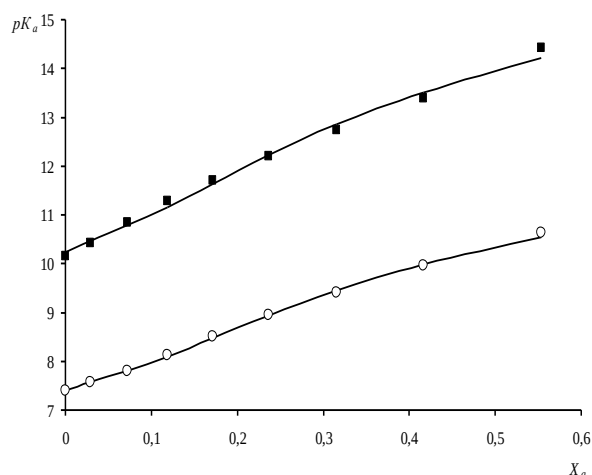


Рис.1. Зависимость величины pK_a 1-ванилина и 2-эвгенола от мольной доли ацетона (X_a). (° ; ■) расчетное, (—) экспериментальное.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения Камле-Тафта для зависимости величин pK_a гваяцильных фенолов от сольватохромных параметров бинарного растворителя вода-ацетон

Соединение	$pK_{a_w}^{\text{лит}}$	$pK_{a_w}^{\text{расч}}$	Коэффициенты			σ	r^2
			a	b	s		
Ванилин	7.40	7.42	-13.08	-8.21	5.49	0.019	0.999
Ацетованилон	7.81	7.83	4.79	6.68	-16.47	0.030	0.999
Феруловая СООН кислота: $OH_{\text{фен}}$	4.42	4.45	5.54	7.23	-18.93	0.040	0.998
	9.38	9.32	1.52	3.74	-14.08	0.040	0.998
Ванилиновая СООН кислота: $OH_{\text{фен}}$	4.42	4.45	4.90	7.69	-17.66	0.025	0.999
	9.39	9.43	6.05	8.77	-18.92	0.025	0.999
Ванилиновый спирт	9.79	9.82	5.75	7.74	-18.75	0.035	0.999
α -гваяцилпропанол	9.83	9.88	8.90	10.34	-22.28	0.035	0.999
Изоэвгенол	9.89	9.94	6.74	8.73	-19.97	0.035	0.999
Гваякол	10.04	10.07	5.85	7.81	-19.06	0.036	0.999
Эвгенол	10.15	10.22	7.61	8.69	-21.55	0.047	0.998
Креозол	10.27	10.33	-8.71	-3.02	-1.39	0.077	0.996

Коэффициент $b > 0$ для подавляющего большинства соединений, что соответствует относительной «стабилизации» молекулы фенола по сравнению с ионом водорода при повышении основности среды. Это может быть связано со слабым изменением энергии Гиббса протона в исследуемом диапазоне составов водно-ацетонового растворителя (0-55% мол.), поскольку внедрение ацетона в сольватную оболочку иона H^+ происходит только в области составов, близких к чистому органическому компоненту. Как видно из таблицы коэффициент a для подавляющего большинства соединений положителен. В смесях воды с ацетоном наблюдается аномальная корреляция между показателем константы диссоциации и кислотностью среды. Тем не менее, о положительных

величинах α при исследовании протолитических равновесий в системе вода-апротонный растворитель неоднократно сообщалось в литературе, например, для смесей воды с N,N-диметилформамидом [8]. На наш взгляд, причиной данного явления является значительное различие эффектов преимущественной сольватации исследуемых соединений и реперных сольватохромных индикаторов (например, бетаина Райхардта), используемых для определения кислотности растворителя по Камле-Тафту.

Для большинства соединений наиболее значительным оказался вклад параметра π^* , учитывающим эффекты неспецифической сольватации. Кроме того, существенный вклад вносят также донорно-акцепторные взаимодействия гваяцильных фенолов с растворителем, при этом вклады кислотности и основности среды в общий эффект изменения pK_a фенольных гидроксильных групп сопоставимы.

Сравнение поведения фенолов с различными *пара*-заместителями показывает несущественные различия, исключениями являются ванилин и креозол, демонстрирующие преобладание роли специфических взаимодействий с растворителем в изменении их протолитических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Физическая химия лигнина* / Под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. М: Академкнига / Учебник, 2010. 492 с.
- [2] Shorina N. V., Kosyakov D. S., Bogolitsyn K. G., and N. S. Gorbova // Russian Journal of General Chemistry, 2012, Vol. 82, No. 12, pp. 1909–1912.
- [3] Шорина Н.В., Косяков Д.С. Боголицын К.Г. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 1. С. 127.
- [4] Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Горбова Н.С., Айзеништадт А.М., Шорина Н.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 303.
- [5] Kamlet M.J., Abboud J.- L. M., Abraham M.H., Taft R.W. // J. Org. Chem. 1983. Vol. 48. N 17. P. 2877.
- [6] Kamlet M.J., Abboud J. L. M., Taft R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. N 18. P. 6027.
- [7] Taft R.W., Kamlet M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98. N 10. P. 2886.
- [8] Fadeeva Y.A., Safonova L.P. // Journal of Solution Chemistry. 2011. Vol. 40. N 6. P. 980.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 12-П-5-1021.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

В.А. Скоркин

ООО «БРУКЕР»

As quality control of polymer materials, as a receiving control for further processing or during the development, mass spectrometry is a fast method for characterization.

Commonly, the mass determination of polymers is performed using gel permeation chromatography. However, this method only gives relative values compared to the most often used polystyrene standard and therefore carries a high risk of inaccurate values.

For narrow distributed polymers, mass spectrometry offers the possibility to measure absolute mass values.

Полимерные образцы, как правило, содержат большое число олигомерных фрагментов и представляют собой довольно сложные системы. Для контроля качества в производстве полимерных систем масс-спектрометрия на сегодняшний день является самым быстрым методом определения основных характеристик материала.

Традиционно определение молекулярной массы полимеров осуществляется методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Однако такой подход дает лишь относительные значения по сравнению с наиболее часто используемыми полистирольными стандартами и, следовательно, несет в себе высокий риск получения ошибочных результатов.

Масс-спектрометрия является абсолютным методом и лишена данного недостатка. Среди всех методов ионизации матричная лазерная десорбция/ионизация – MALDI – является единственным методом получения спектра монозарядных ионов, что снижает сложность расшифровки спектра и делает возможным автоматизацию эксперимента. Расстояние между массовыми пиками, наблюдаемыми в спектре, позволяет напрямую определять мономерное звено, а экстраполяция к нулю дает сумму масс конечных групп. Средневесовая (M_w), среднечисловая (M_n) молекулярные массы могут быть рассчитаны только на основе масс-спектра.

Прямая идентификация полимерных систем на MALDI-TOF масс-спектрометре с программным обеспечением PolyTools идеально подходит для анализа и идентификации синтетических и природных полимеров

различной структуры. Программный пакет PolyTools специально разработан для быстрого определения мономерных звеньев и концевых групп олигомеров в разрешенном масс-спектре полимера.

Важные характеристики полимеров, такие как средневесовая (M_w), среднечисловая (M_n) молекулярные массы, полидисперсность и степень полимеризации автоматически определяются на основании масс-спектра: расчеты производятся, учитывая все сигналы, включая изотопные пики. Новый спектр, рассчитанный исходя из наблюдаемой массы мономерного звена и определенных концевых групп, отображается вместе с экспериментальным, а также приводится сводная таблица их совпадений. В спектрах, содержащих более чем одну олигомерную серию, PolyTools рассчитывает содержание каждой серии, основываясь на сумме площадей, найденных на всем спектре.

В результате обработки фрагментных спектров можно оценить структуру или определить концевые группы исследуемого полимера. Для двухблочных полимеров рассчитывается величина каждого блока.

Немаловажной является возможность анализа углеродных полимерных материалов. Так масс-спектрометрия является одним из самых чувствительных методов идентификации фуллеренов и нано-трубок на их основе.

К дополнительным преимуществам масс-спектрометрии для анализа полимерных структур можно отнести:

- возможность откалибровать ГПХ-систему по внутреннему стандарту: образец может быть проанализирован при помощи MALDI-TOF масс-спектрометра, чтобы получить точную массу средней фракции, а затем использован в качестве внутреннего стандарта при ГПХ анализе;
- информация о длине блока в ди-блок-сополимеров и массы одной концевой группы могут быть получены из фрагментного спектра с использованием тандемного инструмента;
- возможность анализа нерастворимых полимеров при использовании сухой пробоподготовки.

Алфавитный указатель

- Абросимова Г.Е. 153
Аким Э.Л. 121
Аксенов А.С. 162
Албулов А.И. 23
Амосов А.С. 140
Амосова А.С. 25
Архилин М.А. 29
Ачильдиев Е.Р. 58
Бабкин И.М. 33
Базарнова Н.Г. 158
Белавина М.Ю. 63
Белецкая М.Г. 36
Белоглазова А.Л. 38
Белых Е.А. 46
Бельцова Т.Г. 180
Беневоленский С.В. 162
Бенько Е.М. 42
Богданович Н.И. 36, 148, 207
Боголицын К.Г. 25, 38, 74, 78, 81, 88, 95, 126, 140, 165, 168, 172, 174, 183, 189, 203, 213, 218, 240, 245, 260, 262
Бойцова Т.А. 168, 203
Болатбаев К.Н. 145
Бровко О.С. 14, 168, 203
Будтова Т.В. 226
Бушина Е.В. 71
Бычков А.Л. 44
Валова Л.А. 33
Варакин Е.А. 46
Варламов В.П. 51, 168
Война В.Б. 63
Волков П.В. 12, 54, 71, 187
Горбова Н.С. 172, 262
Гранкина Т.Ю. 226
Гусаков А.В. 56
Гусакова М.А. 74, 189, 218
Деркачева О.Ю. 93, 236
Доценко Г.С. 58
Дурнев Е.А. 51
Дягилева А.Б. 63, 67
Зоров И.Н. 12, 71, 194
Зубов И.Н. 74
Иванченко Н.Л. 78
Ивахнов А.Д. 25, 81
Ипатова Е.В. 19, 117
Казаков Я.В. 83
Каплицын П.А. 88
Карманов А.П. 9, 93, 109, 113
Кашина Е.М. 95
Кирилкина С.А. 174
Климова Е.Д. 98
Князева Ю.А. 121
Ковернинский И.Н. 102
Кожевников А.Ю. 213
Кожевников С.Ю. 102
Кондратьева Е.А. 12
Кондратьева Е.Г. 58
Коновалова М.В. 51
Константинова С.А. 167
Конюхов В.Ю. 98, 106
Коптелова Е.Н. 29, 148
Корельская Т.А. 174
Короткова О.Г. 12, 58, 194
Костырева Т.А. 19
Косяков Д.С. 140, 165, 172, 245, 260, 262
Кочанова А.В. 109
Кочева Л.С. 93, 109, 113
Кошелев А.В. 194
Кошелева И.В. 19
Красикова А.А. 74
Красильникова О.К. 226
Крутов С.М. 19, 117
Кузнецов А.Г. 121
Кузнецова И.А. 126

Кукина Т.П. 131
 Куликова Е.М. 19
 Курек Д.В. 51
 Кутакова Н.А. 29, 136, 148
 Кучева Е.И. 109
 Ладесов А.В. 140, 168
 Ларионов Н.С. 126
 Лахманов Д.Е. 142
 Лекомцева В.С. 109
 Лепилова О.В. 231
 Литвинец С.Г. 51
 Ломовский О.И. 44
 Луговицкая Т.Н. 145
 Лунин В.В. 42, 153
 Макаревич Н.А. 148, 207
 Малков А.В. 83, 95
 Мамлеева Н.А. 153
 Манахова Т.Н. 83
 Манисова О.Р. 42
 Маркин В.И. 158
 Мартинсон Е.А. 51
 Матыс В.Ю. 194
 Махотина Л.Г. 121
 Миловидова Л.А. 196
 Минина А.В. 29
 Михальченко Е.К. 106
 Муравьева Г.П. 42
 Набойченко С.С. 145
 Навоша Ю.Ю. 222
 Никитин Л.Н. 226
 Никитченко Н.В. 178
 Новожилов Е.В. 46, 58, 162
 Овчинников Д.В. 165
 Окунев О.Н. 194
 Орлов А.С. 174
 Осипов Д.О. 12, 54, 58, 71, 167, 187, 194
 Павлова Л.В. 178
 Пазухина Г.А. 244
 Паламарчук И.А. 168
 Панфилова М.В. 172
 Пармон С.В. 222
 Парфенова Л.Н. 174
 Пехтерева В.С. 222
 Пименов В.Г. 255
 Платонов И.А. 178
 Платонова Т.В. 178
 Покровская Е.Н. 180
 Покрышкин С.А. 183, 218
 Попов В.А. 142
 Попова Е.Н. 19
 Попова Н.Р. 38, 240
 Проскурина О.В. 12, 71, 187, 194
 Пустынная М.А. 189
 Рожкова А.М. 12, 54, 71, 187, 194
 Романов М.Е. 196
 Русанова Н.О. 203
 Саврасова Ю.А. 207
 Сазанов Ю.Н. 19, 117
 Сапрыкина Н.Н. 19
 Сахаров А.М. 255
 Севастьянова Ю.В. 211
 Селиванова Н.В. 218
 Селянина С.Б. 174
 Семушина М.П. 213
 Сеницын А.П. 12, 54, 56, 58, 71, 167, 187, 194, 253
 Сеницына О.А. 12, 58
 Скребец Т.Э. 25, 81, 260
 Слобода А.А. 218
 Смирнов Е.В. 46
 Смирнова А.И. 63, 67
 Смолин А.С. 102
 Соколова Т.В. 222
 Соловцова О.В. 226
 Сорокина А.В. 249
 Спирина Т.Н. 19
 Степанов В.И. 58

Стригуцкий В.П. 222
Сурсо М.В. 74
Суханов А.Е. 231
Сухов Д.А. 236
Терентьев К.Ю. 46, 162
Тимохина Е.С. 106
Томсон А.Э. 222
Торцева Т.В. 240
Третьяков С.И. 29, 148
Труфанова М.В. 174
Удальцов В.А. 244
Ульяновский Н.В. 165, 245
Фетюкова Н.Н. 211
Фридман О.А. 249
Хабаров Ю.Г. 14, 33, 142
Харланов А.Н. 153
Хвиюзов С.С. 74, 189
Цыриков П.Г. 106
Чекушина А.В. 12, 58, 71, 253
Чепрасова М.Ю. 158
Чухчин Д.Г. 46, 74
Шабиев Р.О. 102
Шевелева Е.Е. 255
Шкаев А.Н. 78
Шкаева Н.В. 260
Шорина Н.В. 262
Скоркин В.А. 266

Подписано в печать 17.05.2013. Формат 60*84/16.

Печать офсетная. Бумага офсетная. Печ. л. 17,0.

Тираж 150 экз. Заказ № 890

Отпечатано с готового оригинал-макета

в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера»

163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32

Тел./факс (8182) 64-14-54, тел.: 65-38-78, 65-37-65, 20-50-52

E-mail: zakaz@ippps.ru, www.ippps.ru