

Министерство науки и высшего образования РФ  
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова  
Российская академия наук  
Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН  
Министерство образования и науки Архангельской области

# **ФИЗИКОХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**МАТЕРИАЛЫ  
VIII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

(01–05 июля 2019 г.)

Архангельск

2019

УДК 547.9(082)+543.64(082)

ББК 24.73я43+24.46я43

Ф 50

*Редакционная 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**, канд. хим. наук

*Под редакцией*

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

*Конференция проводится при финансовой поддержке Министерства образования и науки Архангельской области (конкурс научных проектов «Молодые учёные Поморья»), ООО «Аналит Продактс», ЗАО «ШАГ»*

Ф 50 Физикохимия растительных полимеров: Материалы VIII междуна-  
родной конференции (01–05 июля 2019 г.) / под ред. д-ра хим. наук, проф.,  
засл. деятеля науки РФ К.Г. Боголицына; Сев. (Арктич.) федер. ун-т  
им. М.В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ. – 317 с.: ил.

ISBN 978-5-261-01394-5

Представлены материалы докладов по фундаментальным исследованиям в области химии растительных полимеров по следующим направлениям: физикохимия лигнина и лигноцеллюлозных материалов, физикохимия недревесных растительных полимеров, современные методы переработки растительных полимеров, новые физико-химические методы исследования и анализа растительных полимеров, модификация лигнина и использования продуктов на его основе.

УДК 547.9(082)+543.64(082)

ББК 24.73я43+24.46я43

ISBN 978-5-261-01394-5

© Северный (Арктический) федеральный  
университет им. М.В. Ломоносова, 2019

## Содержание

<i>Э.Л. Аким.</i> Релаксационное состояние растительных полимеров – в природе и при их биорефайнинге.....	9
<i>В.П. Варламов, А.И. Албулов.</i> Перспективы применения производных хитозана и композитов на его основе в биотехнологии и медицине.....	14
<i>А.С. Жильцов, А.В. Кинд, И.Л. Гринштейн.</i> Аналитическое оборудование Shimadzu для анализа растительных полимеров.....	16
<i>А.П. Карманов.</i> Топология лигнинов. Новые аспекты.....	18
<i>Е.В. Новожилов, Д.Г. Чухчин, К.С. Болотова, И.Г. Синельников, А.В. Сухорукова.</i> Роль целлюлаз в биосинтезе целлюлозы и ремоделировании клеточных стенок высших растений.....	22
<i>И.В. Перминова, А.Я. Жеребкер, А.И. Константинов, Е.А. Ширишин.</i> Молекулярный анализ природных гуминовых систем методами магнитного резонанса сверхвысокого разрешения.....	26
<i>С.З. Роговина, Э.Л. Аким, А.А. Берлин.</i> Биоразлагаемые полимерные композиции на основе растительного сырья.....	28
<i>Т.Н. Шеховцова, И.А. Веселова.</i> Полимеры в биохимическом анализе.....	32
<i>А.Н. Ставрианиди, О.А. Шпигун.</i> Применение метода ВЭЖХ-МС для решения задач фитохимии.....	35
<i>Д.Ю. Арсеньева, Я.В. Казаков, Е.О. Окулова.</i> Делигнификация соломы льна методом пероксидно-ацетатной варки.....	37
<i>Х.А. Бабаханова, З.К. Галимова.</i> Бумагообразующие свойства недревесных растительных материалов.....	42
<i>А.В. Белесов, А.В. Ладесов, С.А. Покрышкин, Д.С. Косяков.</i> Определение продуктов взаимодействия ионных жидкостей с древесиной ели с применением газовой хромато-масс-спектрометрии	46
<i>О.С. Бровко, И.А. Паламарчук, А.Д. Ивахнов, Д.Г. Чухчин, К.Г. Боголицын, Н.И. Богданович, Н.А. Горшкова.</i> Аэрогельные материалы на основе комплекса лигносульфонат натрия – хитозан...	50
<i>Д.Г. Чухчин, И.В. Выдрина, И.В. Тышкунова, А.В. Малков, К.С. Болотова, Е.В. Новожилов.</i> Влияние воды на определение кристалличности целлюлозы.....	54
<i>О.Ю. Деркачева, В.Е. Воронко, Е.А. Яшкевич.</i> Анализ аналитических ИК-полос поглощения листовых лигнинов.....	57
<i>У.Ж. Ешбаева, А.А. Джалилов.</i> Технология получения бумаги на основе хлопковой целлюлозы с введением отходов синтетических волокон.....	62

<i>И.А. Карпов, А.Д. Сергеев, М.В. Коваленко, Э.Л. Аким. Выделение смесей арабиногалактана и сульфатного лигнина из черного щелока</i>	66
<i>В.Ю. Конюхов, Т.Т.Х. Нгуен, О.И. Воробьева, А.В. Нистратов. Исследование адсорбционных свойств активированного угля и сажи, полученных из косточек фруктов.....</i>	68
<i>Л.С. Кочева, А.П. Карманов, О.П. Тельнова, J.E.A. Marshall, С.А. Покрышкин, А.А. Кудрявцев. Исследование оболочек семян раннего карбона.....</i>	70
<i>Л.С. Кочева, А.П. Карманов, М.В. Миронов, В.А. Белый, И.Н. Полина, С.А. Покрышкин. Структурно-химическая характеристика диоксанлигнина араукарии.....</i>	75
<i>В.Д. Красиков, Н.И. Горшков, И.И. Малахова. Полисахариды и гликопротеины быстро делящихся клеток пасленовых (Solanaceae-Solanum tuberosum) – особенности выделения и очистки хроматографическим методом.....</i>	77
<i>К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.А. Красикова, А.Д. Ивахнов, С.С. Хвиюзов, Д.Г. Чухчин. Изменение структуры лигноуглеводной матрицы древесины в ходе суб- и сверхкритических воздействий....</i>	79
<i>В.П. Короткий, Н.А. Кутакова, Е.А. Лагунова, С.И. Третьяков, Н.И. Богданович. Выделение бетулина из бересты пропиленгликолем.....</i>	84
<i>Е.М. Мальгина, Н.А. Соболев, С.Л. Шестаков, А.В. Фалева, С.А. Сыпалов, С.А. Покрышкин, А.Е. Кошелева, А.Ю. Кожевников, К.Г. Боголицын. Изучение функционального состава компонентов торфа в процессе его образования.....</i>	88
<i>Н.А. Мамлеева, А.Н. Харланов, В.В. Лунин. Деструкция лигнина в древесине Pinus silvestris при озонировании. ИК – спектры диффузного отражения и комбинационного рассеяния.....</i>	91
<i>И.А. Морозкова, Н.А. Кутакова, С.И. Третьяков. Исследование экстрактов плодов шиповника.....</i>	95
<i>Е.Д. Климова, И.В. Нагорнова. Анализ влияния растительных полимеров, используемых в производстве бумаги на качество струйной печати.....</i>	97
<i>А.Э. Паршина, К.Г. Боголицын, А.С. Дружинина, Д.В. Овчинников. Азотсодержащие соединения арктических бурых водорослей.....</i>	101
<i>А.А. Пекарец, Н.В. Виноградов, Ю.Г. Мандре, Э.Л. Аким. Направленное изменение релаксационного состояния полимерных компонентов древесины при биорефайнинге опилок лиственницы... </i>	105
<i>И.И. Пиковской, Д.С. Косяков, И.С. Шаврина, Н.В. Ульяновский. Изучение лигнина крапивы (Urtica dióica) методом масс-спектрометрии на основе орбитальной ионной ловушки с фотоионизацией при атмосферном давлении.....</i>	110

<i>В.А. Плахин, В.А. Вешняков, Ю.Г. Хабаров, Д.Г. Чухчин.</i> Свойства продуктов взаимодействия катионов железа(II) с аммиаком серебра в присутствии лигносульфонатов.....	114
<i>А.Н. Романова, Д.Г. Чухчин, Я.В. Казаков.</i> Изучение анизотропии целлюлозосодержащих материалов методом НПВО ИК-спектроскопии.....	118
<i>Ю.Н. Сазанов.</i> Модификация гидролизного лигнина полиамидами...	122
<i>Е.В. Старжинская, А.М. Кряжев, С.И. Третьяков, А.А. Глуханов.</i> Промывка смешанного сульфатного мыла нейтрализованной кислотой водой.....	124
<i>Н.Н. Толкачев, А.Е. Коклин, В.В. Лунин, В.И. Богдан.</i> Исследование превращения лигнинов в органо-водных средах в суб- и сверхкритических условиях.....	126
<i>Д.И. Фалёв, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, Д.В. Овчинников, А.В. Фалёва.</i> Скрининг тритерпеноидов методом жидкостной хроматографии тандемной масс-спектрометрии в режиме сканирования ионов предшественников.....	130
<i>О.В. Федорова, Э.Л. Аким.</i> Физико-химические аспекты частичного осаждения лигнина из черного щелока как одного из направлений биорефайнинга древесины.....	134
<i>С.С. Хвиузов, К.Г. Боголицын, А.С. Волков, Г.Д. Копосов, М.А. Гусакова.</i> Особенности электропроводных свойств хвойных и лиственных лигнинов.....	138
<i>П.А. Чернавский, Г.В. Панкина.</i> Катализаторы синтеза Фишера-Тропша на углеродных носителях.....	143
<i>Д.Г. Чухчин, К.С. Болотова, А.В. Малков, И.В. Выдрина, А.В. Белесов, И.С. Шаврина, О.С. Бровко, И.А. Паламарчук, Е.В. Новожилов.</i> Степень кристалличности лигнина.....	146
<i>А.С. Амосов, Д.В. Овчинников, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков.</i> Экспрессное определение фталатов методом сверхкритической флюидной хроматографии / тандемной масс-спектрометрии.....	151
<i>Е.А. Аникеенко, О.Ю. Хорошев, Д.И. Фалев, Д.С. Косяков.</i> Скрининг пентациклических тритерпеноидов в растительном сырье методом масс-спектрометрии МАЛДИ.....	153
<i>М.А. Архилин, Н.И. Богданович, В.В. Самсонова, Е.А. Стафеева.</i> Новые методы синтеза ферромагнитных адсорбентов.....	155
<i>А.И. Бадогина, С.И. Третьяков, Н.А. Кутакова, А.А. Кунавин, Е.Н. Коптелова.</i> Переработка березовой коры с использованием СВЧ-поля.....	160
<i>В.А. Белый, А.П. Карманов, Л.С. Кочева.</i> Сравнительное исследование топологии и химической структуры макромолекул образцов лигнинов лиственных.....	164

<i>Е.М. Бенько, В.В. Лунин.</i> Сравнительные сорбционные характеристики древесины и соломы.....	168
<i>А.П. Возняковский, С.В. Кидалов, А.А. Возняковский, А.П. Карманов, Л.С. Кочева, Н.Г. Рачкова.</i> Углеродные наноматериалы на основе растительных биополимеров как сорбенты радионуклидов.....	174
<i>Н.А. Горшкова, О.С. Бровко, К.Г. Боголицын, И.А. Паламарчук, А.Д. Ивахнов, Д.Г. Чухчин, И.Н. Богданович.</i> Формирование структуры мезопористых материалов на основе растительного полисахарида альгината натрия.....	178
<i>Ю.Б. Грунин, М.С. Иванова.</i> Протонный магнитный резонанс в физикохимии системы «целлюлоза-вода».....	182
<i>А.С. Дружинина, К.Г. Боголицын, Д.В. Овчинников, А.Э. Паршина.</i> Взаимосвязь биологической активности и полимолекулярных свойств флоротаннинов арктических бурых водорослей вида <i>Fucus vesiculosus</i> .....	186
<i>В.А. Дуров.</i> Фундаментальные основы статистической механики полимеров в задачах разработки супрамолекулярной физико-химии жидких растворов.....	190
<i>М.Р. Ёкубжанов, В.А. Вешняков, Ю.Г. Хабаров.</i> Нитрование лигнина в смеси вода-диметилсульфоксид.....	193
<i>Д.В. Жильцов, О.С. Бровко, И.А. Паламарчук, Т.А. Бойцова, К.Г. Боголицын.</i> Кислотно-основные свойства поверхности полисахаридных комплексов различных природных источников.....	195
<i>М.С. Иванова, Ю.Б. Грунин.</i> Особенности адсорбции воды на волокнах целлюлозы.....	199
<i>Н.Л. Иванченко, А.Н. Шкаев.</i> Изучение электрохимического поведения модельных соединений структурного звена лигнина в водно-спиртовых средах с применением метода вольтамперометрии	203
<i>А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын.</i> Бинарные системы диоксид углерода - спирт для сверхкритической экстракции компонентов из растительного сырья.....	205
<i>А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, А.С. Почтовалова.</i> Выделение пигментного комплекса из листвы берёзы повислой ( <i>Betula pendula</i> ) методом сверхкритической флюидной экстракции.....	208
<i>А.П. Карманов, Л.С. Кочева, З.А. Канарская, А.В. Канарский, Э.И. Семенов, Н.И. Богданович, О.Ю. Деркачева.</i> Химическая структура и сорбционная способность в отношении микотоксина зеараленона дегидрополимеров на основе феруловой кислоты и кониферилового спирта.....	212
<i>С.В. Коптев, М.В. Богданов, М.В. Тартаковская.</i> Использование газожидкостной хроматографии в лесной селекции.....	216

<i>М.В. Кузнецова, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын, И.С. Шаврина.</i> Флуоресцентные свойства лигнинов, выделенных из растительных объектов.....	221
<i>Н.С. Кургузова, Н.В. Шкаева, Т.Э. Скребец.</i> Исследование систем диоксанлигнин - ионная жидкость методом синхронного термического анализа.....	223
<i>Х.М. Кхоа, М.И. Макаров, Е.О. Окулова, Я.В. Казаков.</i> Особенности химического состава древесины и целлюлозы из тропических пород	226
<i>Н.А. Макаревич, С.И. Третьяков, Н.И. Богданович, Е.А. Лагунова.</i> Кинетика адсорбции углеводов активным углем из древесины..	229
<i>Ю.В. Максимук, В.С. Крук, А.С. Корсакова, В.Н. Курсевич, З.А. Антонова, Д.А. Пономарев.</i> Теплота сгорания лигнина.....	234
<i>И.И. Малахова, К.М. Саканян, В.Д. Красиков.</i> Изучение состава моносахаридов полисахаридных комплексов фукуса пузырчатого <i>Fucus vesiculosus</i> L. методом тонкослойной хроматографии.....	238
<i>И.И. Малахова, К.М. Саканян, В.Д. Красиков.</i> Тонкослойная хроматография при исследовании БАВ, входящих в состав кактуса крупноцветкового.....	239
<i>Н.А. Мамлеева, А.В. Шумянец, Д.Г. Чухчин, В.В. Лунин.</i> Озонирование древесины <i>Pinus silvestris</i> . Термический анализ.....	240
<i>А.А. Масленникова, Е.О. Окулова, Я.В. Казаков, Н.А. Бабич.</i> Получение и свойства целлюлозы из древесины сосны скрученной интродуцированной.....	245
<i>П.С. Некрасова, В.А. Белый, Е.И. Истомина, Н.И. Богданович.</i> Применение электроспрея для создания наночастиц на основе лигнина Пеппера.....	249
<i>Г.В. Панкина, П.А. Чернавский, В.В. Лунин.</i> Текстурные и физико-химические характеристики промотированных Fe-содержащих катализаторов на основе природного углеродного материала-ирги ( <i>Amenanchier</i> ) - в реакции гидрирования СО.....	252
<i>В.М. Пожидаев, В.М. Ретивов, Е.И. Панарина, Е.Б. Яцишина.</i> Идентификация породы древесины в археологических материалах методом ИК-спектроскопии.....	256
<i>Н.Р. Попова, Т.В. Торцева, Л.Д. Комиссарова.</i> Каталитическое окисление диоксанлигнина березы надуксусной кислотой.....	260
<i>Ю.А. Попова, С.Л. Шестаков, А.Ю. Кожневников.</i> Применение твердотельной ЯМР-спектроскопии к изучению сорбции воды диоксанлигнином березы.....	264
<i>Н.А. Самсонова, М.А. Гусакова, А.А. Красикова, К.Г. Боголицын.</i> Роль стрессовых метаболитов в адаптации хвойных растений субарктического региона России.....	268

<i>Е.Л. Седова, К.Б. Воронцов, Н.И. Богданович.</i> Синтез наноструктурированных углеродных материалов из шлам-лигнина..	272
<i>Н.В. Селиванова, К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.А. Красикова.</i> Анализ экстрактивных веществ древесины и древесной зелени можжевельника обыкновенного, субарктического региона России методом ГХ-МС.....	276
<i>Е.А. Скрипников, В.А. Вешняков, Ю.Г. Хабаров, А.В. Малков, Г.В. Панкина.</i> Изучение редокс взаимодействий в системе «Fe(II)–KMnO <sub>4</sub> –лигносульфонаты» и свойств получаемых продуктов.....	280
<i>И.А. Снигирев, В.А. Вешняков, Ю.Г. Хабаров, Д.Е. Лахманов.</i> Нитрование гидролизного лигнина ацетилнитратом в апротонной среде.....	284
<i>А.Э. Томсон, Т.В. Соколова, Н.Е. Сосновская, Т.Я. Царюк, Ю.Ю. Навоша, В.С. Пехтерева, И.П. Фалюшина, З.М. Алещенкова, Л.И. Картыжова.</i> Новое биоудобрение на основе торфа.....	288
<i>Ю.Я. Спиридонов, Н.И. Богданович, В.М. Мухин, К.А. Хвиюзова, Ю.С. Корельская.</i> Агросорбы на основе соломы растений масленичных культур.....	292
<i>А.В. Фалёва, С.Л. Шестаков, А.Ю. Кожевников.</i> Применение программного обеспечения ACD/Labs <sup>®</sup> для идентификации в двумерных спектрах ЯМР некоторых структур диоксанлигнина хвойных растений.....	294
<i>О.А. Фридман, А.В. Сорокина.</i> Термодинамическая и кинетическая совместимость эфиров целлюлозы с пластификаторами.....	299
<i>К.А. Хвиюзова, Н.И. Богданович, Д.С. Анциферова, В.А. Рыжов.</i> Термохимическая активация лигноцеллюлозных материалов.....	304
<i>И.С. Шаврина, Д.С. Косяков, А.Д. Ивахнов, И.И. Пиковской, Д.В. Овчинников.</i> Деполимеризация натронного лигнина в суб- и сверхкритическом изопропиловом спирте.....	306
Алфавитный указатель.....	311



## РЕЛАКСАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ – В ПРИРОДЕ И ПРИ ИХ БИОРЕФАЙНИНГЕ

Э.Л. Аким

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (СПб ГУПТuD). 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, akim-ed@mail.ru*

We consider targeted variation of the relaxation state for polymer components of wood in stages of the life cycle. From the standpoint of the structural physicochemistry of wood, we present a mechanism for the processes occurring in traditional pulp and paper technology, solid biofuel technology. Our thesis is that cellulose and hemicellulose can go from the glassy state to the high elastic state at 220°C, but under real conditions, this transition occurs at room temperature and even at negative temperatures in the case of plasticization by a sufficient amount of water. Transition of lignin from the glassy state to the high elastic state occurs at a temperature above 130°C, and at 70°C - 120°C under conditions of sufficient hydration.

Для целлюлозы, также, как и других полимерных компонентов древесины и других растений, первичным является мокрое состояние, т.к. процесс биосинтеза идет только в водной среде, в которой за счет пластифицирующего действия воды целлюлоза находится в **высокоэластическом** состоянии.

Эксплуатационные свойства полимерных материалов, их поведение в процессах механической, физико-химической и химической переработки неразрывно связаны с температурными границами их релаксационных (физических) состояний. Соответственно и для целлюлозы, как и для всех других растительных полимеров, определение этих границ (и путей их смещения), осуществление перевода полимеров из одного физического состояния в другое имеют решающее значение. Исключительность растительных полимеров, как полимеров, синтезируемых самой природой, и применимость к ним теоретических концепций, достаточно детально

разработанных для синтетических полимеров, позволяют анализировать с позиций физикохимии полимеров релаксационное состояние растительных полимеров и, прежде всего, целлюлозы в процессе биосинтеза и при осуществлении промышленных процессов производства материалов на их основе.

Вопрос о направленном изменении релаксационного состояния целлюлозы, также, как и остальных полимерных компонентов древесины и других растений, об их температурах стеклования и о путях и возможностях их перевода в высокоэластическое, а тем более в вязкотекучее состояние имеет большое фундаментальное и прикладное значение. Ежегодно в процессе биосинтеза в мире образуется сотни миллиардов тонн биомассы, что в десятки раз превышает суммарную добычу угля, нефти и газа. Потребление древесины в мире оценивается в 7 млрд. кубометров в год и ожидается, что к 2050 году оно может достигнуть 15 млрд. кубометров в год. Потребление бумаги и картона превышает 420 млн. тонн в год, а использование вторичного волокна (макулатуры) превысило в мире 55%, а в Западной Европе – 70%. В 2018 году производство пеллет в мире достигло 30 млн. тонн.

Концепция об определяющей роли релаксационного состояния целлюлозы при поведении ее в химических реакциях, физико-химических и механохимических процессах была разработана автором в конце 60-х годов и обобщена в 1971 г. [1]. В 1977—1978 гг. релаксационная теория была представлена на симпозиуме Американского химического общества и симпозиуме ТАППИ по растворимым целлюлозам и получила поддержку ряда видных ученых, в частности З. А. Роговина и И. Сакурада, С. П. Папкина, Д. М. Флягэ. Исследования влияния жидких сред на температуру перехода ряда полимеров из стеклообразного в высокоэластическое состояние показали, что температура стеклования целлюлозы, составляющая для сухой целлюлозы на воздухе 220°C, под влиянием ряда жидких сред (воды, глицерина, уксусной кислоты) снижается весьма значительно, в частности в воде — ниже комнатной температуры и составляет от минус 20°C до минус 45°C [2,3]. Хотя в древесине имеются три полимерных компонента (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин), термомеханические исследования древесины показали, что у нее отсутствуют температурные переходы, характерные для выделенных компонентов [4]. Поэтому необработанную древесину нельзя относить к многофазным системам.

Выполненные нами исследования позволили проанализировать роль **высокоэластического состояния полимеров** в механохимических, физико-химических и химических процессах, сформулировать особенности протекания процессов при высокоэластическом состоянии полимеров [1-3].

Обязательным условием осуществления химических реакций с полимером, находящимся в конденсированном состоянии, также является его расстекловывание. Экспериментально было доказано, например, что сущность такой технологической операции, как активация за счет обработки уксусной кислотой целлюлозы перед ее ацетилированием, заключается в переводе целлюлозы из стеклообразного в высокоэластическое состояние благодаря пластифицирующему действию уксусной кислоты. Было показано, в частности, что одним из обязательных условий крашения текстильных материалов является перевод волокнообразующего полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние [1-3].

С направленным изменением релаксационного состояния полимерных компонентов древесины связано возникновение прочности бумажного листа. Собственно процесс получения бумаги основан на изменении релаксационного состояния: возникновение прочности бумажного листа при сушке обусловлено застекловыванием целлюлозы и других полимерных компонентов растительной ткани. Для лигнина, точнее, для продуктов его механо- или хемодеструкции, картина во многом аналогична. Релаксационное состояние не целлюлозных углеводов древесины — гемицеллюлоз — изменяется аналогично физическому состоянию целлюлозы. Однако большая гидрофильность гемицеллюлоз приводит к тому, что для их низкомолекулярных фракций в среде воды возможен переход не только в высокоэластическое (как у целлюлозы), но и в вязкотекучее состояние, причем особую роль играют процессы студнеобразования. Приведенный анализ влияния изменения релаксационного состояния целлюлозы на различные процессы в принципе справедлив для всех полимерных компонентов растительных волокон. Рассмотрение процесса бумагообразования с позиций изменения в этих условиях релаксационного состояния целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина полностью согласуется с устоявшимися представлениями о водородных связях как факторе, обуславливающим прочность межфибриллярных связей. Концепция о процессе застекловывания полимерных компонентов растительных волокон в процессе сушки бумаги как основе возникновения

прочности межфибриллярных связей объясняет, как образуются эти водородные связи. Термомеханические исследования древесины и ее компонентов позволили Горингу [4] прийти к выводу о важной роли стеклования лигнина в возникновении прочности бумажного листа.

Роль релаксационного состояния полимерных компонентов древесины при получении гофрокартона была проанализирована Э.Л. Акимом и А.С. Смолиным [5]. Показано, что в процессе гофрообразования на валах гофроагрегата все полимерные составляющие флютинга, в том числе лигнин, переходят из **стеклообразного состояния в высокоэластическое**, благодаря чему флютинг пластифицируется и образует гофры. Благодаря последующему обратному переходу в стеклообразное состояние при охлаждении гофры приобретают необходимую жесткость.

Особое место занимает вопрос о релаксационном состоянии арабиногалактана (АГ), основного вида гемицеллюлозы древесины лиственницы. АГ содержится в ней как природный комплекс «арабиногалактан-вода», находящийся в виде жидкости внутри капиллярно-пористой структуры (КПС). Исследование фазовых переходов в древесине лиственницы методом дифференциальной сканирующей калориметрии, проведенные нами совместно с С.З. Роговиной и Н.В. Виноградовым, показало, что в древесине лиственницы при охлаждении наблюдаются два пика температурных переходов, растянутых во времени: первый пик начинается при температуре  $-3,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  и заканчивается при температуре  $-15,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; второй пик начинается при  $-34,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  и заканчивается при  $-79,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

При направленном изменении релаксационного состояния полимерных компонентов древесины при получении остеклованных древесных брикетов и их карбонизации [6] на первой стадии с 50 % влажности до 1-2% - происходит **застекловывание** всех полимерных компонентов древесины; в результате их разрушение происходит по **хрупкому** механизму, при существенно меньших энергетических затратах. Последующее паровое увлажнение до средней влажности 3-4% в кольцевой аэродинамической сушилке приводит к тому, что система приобретает способность к **экструдированию** за счет расстекловывания полимеров, находящихся в поверхностных слоях материала. Кроме того, арабиногалактан в поверхностных слоях переходит в жидкое состояние как комплекс «арабиногалактан-вода» и служит своеобразной «жидкой смазкой» при экструзии, приводя к снижению расхода энергии. Под

действием высокой температуры и сдвиговых напряжений в экструдере лигнин переходит в вынужденное вязкотекучее состояние. При выходе из экструдера вследствие охлаждения и удаления пластификатора – воды все полимерные компоненты застекловываются, образуя структуру остеклованного брикета, обладающего, в частности, и значительной водостойкостью. Однако, в результате резкого охлаждения в брикете остаются «замороженные» напряжения, на релаксацию которых уходит примерно сутки – за это время завершается процесс «созревания». Осуществление этого процесса приводит к повышению выхода угля при карбонизации такого брикета. При карбонизации в брикете «размораживаются» замороженные деформации, реализуется криптогетерогенность, благодаря чему сам процесс карбонизации протекает в условиях раскрытой капиллярно-пористой структуры, которая фиксируется и в карбонизованном материале.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аким Э.Л. Исследование процесса синтеза волокнообразующих ацетатов целлюлозы. Дисс. д.т.н. – 1971 г. Ленинград, Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности им. С.М. Кирова
2. Аким Э.Л. Синтетические полимеры в бумажной промышленности. М.: Лесная промышленность, 1985 г. - 248 с.
3. Аким Э.Л., Взаимодействие целлюлозы и других полисахаридов с водными системами. – В кн.: Научные основы химической технологии углеводов. – М.: ЛКИ, 2008. – 528 с.
4. Горинг Д. А. И. Полимерные свойства лигнина и его производных // В кн.: Лигнины /Под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвига. М.: Лесная промышленность, 1975. 629 с.
5. Э.Л. Аким, А.С. Смолин. Роль релаксационного состояния полимерных компонентов древесины при получении композиционных материалов упаковочного назначения (гофрокартона). Химические волокна №4, 2018. с. 81-88.
6. Пекарец А.А. Пат. РФ 2628602. Устройство для получения древесного угля.

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ В БИОТЕХНОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ**

*В.П. Варламов<sup>1</sup>, А.И. Албулов<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>ФГУ Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, Институт биоинженерии, Москва, Россия, varlatov@biengi.ac.ru*

*<sup>2</sup>ООО «БИОПРОГРЕСС», Московская область, пос. Биокомбината*

Практическое использование природных полисахаридов, а также их разнообразных модификаций неуклонно растёт. Исследования роли углеводсодержащих биополимеров являются одной из «горячих точек» современной биотехнологии. Особо следует отметить такой природный полисахарид как хитин и его дезацетилированное производное – хитозан. За последние годы исследования этих полисахаридов стали отдельной отраслью науки, называемой «хитинологией» [1]. Характерной особенностью хитина и хитозана является практически неограниченные возможности направленной химической и ферментативной модификации, что позволяет получать структуры любого молекулярного веса – от 1 000 000 Да вплоть до мономерных производных (путем химического, физического или ферментативного гидролиза). Наличие у хитозана свободной аминогруппы открывает широкие возможности его химической модификации с получением производных с самыми разнообразными группами. И, наконец, путем определенных физико-химических воздействий существует возможность получения стабильных наночастиц (10–100 нм) с дзэта-потенциалом от +40 до –40 мВ. Особо следует подчеркнуть выраженную способность хитозана образовывать комплексы с другими полисахаридами, белками, нуклеиновыми кислотами, меланинами. Это позволяет создавать полиэлектролитные композиты для адресной доставки лекарств, для переноса генетической информации, для удаления аллергенов из молочной сыворотки, для получения БАДов с экстрактами лекарственных растений. Следует также отметить использование хитозана в качестве радиопротектора, для очистки сточных вод, для удаления радионуклидов, для получения антикоагулянтов и создания эффективных раневых покрытий и медицинских имплантов [2-11].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хитозан. Под. ред. К.Г. Скрябина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. М.: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. 593 с. Монография.
2. Варламов В.П., Лопатин С.А., Алиева Л.Р., Буткевич Т.В., Гавриленко Н.В., Курченко В.П., Харитонов В.Д., Ботина С.Г. Механизмы комплексообразования белков молочной сыворотки с хитозаном // Молочная промышленность. 2014. № 1. С. 60–64.
3. Васильева Т.М., Лопатин С.А., Варламов В.П. Получение низкомолекулярных форм хитина и хитозана в электронно-пучковой плазме// Химия высоких энергий, 2016, т.50, №2, стр. 155-159
4. Васильева Т.М., Васильев М.Н., Лопатин С.А., Варламов В.П. Способ получения низкомолекулярного водорастворимого хитина в электронно-пучковой плазме, Патент РФ на изобретение № 2 595 162 . Опубликовано: 20.06.2016. Бюлл. № 23.
5. Ильина А.В., Варламов В.П. Нейтрализация активных форм кислорода хитозаном и его производными *in vitro/vivo* // Прикладная биохимия и микробиология. 2016. Т. 52. № 1. С.5-20 (обзор).
6. Ильина А.В., Варламов В.П. Противоопухолевая активность гетерохитоолигосахаридов в опытах *in vitro* // Прикладная биохимия и микробиология. 2015. Т. 51. № 1. С. 5–14 (обзор).
7. Рахметова А.А., Богословская О.А., Ольховская И.П., Жигач А.Н., Ильина А.В., Варламов В.П., Глуценко Н.Н. Совместное действие наночастиц органической и неорганической природы на примере наночастиц хитозана и меди в составе мази на процесс ранозаживления и бактериальные клетки // Российские нанотехнологии. 2015. Т.10. № 1-2, С. 119-123.
8. Шагдарова Б.Ц., Лопатин С.А., Коновалова М.В., Ильина А.В., Албулов А.И., Варламов В.П. Способ получения низкомолекулярного хитозана и олигомеров хитозана. Патент РФ на изобретение № 2627870. Опубликовано: 14.08.2017. Бюлл. № 23.
9. Zubareva A., Ilyina A., Prokhorov A., Kurek D., Efremov M., Varlamov V., Senel S., Ignatyev P., Svirshchevskaya E. Characterization of protein and peptide binding to nanogels formed by differently charged chitosan derivatives // *Molecules*. 2013. V. 18. P. 7848–7864.
10. Zubareva A.A., Shcherbinina T.S., Varlamov V.P., Svirshchevskaya E.V. Biodistribution of doxorubicine-loaded succinoyl chitosan nanoparticles in mice injected via intravenous or intranasal routes // *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its Derivatives*. 2014. V. XIX. P. 145–154. DOI: 10.15259/PCACD.19.18
11. Zubareva A.A., Shcherbinina T.S., Varlamov V.P., Svirshchevskaya E.V. Intracellular sorting of differently charged chitosan derivatives and chitosan-based nanoparticles// *Nanoscale*, 2015, v.7, p.7942-7962. DOI: 10.1039/c5nr00327. IF=6.23

## **АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ SHIMADZU ДЛЯ АНАЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*А.С. Жильцов, А.В. Кинд, И.Л. Гринштейн*

*Группа компаний АНАЛИТ, 199106, Санкт-Петербург, В.О., 26 линия д.15, кор.2, лит. А, офис 9.06*

Shimadzu Corporation together with Analit Company offer wide range of products for investigation, quality control and ecological monitoring of plant polymers and products of their processing. Full scale of services, including licensed theoretical and practical training on base of own accredited laboratory, methods and applications development can be provided by Analit in addition to turnkey laboratory equipment.

Растительные полимеры находят все большее применение в различных областях жизнедеятельности человека. Развитие фундаментальных исследований в области природных полимеров должно обеспечивать создание современных и экологически безопасных производств для комплексной переработки древесины в Российской Федерации. Для эффективного развития новых направлений необходимо всесторонне изучать структуру, свойства и поведение природных полимеров, а действующие производства должны контролировать не только эксплуатационные свойства выпускаемой продукции, но и проводить постоянный экологический мониторинг вредных выбросов и сточных вод, образуемых в процессе производства. Для проведения такого разностороннего анализа требуется современная и хорошо оснащенная лаборатория, включающая спектральное, хроматографическое, масс-спектрометрическое и испытательное оборудование.

Группа компаний АНАЛИТ вместе со своим стратегическим партнером, компанией Shimadzu (Япония), предлагает весь спектр оборудования для исследований и мониторинга в сочетании с комплектами аттестованных методик выполнения измерений, лицензированным обучением и методической поддержкой на базе собственной аккредитованной лаборатории. Это позволяет нам обеспечивать комплексное оснащение исследовательских и производственных лабораторий любого уровня.

Компания Shimadzu является одним из крупнейших мировых производителей аналитического и испытательного оборудования и выпускает практически всю линейку современного оборудования для изучения химических, физико-химических и механических свойств, а



компания АНАЛИТ дополняет всем необходимым для реализации исследований на всех стадиях (оборудование для пробоотбора и пробоподготовки, вспомогательное оборудование, мебель и реактивы):

- спектральное оборудование для определения молекулярного состава и свойств: УФ-ВИД спектрофотометры, ИК-Фурье спектрометры и микроскопы, спектрофлуориметры, Раман-люминесцентные спектрометры и микроскопы. Использование техники ИК- или КР-микроскопии позволяет оценивать качество производимой продукции на предмет состава и однородности распределения компонентов в образцах (например, в бумаге), а также изучать природу и состав возможных микровключений;

- хроматографическое и масс-спектрометрическое оборудование для определения молекулярного состава и свойств, а также идентификации микроорганизмов: газовые и жидкостные хроматографы, газовые и жидкостные хроматомасс-спектрометры, MALDI масс-спектрометры, а также все необходимое вспомогательное оборудование. Сочетание техники пиролиза с возможностями газовых хроматографов и хроматомасс-спектрометров позволяет с высокой чувствительностью и селективностью исследовать продукты переработки биополимеров, а также изучать природу отложений, образующихся в процессе переработки.

- оборудование для определения элементного состава в широчайшем диапазоне концентраций: рентгенофлуоресцентные спектрометры, атомно-абсорбционные спектрофотометры, ICP-спектрометры и ICP-MS спектрометры, и все вспомогательное оборудование, необходимое для подготовки проб и реагентов (включая собственные разработки - мобильное «Чистое Рабочее Место», системы очистки кислот и др.), позволяющее существенно улучшить воспроизводимость и правильность результатов анализа.

- оборудование для исследования физико-механических, термических и термомеханических свойств: универсальные испытательные машины, твердомеры и микротвердомеры, вискозиметры, оборудование для термоанализа (ТГА/ДТА, ДСК, ТМА), климатические камеры.

- оборудование для определения интегральных показателей, исследования поверхности, фазового состава, размеров частиц: ТОСН-анализаторы (для экспрессного определения содержания различных форм углерода и азота в жидких и твердых пробах), рентгеновские дифрактометры, атомно-силовые микроскопы и электронно-зондовые микроанализаторы, лазерные анализаторы размеров частиц.

Все предлагаемое оборудование внесено в Государственный Реестр средств измерений, имеет сертификаты и методики поверки, а также программное обеспечение и руководства на русском языке.

## ТОПОЛОГИЯ ЛИГНИНОВ. НОВЫЕ АСПЕКТЫ

*А.П. Карманов*

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

The work is dedicated to the consideration of the contemporary state of studies in the region of the structural organization of natural lignins as polymers. The experimental data and theoretical concepts about the topology of macromolecules of lignins are examined. Based on the example of lignin from the stems of the saw-wort of sovereign it is shown that this lignin in the combination of physical chemistry properties noticeably differs from the classical linear polymers, and also from the lignins of different botanical origin. The obtained results attest to the fact that the behavior of the macromolecules of the investigated native lignin answers the high-molecular compounds, called super-branched polymers, not previously established for lignins.

Лигнины являются наиболее распространенными, за исключением полисахаридов, природными полимерами и представляют собой ценное возобновляемое органическое сырье для химической промышленности. Одним из главных факторов, определяющих химическую структуру и топологию макромолекул этих полимеров, является их филогенетическая предыстория как объектов биологической природы. Установлено, что топологическая структура макромолекул лигнинов из растений разных видов может кардинально различаться. В частности, было показано, что лигнины сосны, пихты, лиственницы, ели [1] относятся к классу хаотически разветвленных полимеров; лигнины березы и яблони [2] представляют собой регулярно разветвленные звездообразные полимеры, а лигнины вторичной ксилемы пшеницы, ржи, ячменя и овса отнесены к линейным полимерам [3]. Вместе с тем, некоторые исследователи [4] вслед за авторами 60-х годов продолжают утверждать, что природные лигнины вне зависимости от их ботанического происхождения имеют пространственно-сшитую структуру. Таким образом, вопрос о топологии макромолекул лигнинов остается дискуссионным, а проблема топотаксономической классификации – нерешенной, в связи с чем требуется проведение новых исследований с помощью различных, в том числе классических, опирающихся на современные теории полимеров, методов исследования. Большой интерес представляет также задача выявления лигнинных биополимеров с новыми свойствами и необычной

структурой макромолекул. Такая возможность принципиально существует, что обусловлено уникальностью механизмов биосинтеза лигнина.

В подтверждении этой гипотезы можно привести данные об исследовании лигнина, выделенного из многолетнего травянистого растения вида серпуха венценосная *Serratula coronata* L (ЛСВ). На основании экспериментальной оценки транспортных характеристик и характеристической вязкости были вычислены гидродинамические радиусы макромолекул, скейлинговые и фрактальные показатели, отражающие закономерности поведения этого полимера при изменении молекулярной массы фракций. Сравнительный анализ гидродинамического поведения различных полимеров, в том числе сверхразветвленных поликарбосиланов (ПКС) [5] (рис. 1), свидетельствует о том, что лигнин серпухи венценосной по комплексу физико-химических свойств существенно отличается от линейных и звездообразных лигнинов GSH- и GS-типа и соответствует высокомолекулярным соединениям, называемым сверхразветвленными полимерами. В физикохимии высокомолекулярных соединений они рассматриваются как новый класс полимеров сложной архитектуры.

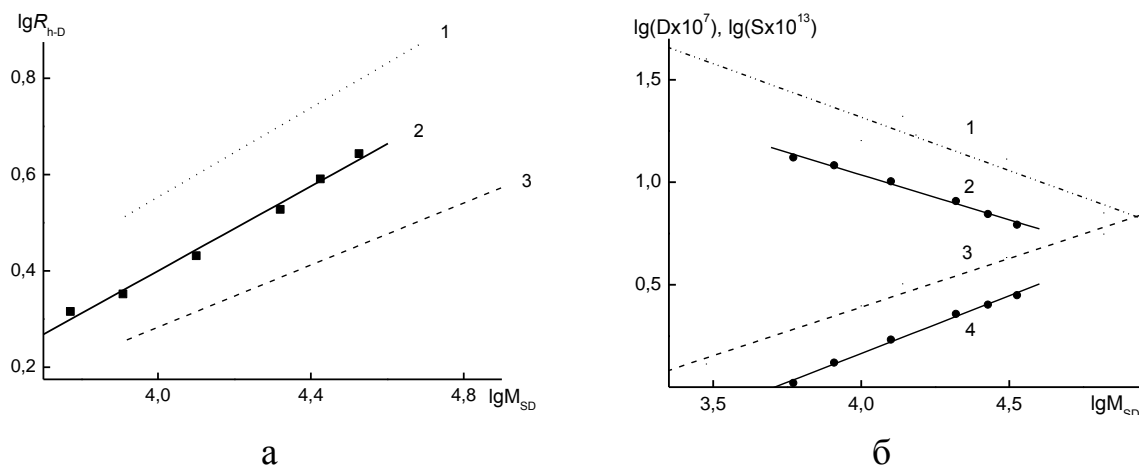


Рис. 1. а – зависимости  $R_{h-D}$  от ММ для ЛСВ (2) и ПКС-11 (1) и ПКС-3 (3);  
 б – зависимость коэффициентов поступательной диффузии  $D$  и скоростной седиментации  $S$  от  $M_{SD}$  для образцов ПКС-3 (1, 3) и ЛСВ (2, 4)

Другим примером достаточно неожиданных результатов могут служить экспериментальные данные о структуре лигнина, выделенного из стеблей бамбука *Bambusa sp.* (ЛСВ), который относится к растениям семейства злаковых. Ранее полученные результаты свидетельствовали о том, что макромолекулы лигнинов семейства злаковых однозначно

относятся к классу линейных полимеров. Поэтому предположение о том, что и лигнин бамбука также демонстрирует свойства, типичные для линейных полимеров, не выглядело беспочвенным. Однако анализ гидродинамических, скейлинговых и конформационных свойств указал на то, что бамбуковый лигнин относится к универсальному классу хаотически разветвленных высокомолекулярных соединений. Об этом свидетельствовали результаты определения коэффициентов Марка-Куна-Хаувинка, гидродинамического инварианта Цветкова-Кленина, фрактальные размерности и т.д. Этот результат подтверждается также количественными расчетами числа разветвлений и плотности разветвленности (рис. 2) согласно модели Когана-Гандельсмана-Будтова. Ключевым параметром этой модели является параметр  $\xi$ , количественно характеризующий закономерность изменения длины ветвей в зависимости от ее порядкового номера:

$$g_n = \xi - 1/\xi + (\xi - 1)^2 / [\xi^2 (\xi^n - 1)]^{-1} \{n + 1 \sum_{j=1}^n 1/(\xi^j - 1)\}.$$

Процедура определения параметров разветвленности ЛСБ состояла из ряда стадий: экспериментальное установление зависимости  $g$ -фактора фракций ЛСБ от их молекулярной массы и определение его асимптотически минимального значения, построение графика зависимости  $g_n = f(\xi)$  по уравнению Когана-Гандельсмана-Будтова и оценка численного значения параметра  $\xi$  для ЛСБ, построение зависимости  $g$  от числа ветвей  $n$  при теоретически установленном значении параметра  $\xi$  и определение числа ветвей  $n$  по экспериментальным значениям  $g$ -фактора для каждой фракции.

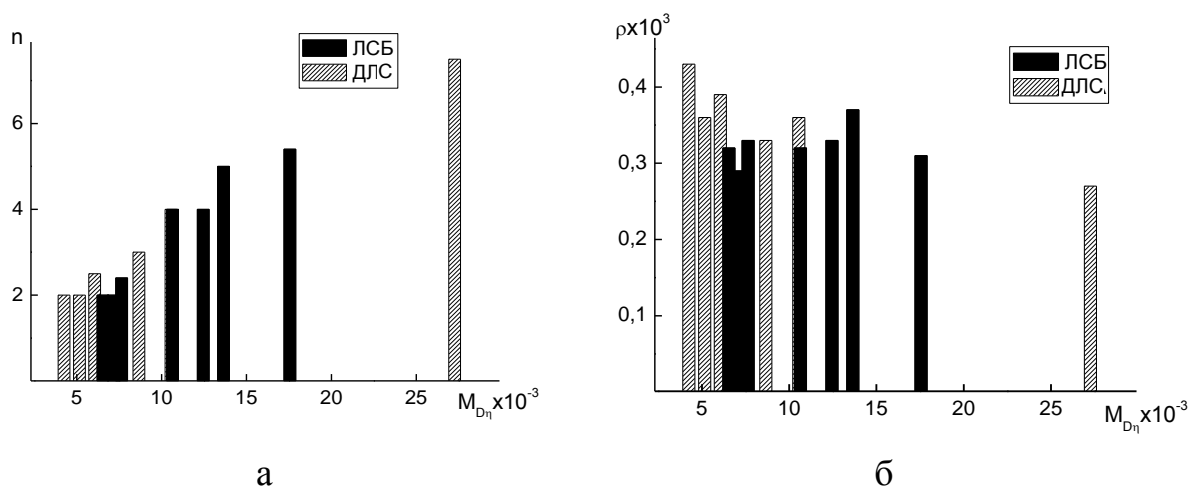


Рис. 2. Число ветвей  $n$  во фракциях лигнина бамбука ЛСБ и диоксанлигнина сосны ДЛС (а) и плотность разветвленности макромолекул для фракций ЛСБ и ДЛС (б)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что лигнин бамбука, с точки зрения топологической структуры, весьма близок к лигнинам голосеменных растений.

Таким образом, ранее предложенная концепция о топологической структуре природных лигнинов, в основе которой лежит идея о поливариантности топологии макромолекул, определяемой таксономической принадлежностью растений, пополняется новыми экспериментальными данными, которые могут быть использованы для дальнейшего развития топотаксономической классификации природных лигнинов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24129 мк.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Afanasjev N.I., Fesenko A.V., Vishnyakova A.P., Chainikov A.N. Macromolecular Properties and topological structure of spruce dioxanlignin // Polymer science. 2008. V. 50. № 2. pp. 190-197.
2. Belyy V.A., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Nekrasova P.S., Kaneva M.V., Lobov A.N., Spirikhin L.V. Comparative study of chemical and topological structure of macromolecules of lignins of birch (*Betula verrucosa*) and apple (*Malus domestica*) wood // Intern. J. of Biological Macromolecules. 2019. V. 128. pp. 40-48.
3. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Mironov M.V., Belyi V.A., Belyaev V.Y., Monakov Y.B. Straw lignins: Hydrodynamic and conformational properties of the macromolecules // Russian Journal of Applied Chemistry, 2008. V. 81. № 11. pp. 2033-2039.
4. Guo H., Zhang B., Qi Z., Li C., Ji J., Dai T., Zhang T. Valorization of lignin to simple phenolic compounds over tungsten carbide: Impact of lignin structure // ChemSusChem. 2017. V. 10. № 3. pp. 523-532.
5. Amirova A.I., Belyaeva E.V., Tarabukina E.B., Sheremet'eva N.A., Muzafarov A.M., Filippov A.P. Effect of fluorinated substituents on hydrodynamic and conformational properties of hyperbranched polycarbosilane in solutions // Polymer Science Series C. 2010. V. 52. № 1. pp. 70-78.

## **РОЛЬ ЦЕЛЛЮЛАЗ В БИОСИНТЕЗЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И РЕМОДЕЛИРОВАНИИ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ**

*Е.В. Новожилов, Д.Г. Чухчин, К.С. Болотова, И.Г. Синельников,  
А.В. Сухорукова  
Северный (Арктический) федеральный университет имени  
М.В. Ломоносова*

The physiological role of cellulases in plants was defined. In the secondary phloem cellulases participate in the remodeling of cell walls. In the secondary xylem cellulases are involved in the formation of pit structure in the walls of xylary fibers, thus providing for transport of the substrate for the biosynthesis of S<sub>2</sub> layer of the secondary wall.

Целлюлоза синтезируется крупными мембранными комплексами целлюлозосинтаз, которые формируют микрофибриллу, состоящую из десятков макромолекул целлюлозы и являющуюся главным структурным элементом клеточных стенок высших растений [1]. Биосинтез целлюлозы является строго регулируемым процессом, с помощью которого деревья необратимо аккумулируют углерод в своих первичных и вторичных клеточных стенках. Биосинтез целлюлозы очень тонкой первичной стенки происходит при делении растительных клеток [1]. Доля целлюлозы в первичной стенке низкая (15-20 %), целлюлозные микрофибриллы заключены в аморфный матрикс, состоящий из пектинов, гемицеллюлоз и белков. Некоторые клетки и анатомические элементы растений имеют только первичную стенку: флоэмные сердцевинные лучи, ситовидные трубки проводящей флоэмы, клетки между флоэмой и ксилемой [1]. Часть клеток и элементов вторичной флоэмы имеет многослойные толстые стенки, в том числе паренхимные клетки, аксиальная паренхима, перегородчатые волокна. Морфогенез структурных элементов вторичной ксилемы (древесины) связан с биосинтезом массивной вторичной клеточной стенки, состоящей из трех слоев, различающихся по массе, составу и структурной организации целлюлозных микрофибрилл [1, 2]. Процессы биосинтеза целлюлозы растениями интенсивно изучаются, однако не все особенности образования этого ключевого полисахарида установлены [1]. В частности, установлено участие ферментов целлюлазного комплекса (целлюлаз) в биосинтезе целлюлозы, однако, как

это происходит, остается предметом дебатов [1-4]. Остаются вопросы об истинном субстрате целлюлаз *in vivo*, способе их действия или о том, в какой степени они могут воздействовать на целлюлозу. В целом физиологическая роль целлюлаз в биохимических процессах в растениях нуждается в уточнении.

Целлюлазный комплекс в полном составе может присутствовать в бактериях и грибах. Он включает следующий набор ферментов: одну эндоцеллюлазу (эндо-1,4- $\beta$ -глюканазу, КФ 3.2.1.4) и две экзоцеллюлазы: экзо-1,4- $\beta$ -D-глюкозидазу (глюкан-1,4- $\beta$ -глюкозидазу или 1,4- $\beta$ -D-глюкан глюкогидролазу или сокращенно глюкогидролазу, КФ 3.2.1.74) и экзо-целлобиогидролазу (целлобиогидролазу, КФ 3.2.1.91), а также в качестве вспомогательного компонента комплекса целлобиазу (1,4- $\beta$ -целлобиозидазу или целлобиазу, КФ 3.2.1.21) [4]. Конкретной реакцией является гидролиз 1,4- $\beta$ -D-гликозидных связей в целлюлозе. Конечным продуктом ферментативного гидролиза целлюлозы является глюкоза, в качестве промежуточных продуктов образуются олигосахариды и целлобиоза. Действие ферментов комплекса является синергетическим, все вместе они могут производить гораздо больше глюкозы, чем каждый по отдельности.

Целлюлазный комплекс растений содержит неполный набор целлюлаз. По данным литературы [4-6], в его составе присутствуют эндо-1,4- $\beta$ -глюканазы (ЭГ), целлобиазы и глюкогидролазы, но отсутствуют целлобиогидролазы [5]. Эндо-1,4- $\beta$ -глюканазы (ЭГ) являются ферментами, способными разрушать целлюлозу, случайным образом расщепляя внутренние связи в участках микрофибрилл. Эти ферменты могут гидролизовать аморфную целлюлозу до глюкоолигосахаридов, но не могут гидролизовать кристаллическую целлюлозу, ксилогликан, ксилан, (1 $\rightarrow$ 3) (1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-глюкан и другие полисахариды и олигосахариды. Присутствие ЭГ показано в тех тканях растений, в которых имеет место образование целлюлозы: дифференцирующей ксилеме, флоэме, пробке, молодом и зрелом листе, листовой вене, черешке, корне и верхушке стебля [4]. У высших растений ЭГ играют ключевую роль в процессе биосинтеза целлюлозы [3-5]. Сверхэкспрессия ЭГ привела к ускорению роста растений и увеличению выхода биомассы [4]. Подавление экспрессии ЭГ вызывало снижение содержания целлюлозы, уменьшение роста листьев, дефекты клеточной стенки [4]. Толщина вторичных стенок волокон и сосудов уменьшилась на 52% и 45% соответственно из-за уменьшения массы слоя S<sub>2</sub>. Было выдвинуто несколько гипотез, объясняющих участие растительных ЭГ в биосинтезе целлюлозы. Предполагалось, что может

идти расщепление целлюлозных микрофибрилл для прекращения синтеза целлюлозной цепи, высвобождение синтаз из растущих микрофибрилл, удаление некристаллических глюкановых цепей или снятие напряжения растяжения, предположительно вызванного сборкой длинноцепочечных молекул [3-5]. Однако, доказательства всех этих предположений отсутствуют.

Глюкогидролазы (КФ 3.2.1.74) и целлобиазы (КФ 3.2.1.21) по принципу действия относятся к  $\beta$ -D-глюкозидазам и катализируют гидролиз гликозидных связей в невосстанавливающих концах цепей в  $\beta$ -D-глюкозидах и олигосахаридах с высвобождением глюкозы. Оба фермента могут гидролизировать целлобиозу и олигосахариды, а также синтетический субстрат 4-нитрофенил-D-глюкозид. Принципиальное отличие между ними состоит в том, что глюкогидролаза способна гидролизировать кристаллическую часть целлюлозы [6].

Используя метод электронной сканирующей микроскопии, мы нашли во вторичной флоэме и вторичной ксилеме на внутренних поверхностях стенок клеток внеклеточные везикулы - частицы сферической формы диаметром около 100 нм, которые называются экзосомами. Экзосомы имеют защитный фосфолипидный слой и содержат биологически активные молекулы [7]. Это важные игроки, которые активно участвуют в процессах экзоцитоза в растениях. Было показано [4], что внеклеточные везикулы (микросомы), выделенные из листьев тополя, в качестве одного из компонентов содержали ЭГ [4]. Мы предполагаем, что аналогичные ЭГ в стволах и ветвях также хранятся и транспортируются в экзосомах. Экзосомы, которые содержат целлюлазы, выделяются растениями в течение всего активного периода роста, в отличие от внеклеточных везикул, которые участвуют в борьбе с патогенами и активно высвобождаются растениями только в экстремальных условиях.

Экзосомы большими группами были локализованы на внутренних поверхностях стенок клеток и анатомических элементов вторичной флоэмы. Считается [3-5], что модификация целлюлозы в растениях контролируется ЭГ клеточной стенки, такими как KORRIGAN1. Эрозия на внутренних поверхностях стенок происходила в местах локализации экзосом. Во флоэме ЭГ разрушали аморфные участки микрофибрилл самого внутреннего слоя клеточных стенок и септ в аксиальной паренхиме и флоэмных волокнах. Ферментативная деструкция необходима для формирования проводящей структуры ситовидных элементов, для повышения эластичности клеточных стенок при расширении и удлинении



клеток флоэмы. Наличие глюкогидролазы в экстрактах, выделенных из вторичной флоэмы *Betula pubescens*, было доказано в наших экспериментах. В качестве субстрата использовали микрокристаллическую целлюлозу (avicel), продуктом гидролиза являлась глюкоза. Активность глюкогидролазы составляла для экстракта из непроводящей флоэмы 3,27 ед./мг общего белка, для экстракта из проводящей флоэмы 2,31 ед./мг общего белка.

Экзосомы вторичной ксилемы найдены в местах формирования пор в слое  $S_1$  вторичной стенки волокон. Наличие активности ЭГ в экстрактах, выделенных из вторичной ксилемы ели *Picea abies*, было показано при использовании карбоксиметилцеллюлозы в качестве субстрата. Участие ЭГ в биосинтезе вторичной стенки заключается в следующем. ЭГ производят локальное разрушение микрофибрилл слоя  $S_1$  с образованием полостей пор в клеточных стенках ксилемных волокон. Мембраны пор, образованные первичными стенками, устойчивы к действию ЭГ, так как защищены ксилоглюканом. Биосинтез слоя  $S_1$  и слоя  $S_2$  с участием синтаз разделен интервалом времени, необходимым для формирования пор в слое  $S_1$ . Сахароза для биосинтеза слоя  $S_2$  поступает из ситовидных трубок флоэмы по сердцевинным лучам и проникает в волокна через поры.

### **Заключение**

Получены новые данные об участии целлюлаз в биосинтезе целлюлозы, модификации и реорганизации клеточных стенок анатомических элементов растений. Предложен механизм образования пор в волокнах ксилемы с участием ЭГ. Через поры происходит поступление субстрата для биосинтеза самого массивного слоя  $S_2$  вторичной стенки волокон.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00855 «Надмолекулярная организация целлюлозных микрофибрилл растительного и бактериального происхождения» с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.*

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Evert R. Esau's Plant anatomy: meristems, cells, and tissues of the plant body: their structure, function, and development. 2006. - 3rd ed. Wiley-Interscience. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.

2. Фенгел Д., Вегенгер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). Пер. с англ. – М.: Лесная пром-ность, 1988. – 312 с.
3. Cosgrove D. Plant cell wall extensibility: connecting plant cell growth with cell wall structure, mechanics, and the action of wall-modifying enzymes [Text] / Cosgrove D. // J. Exp. Bot. – 2016. V. 67, N 2. – P. 463-476.
4. Yu L. PtrCel9A6, an endo-1,4- $\beta$ -glucanase, is required for cell wall formation during xylem differentiation in Populus [Text] / L. Yu [et al.] // Molecular Plant. – 2013. V. 6. – P. 1904–1917.
5. Minic Z. Plant glycoside hydrolases involved in cell wall polysaccharide degradation [Text] / Z. Minic [et al.] // Plant Physiol. Biochemistry. – 2006. V 44, N 7–9). – P. 435–449.
6. Hrmova M. Substrate Binding and Catalytic Mechanism of a Barley b-DGlucosidase/(1,4)-b-D-Glucan Exohydrolase [Text] / M. Hrmova [et al.] // The journal of biological chemistry. – 1998. V. 273. – P. 11134–11143.
7. Rutter B.D. Extracellular vesicles isolated from the leaf apoplast carry stress-response proteins [Text] / B.D. Rutter [et al.] // Plant Physiology. – 2017. V. 173. – P. 728–741.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ГУМИНОВЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА СВЕРХВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

*И.В. Перминова<sup>1</sup>, А.Я. Жеребкер<sup>1,2</sup>, А.И. Константинов<sup>1</sup>, Е.А. Ширшин<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет*

<sup>2</sup>*Сколковский институт науки и технологий*

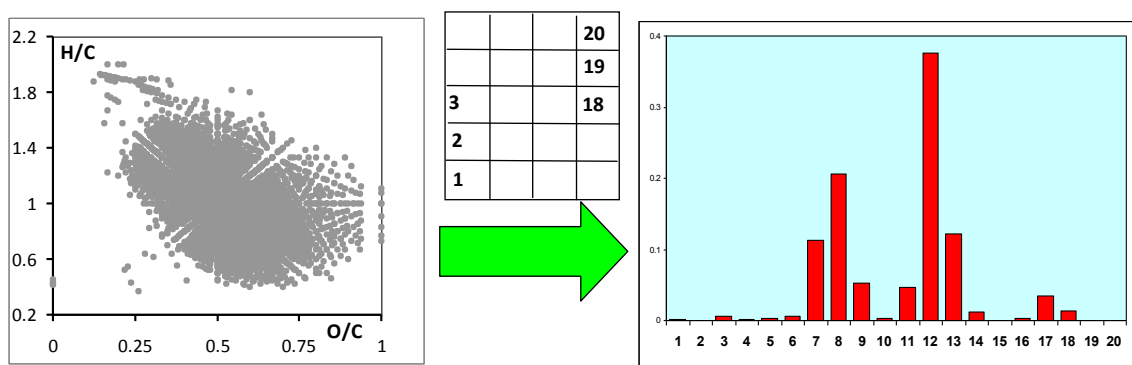
<sup>3</sup>*МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет*

The natural humic systems of non-living organic matter occur throughout the entire Earth's environment. The complexity of molecular space of humic systems has been revealed due to advances in high resolution Fourier Transform Mass Spectrometry, which resolved in their composition millions of carbon atoms with distinct chemical environments. As a result, even simple enumeration of molecular constituents of humic systems is beyond any computational capacity: an efficient data reduction is needed. Here, we present a simple tool to quantify and map the chemical space of humic systems using cell-based partitioning approach. We have achieved this by binning the compositional space defined by a Van Krevelen diagram into cells, where the occupation density of each cell serves as a molecular descriptor. A set of these descriptors provides a unique identification for the sample. We

demonstrate here applicability of this approach to classification of humic systems and to deriving QSAR for optic properties.

Природные гуминовые системы встречаются повсеместно в окружающей среде в составе органического вещества почв, вод и горючих ископаемых (торф, уголь, сланцы). Они представляют собой полимолекулярные системы неживого органического вещества, организованные в супрамолекулярные ансамбли в результате спонтанной ассоциации продуктов окислительного разложения биомакромолекул различной химической природы и компонентов косной среды. В силу стохастического характера синтеза уникальным свойством гуминовых систем является высокое химическое разнообразие, за счет которого обеспечивается их устойчивость к биоразложению. Значительный прогресс в понимании сложности строения гуминовых веществ был достигнут благодаря появлению масс спектрометрии сверхвысокого разрешения, в частности, масс спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (МСИЦР ПФ). В результате было установлено, что в составе гуминовых систем определяется до миллиона атомов углерода с различным химическим окружением. Тем самым любая попытка прямой инвентаризации и идентификации индивидуальных компонентов гуминовых систем представляет собой практически не разрешимую задачу и требует разработки эффективных способов свертки данных.

В нашей работе в качестве такого способа предлагается использовать разбиение диаграммы Ван Кревелена, которую получают путем построения двумерной диаграммы зависимости Н/С и О/С, на ячейки и последующего расчета плотности их заселенности индивидуальными молекулярными стехиометриями, найденными по данным МСИЦР ПФ. Принцип такой обработки показан на рисунке.



Генерация молекулярных дескрипторов из диаграммы Ван Кревелена, построенной по данным МСИЦР ПФ для гуминовых систем.

Рассчитанные плотности заселенности ячеек представляют собой набор численных дескрипторов, который можно использовать для классификационного анализа гуминовых систем, а так же для прогноза их свойств. Мы показали перспективность данного подхода на примере классификации гуминовых веществ по источнику происхождения и по молекулярно-массовому составу. Кроме того, были получены убедительные результаты по прогнозу оптических свойств (коэффициента асимметрии флуоресценции, угла наклона красного участка спектра поглощения гуминовых веществ) на основе предложенных дескрипторов. Полученные взаимосвязи структура-свойство для оптических свойств были подтверждены данными спектроскопии ЯМР. Тем самым в работе предложен эффективный способ свертки данных масс-спектрометрии сверхвысокого разрешения, который может быть использован для решения задач классификационного анализа и прогноза свойств гуминовых систем.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-29-25065) и ИЮПАК (IUPAC) (проект 2016-015-2-600).*

## **БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

*С.З. Роговина, Э.Л. Аким, А.А. Берлин  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991,  
ул. Косыгина 4, Россия, s.rogovina@mail.ru*

The creation of the biodegradable polymer composites degraded under action of the environment on the harmless products is connected both with the necessity to utilize the polymer waste and with replace of synthetic polymers obtaining from oil. In this connection compositions of polylactide (PLA) produced from the natural raw with some polysaccharides are very promising. The compositions of PLA with starch, microcrystalline cellulose (MCC) and chitosan as well as with arabinogalactan were obtained under conditions of shear deformation in solid state in the Brabender mixer. The mechanical properties of composites, as well as the process of biodegradation were investigated. The appearance of holes and cracks on the samples surface after exposure in soil by SEM method was revealed that confirms the proceeding of biodestruction.

Разработка биоразлагаемых композитов на основе полимеров, получаемых из природного сырья, которые могли бы распадаться под действием окружающей среды на безвредные вещества, является одним из приоритетных направлений создания нового поколения полимерных материалов [1].

Обычно биоразлагаемые полимеры подразделяются на два класса: природные полимеры, например белки, полисахариды и синтетические биополимеры (полилактид, полигидрооксиалконоаты), получаемые из мономеров природного происхождения соответственно химическим или микробиологическим путем. В то же время эти полимеры в настоящее время достаточно дороги, что снижает их конкурентоспособность по сравнению с синтетическими полимерами. Кроме того, их собственная биоразлагаемость недостаточно высока, однако путем создания композиций с полисахаридами может быть существенно повышена; при этом стоимость материалов на их основе будет значительно ниже, чем изделий из индивидуальных полимеров.

В настоящее время одним из наиболее перспективных пластиков, синтезируемых из природного сырья, является полилактид – алифатический полиэфир, получаемый полимеризацией молочной кислоты, образующейся при ферментативном брожении продуктов природного происхождения (кукурузы, картофеля, свеклы и др.) [2, 3].

Среди полимеров природного происхождения при создании композиций на основе полилактида особый интерес представляют постоянно воспроизводимые природные полисахариды, такие как целлюлоза, крахмал, хитин, а также дезацетилированное производное хитина – хитозан.

Сложность создания материалов на основе полисахаридов связана с их неспособностью переходить при нагревании в вязкотекучее состояние, в котором обычно перерабатываются синтетические полимеры. Поэтому эффективным способом получения смесей на их основе является разработанный в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН метод твердофазного смешения полимеров в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций, позволяющий получать композиции с более высокой степенью однородности распределения компонентов, чем при традиционных способах смешения [4].

В этих условиях в смесителе Брабендера, в котором реализуется вышеуказанный метод воздействия на материал, экологически чистым методом в отсутствие растворителей были получены смеси полилактида с микрокристаллической целлюлозой, крахмалом, и хитозаном.

Введение полисахаридов способствует повышению жесткости полилактида, поскольку в данном случае они выступают в качестве армирующего наполнителя. Добавление полисахаридов к полилактиду приводит к увеличению модуля жесткости и значительно снижает величины предела прочности и удлинения при разрыве. В общем случае изменение механических характеристик смесей полисахаридов с полилактидом зависит как от состава смесей, так и от природы используемого полисахарида.

Для улучшения пластичности материалов на основе полилактида и полисахаридов, расширяющей потенциальные области их возможного применения, к ним часто добавляют пластификаторы, в частности полиэтиленгликоль, (ПЭГ) [5], введение которого способствует значительному росту величин разрывного удлинения, улучшению биоразлагаемости композиций и, как следствие, способствует расширению возможных областей применения получаемых из них изделий.

Биоразлагаемость полученных композиций, являющаяся одной из основных характеристик изучаемых композиций, была изучена с использованием нескольких независимых методов: оценкой потери массы образцов после выдерживания в почве, испытаниями устойчивости образцов к воздействию плесневых грибов и исследованиями морфологии поверхности образцов после их экспонирования в почве.

Показано, что биоразлагаемость композиций зависит от природы и количества входящих в них компонентов, и возрастает при добавлении ПЭГ. В процессе исследований был установлен вид грибов, развивающихся на поверхности и в объеме пленок, содержащих различные полисахариды. Так для пленок, содержащих крахмал и целлюлозу, в наибольшем количестве обнаружены споры, характерные для грибов рода *Aspergillus*, известного как продуцент амилаз. В то же время при выдерживании образцов целлюлозы в течение более длительного времени характер микроколоний меняется и появляются структуры, характерные для грибов *Penicillium*.

Изучение морфологии пленок с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволило установить наличие структурных дефектов, образующихся в результате биодеструкции образцов при их экспонировании в почве и выражающееся в появлении трещин, особенно в присутствии ПЭГ, приводящих к растрескиванию и фрагментации материала, что коррелирует с результатами, полученными при изучении грибостойкости.

На примере исследования композиций полилактида с крахмалом методом Фурье-спектроскопии было установлено, что экспонирование образцов в почве приводит к увеличению кристалличности полилактида в результате вымывания его аморфной части, что также подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Суммарная степень кристалличности композиций, рассчитанная из интенсивности характеристических рефлексов, для композиции полилактид-крахмал 70 : 30 мас. % после экспонирования в почве возрастает с 37,4 % до 43,6, а для композиции 60 : 40 мас. % с 40 до 47%, что, как упоминалось выше, связано с биодеструкцией полилактида, сопровождающейся вымыванием и разрушением аморфных полимерных областей находящимися в почве водой и микроорганизмами, причем этот процесс протекает более интенсивно для образцов с большим содержанием крахмала.

В условиях сдвиговых деформаций также были разработаны композиции полилактида с природным полисахаридом арабиногалактаном (АГ). АГ, выделяемый из древесины сибирской лиственницы, являющейся основным практически значимым источником этого полисахарида, и составляющим от 15 до 30% ее биомассы, обладает рядом ценных свойств, однако его использование, вследствие потенциально больших объемов производства, представляет серьезную проблему.

Макромолекула АГ имеет высокоразветвленное строение; ее главная цепь состоит из звеньев галактозы, соединенных гликозидными связями, а боковые цепи – из звеньев галактозы, арабинозы и уроновых кислот, главным образом, глюкуроновой.

С целью квалифицированного использования АГ было предложено использовать его в качестве биологической добавки при создании биоразлагаемых композиционных полимерных материалов, в частности с полилактидом.

На основании изучения свойств смесей на основе АГ и полилактида была продемонстрирована перспективность разработки таких композиций, что открывает новые возможности как использования этого природного полисахарида, так и его производства.

Таким образом, проведенные исследования показали, что биоразложение композиций протекает в результате деструкции макромолекул и последующей фрагментации образцов, сопровождающейся уменьшением их кристалличности. Присутствие пластификатора ПЭГ способствует интенсификации процесса биодеструкции.

Полученные композиции представляют собой перспективные биоразлагаемые полимерные материалы с хорошими механическими характеристиками, которые могут найти широкое применение в различных областях, например, в качестве упаковки, а также одноразовой посуды.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 18-29-0517-мк.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raques J-M., Narayan R., Dubois P. // *Macromol. Mater. Eng.* 2008. V. 293. № 6. P. 447.
2. P. Gruber and M. O. Brien, "*Poly lactides Natureworks™ PLA*, in *Biopolymers*, Vol. 4. Polyesters III: Applications and Commercial Products. Ed. by Y. Doi and A. Steinbüchel, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 235.
3. Q. Fang and M. A. Hanna, Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers, *Ind. Crops Prod.*, 1999, 10, 47-53.
4. С.З. Роговина // *Высокомолек. соед. С.* 2016. Т. 58. № 1. С. 68.
5. Sungsan K., Kao N., Bhattacharya S.N. // *Polym. Eng. Sci.* 2012. V. 52. P. 108.

## ПОЛИМЕРЫ В БИОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

*Т.Н. Шеховцова, И.А. Веселова*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, кафедра аналитической химии. tnshekh@yandex.ru*

In the presentation, different aspects of the application of highly active self-assembled structures of biocatalysts - enzymes and proteins, with natural polymers (chitosan, cellulose, alginate, gelatin, etc.) will be discussed. Among them are: the approaches to obtaining such complexes, stable in water, aqueous-organic, and micellar media, as the basis for spectrophotometric and fluorescent sensing systems for analysing samples with complicated matrixes without their probes pretreatment; the indicator systems on the basis of polymers for the highly sensitive, selective, rapid and simple determination of phenolic (and flavonoids, catecholamines – markers of socially essential diseases, among them), peroxides of various structure, phenothiazines, etc.



Создание сенсорных систем на основе биокатализаторов – ферментов и белков – для определения биологически активных веществ в объектах окружающей среды, растительном сырье, продуктах питания, косметических и медицинских препаратах, биологических жидкостях является на сегодняшний день одной из самых динамично развивающихся областей биоаналитической химии.

По сравнению с традиционными аналитическими методами перспективность применения сенсорных систем и устройств на их основе в практике химического анализа обусловлена такими их преимуществами, как экспрессность, экономичность, методическая простота, отсутствие необходимости привлечения высококвалифицированного персонала.

Однако широкое применение биосенсорных систем часто ограничено недостаточной специфичностью и чувствительностью биокатализаторов к ряду их субстратов на фоне матриц сложного состава; влиянием последних на каталитическую активность биокатализатора, что приводит к искажениям результатов анализа, а также малой стабильностью нативного фермента и низкой эффективностью биокатализа в органических средах при определении биологически активных соединений в ограниченно растворимых или нерастворимых в воде объектах.

Перспективным подходом к преодолению указанных проблем является включение биокатализаторов в самособирающиеся структуры на основе природных полимеров. Природные полисахариды (такие как хитозан, целлюлоза, желатин, альгинаты и другие) являются одними из наиболее распространенных полимеров, которые используют для формирования нековалентных комплексов с ферментами. Повышенное внимание именно к этому типу полимеров обусловлено не только их способностью образовывать комплексы с белками, но высокой биосовместимостью с биологическими катализаторами различной природы. Следует отметить, что способ включения фермента в самособирающиеся комплексы отличается универсальностью, простотой применяемых методик, обеспечивает равномерное распределение биокатализаторов в объеме носителя, что позволяет получать их стабильные иммобилизованные препараты с хорошо воспроизводимыми характеристиками.

Варьируя химическую природу, молекулярную массу полисахаридов, используя их различные производные, меняя соотношение полимер-фермент, можно получать препараты с оптимальными для каждого белка характеристиками. Такие системы легко формируются, оптически прозрачны и удобны для дальнейшего применения в

химическом анализе, в том числе в составе различных сенсоров. Благодаря этому, появляются возможности создания высокоактивных и стабильных ферментативных систем с заданными свойствами (чувствительностью и селективностью) для решения конкретных аналитических задач.

В рамках настоящего доклада будут обсуждены:

- подходы к получению высокоактивных, однородных по структуре и размерам комплексов ферментов и белков с природными полимерами, стабильных при хранении и в процессе эксплуатации в водных, водно-органических и мицеллярных средах как основы оптических сенсорных систем для определения биологически активных соединений;

- принципы создания универсальных сенсорных устройств, адаптированных под различное серийное оборудование – спектрофотометры и флуориметры, основанных на формировании и измерении аналитического сигнала оптическими методами не в анализируемом растворе, а в полимерном биочувствительном (распознающем) слое;

- различные спектрофотометрические и флуоресцентные индикаторные системы для определения фенольных соединений (в том числе флавоноидов, биогенных аминов, катехоламинов – маркеров социально-значимых заболеваний), пероксидов различного строения, фенотиазинов в водных, водно-органических и мицеллярных средах, в том числе в непрозрачных и неоднородных растворах, со сложной изменяющейся матрицей (биологических жидкостях); подходы к их разработке;

- способы повышения чувствительности, расширения круга определяемых веществ и анализируемых объектов в результате детального подбора состава водно-органического или мицеллярного раствора реакционной смеси – создания дизайна среды;

- многочисленные методики определения фенольных соединений различного строения, неорганического и органических пероксидов, фенотиазинов, а также результаты их апробации в анализе косметических, фармацевтических, пищевых объектов с матрицами сложного состава (мутных, окрашенных, нерастворимых в водных растворах), биологических жидкостях без предварительной (или с минимальной) подготовки проб к анализу;

- перспективы использования природных полимеров в биохимических методах анализа.

*Исследования проводятся при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00901).*

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЭЖХ-МС ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ФИТОХИМИИ

*А.Н. Ставрианиди, О.А. Шпигун*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, д.1 стр.3, 119991, Москва, Россия.*

*e-mail: stavrianidi.andrey@gmail.com*

Since ancient times, herbal medicines have been used for the prevention and treatment of various diseases. Methods of target determination of the main components in plant extracts and preparations based on the combination of high performance liquid chromatography (HPLC) with UV and MS detection are proposed. Alternative methods for assessing the quality and authenticity of plant materials and products are also being actively developed, based on more informative variants of targeted and group-targeted HPLC-MS analysis. A methodology has been developed for group-targeted HPLC-MS studies of components that are similar in structure. The classification of existing HPLC-MS methods employed in phytochemical analysis has been developed. The advantages and disadvantages of different MS detection modes are discussed in order to define the applicability area of the developed approaches.

С древних времен лекарственные препараты на основе растительного сырья использовались людьми для профилактики и лечения различных заболеваний. Определение состава таких лекарственных средств является важной задачей современной аналитической химии. В последнее время предложены способы целевого определения основных компонентов растительных экстрактов и препаратов, основанные на сочетании высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ и МС детектированием. Обычно, такие способы основаны на определении одного или нескольких биомаркеров конкретного растения и составлении «отпечатка пальца», отличающегося для образцов растений разных видов, возрастов, регионов произрастания и т.д. На сегодняшний день, для многих растений, используемых в традиционной медицине, выделены основные компоненты, являющиеся одновременно действующими веществами и маркерами качества. Определение этих соединений проводят методами ВЭЖХ-МС высокого разрешения и ВЭЖХ-МС/МС в режиме мониторинга заданных реакций (МЗР). Высокая селективность позволяет определять биомаркеры не только в растительных материалах, но и в смесях и лекарственных средствах.

Активно развиваются также и альтернативные способы оценки качества и подлинности происхождения образцов растительных материалов и продуктов, основанные на более информативных вариантах целевого и группового ВЭЖХ-МС анализа. Применяют их чаще всего для решения одной из основных задач фитохимии – поиска компонентов, отвечающих за лекарственный потенциал растения и их структурно-групповых аналогов, а также быстрой идентификации (дерепликации) уже известных соединений в исследуемых экстрактах и фракциях. Такие подходы обычно основаны на максимально полном изучении фрагментации исследуемых групп вторичных метаболитов и составлении схем и правил для интерпретации регистрируемых масс-спектров. Помимо информации, полученной посредством химического анализа, интересующие фракции выбирают по присутствию желаемой биоактивности.

Скрининговый ВЭЖХ-МС анализ растительных материалов и других источников натуральных продукта осуществляют методами ненаправленной метаболомики и цифровой обработки массивов получаемых данных. В ненаправленном профилировании на первой стадии проводят процедуры нормализации и вычитания шумового сигнала, выравнивая и корректируя данные. На второй стадии, стараются выбрать максимально много сигналов, соответствующих разным компонентам образца, исключая аддуктные и фрагментные ионы, а полученные по каждому выбранному сигналу удерживания хроматографические пики на заданных временах объединяют в таблицу, которую далее используют для проведения идентификации компонентов по существующими базам данных и для поиска отличий между исследуемыми образцами.

Некоторые из разрабатываемых подходов пригодны для проведения быстрого скрининга экстрактов из растений и лекарственных средств на их основе, другие – для решения сложных аналитических задач по определению состава многокомпонентных препаратов, уже присутствующих на рынке.

В ходе нашей работы разработаны оригинальные способы целевого определения лигнанов лимонника, флавоноидов шлемника байкальского, сапонинов женьшеня, стероидных гликозидов якорцев стелющихся, глицирризина солодки и др. биомаркеров. Разработана методология группового ВЭЖХ-МС исследования близких по структуре тритерпеновых гликозидов женьшеня, абруса и солодки, а также стероидных гликозидов якорцев стелющихся и диоскореи. Внедрен способ количественного

анализа многокомпонентной системы (КАМС) в варианте ВЭЖХ-МС в режиме регистрации выделенных диагностических ионов. Показано, что полученные таким способом количественные результаты не более чем на 10 % отличаются от рассчитанных по методу внешнего стандарта. Разработана классификация существующих ВЭЖХ-МС методов используемых в фитохимическом анализе. Рассмотрены преимущества и недостатки используемых режимов МС детектирования для определения сфер применимости разработанных подходов. Показаны возможные перспективы развития и применения метода ВЭЖХ-МС в фитохимии, а также в проверке подлинности и контроле качества продуктов и лекарственных средств на основе растений.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01146) на Московский государственный университет.*

## **ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ СОЛОМЫ ЛЬНА МЕТОДОМ ПЕРОКСИДНО-АЦЕТАТНОЙ ВАРКИ**

*Д.Ю. Арсеньева, Я.В. Казаков, Е.О. Окулова  
Северный (Арктический) федеральный университет имени  
М.В. Ломоносова*

The paper discusses the properties of cellulose obtained from flax straw by the peroxide-acetate method. The influence of the concentration of the main reagent on the results of cooking was studied. Flax straw was delignified under laboratory conditions at a constant liquor module of 10:1, reducing the concentration of the peracetic acid preparation (NAA) with a concentration of 15%. Chemical, structural-morphological and hygroscopic properties were determined in the obtained samples by standard methods.

Растительное недревесное сырье имеет чрезвычайно широкое распространение и, благодаря высокому содержанию целлюлозы в нем, обладает ценностью для химической переработки. Во всем мире

проводятся работы, направленные на исследование свойств растительных полимеров из данного вида сырья и получения продуктов целлюлозы. Среди различных злаковых культур, обладающих потенциалом для химической переработки [1-2], наиболее высокими показателями содержания целлюлозы обладает лен, отходы производства которого в виде соломы и костры требуют квалифицированной переработки. На основании ранее проведенных исследований солома льна была выбрана в качестве оптимального сырья для получения целлюлозы [3].

Целью работы было установить наиболее оптимальные технологические параметры делигнификации соломы льна пероксидно-ацетатным методом. В основе данного метода лежит применение в качестве варочного реагента надуксусной кислоты (НУК). Это стабилизированный водно-уксусный раствор (15 % концентрацией) который в отработанных рабочих растворах легко распадается на воду, кислород и уксусную кислоту. Применение НУК обеспечивает делигнификацию и отбелку сырья – соломы льна в одну ступень, а отработанный раствор не содержит серосодержащих компонентов и является экологически безопасным.

Экспериментальные лабораторные варки проводились в стеклянной термостатированной трехгорлой колбе на масляной бане, снабженной обратным холодильником и мешалкой. В проведении экспериментов неизменными оставались параметры: объем варочной композиции – 400 мл., объем катализатора – 2%, гидромодуль варки – 10:1, навеска соломы – 40 г., продолжительность варки от 50 до 70 мин., температура от 90 до 100 °С.

По окончании варки целлюлоза промывалась несколько раз дистиллированной водой на воронке Бюхнера. Промытая целлюлоза отжималась до сухости 12...16 %, и хранилась в холодильнике в полиэтиленовом пакете до проведения анализов.

В проведенном эксперименте, образец №1 был получен при варке в чистом растворе НУК без разбавления. С целью определения возможности снижения расхода НУК, при варке образцов № 2, 3, 4, варочный раствор имел соотношение НУК : вода 3:1; 1,5:2,5; 1:1.

У полученных образцов были определены химические, структурно-морфологические [4], и гигроскопические (по ГОСТ 22900–78 и ГОСТ Р 54872–2011) свойства.

Результаты представлены в таблице. Из приведенной таблицы видно, что целлюлоза, сваренная в чистом растворе НУК отличается самым

низким содержанием лигнина и при этом высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы (89,5 %). При соотношении НУК : вода 3:1 (образец 2), свойства продукта улучшились – увеличились выход, белизна и длина волокна, несколько снизилось содержание  $\alpha$ -целлюлозы, снизилась зольность но при этом увеличилось содержание лигнина.

Результаты опытов 3 и 4, в которых концентрация НУК была снижена за счет изменения соотношения НУК:Вода до 1,5:2,5 и 1:1, указывают на то, что сильное разбавление варочного раствора приводит к получению продукта с высокой зольностью и повышенным содержанием лигнина.

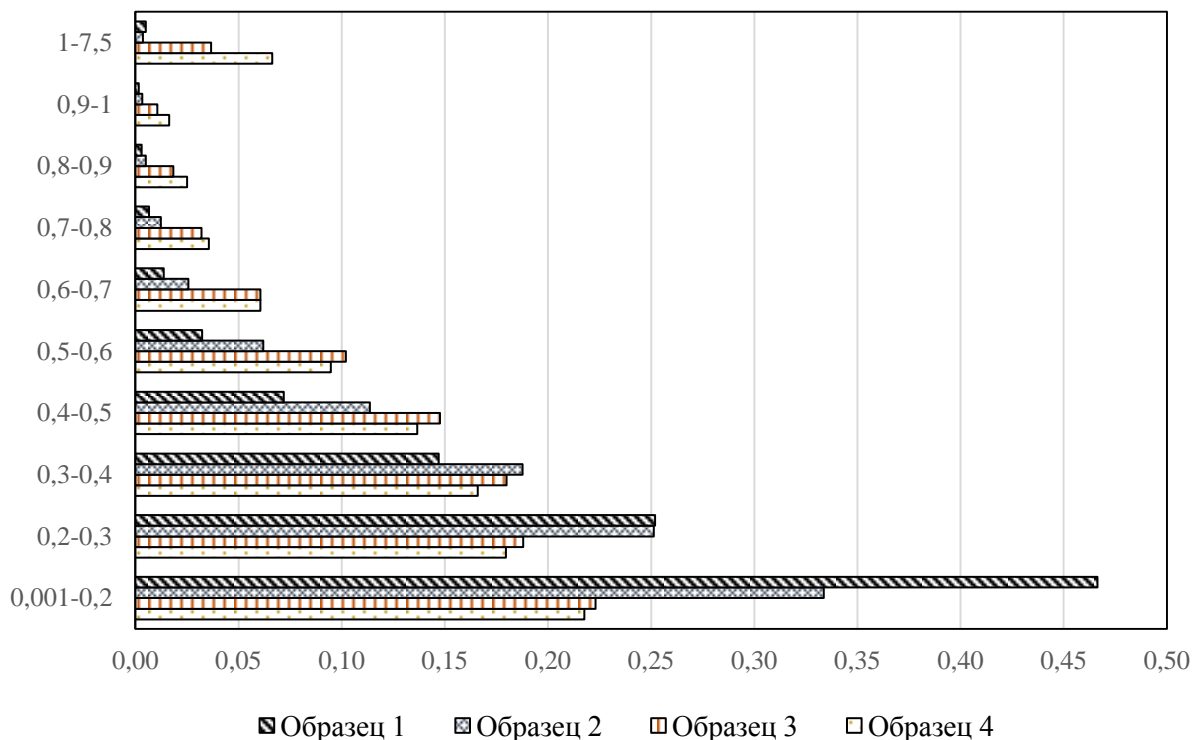
Химические, структурно-морфологические и гигроскопические свойства целлюлозы из соломы льна

Образец	1	2	3	4
Выход, %	45,8	48,6	52,8	53,5
Микро Каппа	6,7	13,6	24,2	23,5
Содержание лигнина, %	0,09	0,19	0,34	0,33
Зольность, %	0,26	0,17	0,13	0,34
Белизна, %	72,7	75,5	72,3	71,5
Содержание $\alpha$ -целлюлозы, %	89,5	88,9	82,9	81,8
Средняя длина волокна, мм	0,25	0,30	0,41	0,47
Средняя ширина волокна, мкм	21,4	21,1	21,7	22,7
Средний фактор формы, %	94,3	93,7	92,6	92,9
Грубость, дг	86	80	88	92
Влагоудержание <i>WRV</i> , %	148	164	139	153
Гигроскопичность, %	6,0	9,0	8,1	6,4
Влагоотдача, %	0,22	0,38	0,12	0,06

Из полученных результатов можно увидеть, что снижение концентрации НУК в совокупности с изменением гидродинамики перемешивания массы приводит к увеличению выхода и сохранению средней длины и ширины волокна за счет меньшего повреждения волокон при перемешивании. При этом снижается фактор формы, соответственно волокна у данных образцов не только более длинные и широкие, но и менее прямые. Структурно-морфологические свойства у полученных образцов были определены на автоматизированном анализатора волокна L&W FiberTester. Средняя длина волокна составляет 0,25...0,47 мм, средняя ширина волокна 21,1...22,7 мкм. Фракционный состав льняной целлюлозы по длине волокна представлен на рисунке. В большинстве присутствуют короткие волокна с длиной менее 0,3 мм. Для растительного

сырья подобный фракционный состав волокон является характерным, однако для самостоятельного использования в производстве бумаги и картона не подходит.

**Фракционный состав по длине волокна**



Фракционный состав по длине волокна образцов целлюлозы, полученной из соломы льна

Для проверки возможности применения льняной целлюлозы в качестве впитывающего материала у образцов были определены водоудерживающая способность  $WRV$ , гигроскопичность и влагоудержание. Водоудерживающая способность  $WRV$  у образцов целлюлозы из соломы льна составляет 139...164 %, что выше и на верхних границах показателей по сравнению с целлюлозой из древесины ( $WRV$  от 90 до 150) [5].

Гигроскопичность полученных образцов составляет 6-9 %, влагоотдача от 0,06 до 0,38 %, что является достаточно низким показателем, так как гигроскопичность распушенной целлюлозы для гигиенических изделий составляет порядка 30 %, а их влагоотдача – 3...10 %.



### *Выводы*

1) Применение пероксидно-ацетатного способа делигнификации целлюлозы из соломы льна с использованием в качестве катализатора серной кислоты позволяет в одну ступень получить полуфабрикат с содержанием  $\alpha$ -целлюлозы 89 % и зольностью до 0,13 %.

2) Разбавление варочного раствора приводит к получению продукта с пониженной белизной и содержанием  $\alpha$ -целлюлозы, и повышенным выходом.

3) Установлено, что соотношение НУК : вода 3:1 является оптимальным и способствует улучшению качественных показателей льняной целлюлозы – уменьшению содержания лигнина, снижению зольности, сохранению средней длины волокна и увеличению водоудерживающей способности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Роговой М.С., Мельников А.В. Физико-химические свойства целлюлозы из соломы льна-межеумка // Ползуновский вестник. 2013. Вып. 3. С.168–173.
2. Вураско А.В., Симонова Е.И., Минакова А.Р. Изучение закономерностей влияния щелочной обработки на свойства органосольвентной целлюлозы из соломы риса // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 223. С. 228–248.
3. Арсеньева Д.Ю., Казаков Я.В. Бумагообразующие свойства волокна, полученного из соломы льна пероксидно-ацетатным методом // «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. IV Междунар. науч.-техн. конф., г.Архангельск, 14–16 сентября 2017 г. САФУ им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2017. С.303–307.
4. Karlson H. Fiber Guide. Fiber analysis and process applications in the pulp and paper industry. AB Lorentzen & Werrte. 2006. 120 p.
5. Дулькин, Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И., Блинова Л.А. Свойства целлюлозных волокон и их влияние на физико-механические характеристики бумаги и картона: моногр., под ред. В.И. Комарова. Архангельск: САФУ, 2011. 176 с.

## БУМАГООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА НЕДРЕВЕСНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Х.А. Бабаханова, З.К. Галимова*

*Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности*

In the article, to improve the properties of cellulose-based paper from cotton lint and to give it the specified properties, fibrous semi-finished products were selected taking into account the structure of fibers that determine their paper-forming properties. It is determined that a lower content of high-molecular compounds in cellulose weakens the mechanical strength of plant fibers, which contributes to easy fibrillation. The use of "critical" values of viscosity helps to obtain paper with given strength parameters. Considering the paper-forming properties, stocks of licorice waste, wheat straw, natural silk waste, kenaf and their low cost, it is advisable to use them as an additive in the production of paper from cotton pulp.

Развитие полиграфической отрасли и внедрение в производство современной технологии и техники характеризуется объёмом потребляемой бумаги. На сегодняшний день в мире производится 403 млн. тонн бумаги, 71% которого производится из древесины. Из-за дефицита древесного сырья около 25% бумаги вырабатывается из недревесного материала или переработкой вторичных волокнистых материалов, что объясняется их бумагообразующими свойствами, а также наличием больших запасов и невысокой стоимостью сырья.

Полиграфические предприятия республики Узбекистан ежегодно потребляют в среднем 110 тонн бумаги, 10-12% из которого местная бумага из целлюлозы хлопкового линта.

Показатели механической прочности, впитывающей способности, воздухопроницаемости бумаги из хлопковой целлюлозы, характеризующиеся строением волокна хлопка, в которых фибриллы по отношению к оси волокна закручены в разных слоях вторичной стенки в разные стороны и очень трудно фибриллируются, не обеспечивают высокое качество печатной продукции.

Учитывая то, что многие печатные свойства бумаги изменяются от введения в её композицию других полуфабрикатов, в данной работе для улучшения свойства бумаги на основе целлюлозы из хлопкового линта и придания ей заданных свойств подбирали волокнистые полуфабрикаты из местных отходов с учётом структуры волокон, определяющих их бумагообразующие свойства.

Исследовали степень расщепления волокон отходов натурального шёлка, запасы которых составляют до тысячи т; кенафа (до 500-600 т); отходов солодкового корня и пшеничной соломы (до 600 тысяч т) в продольном направлении на тончайшие волоконца – фибриллы для изучения механической прочности, впитывающей способности, воздухопроницаемости бумаги.

Фибриллы солодковых волокон быстро расщеплялись при размоле в продольном направлении, чем хлопковое волокно.

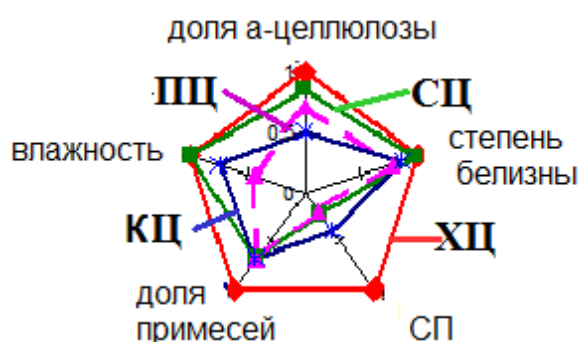
Молекулярные цепи фиброина натурального шёлка, имеющие четкую фибриллярную структуру с аморфными участками, ориентированные вдоль оси волокна, способствовали расщеплению его на тонкие фибриллы, как при механическом, так и при химическом воздействии.

Ленточное строение волокон кенафа, состоящих из элементарных волокон длиной 2-5 мм и толщиной 16-30 мкм, способствовало получению плотной прочной бумаги с сомкнутой поверхностью.

Длинные тонкие волокнистые клетки пшеничной соломы легко размалывались и быстро повышали степень помола [1 - 3].

Молекулярную структуру растительных волокон анализировали, основываясь на данные по содержанию массовой доли  $\alpha$ -целлюлозы, определяемые методом, основанным на обработке целлюлозы 17.5% раствором гидроксида натрия и вычислении не растворившегося остатка после промывки 9.5% раствором щелочи и высушивании. Выявлено, что добавление пшеничной и целлюлозы из кенафа, уменьшая в композиции бумаги содержание высокомолекулярной целлюлозы, положительно повлияет на впитываемость бумаги к воде, что так важно для качественного воспроизведения печатной продукции (рис. 1).

Выбор растительного материала по степени белизны целлюлозы, также влияющий на качество печати и зависящий от белизны используемых волокон показал, что добавление солодковой и целлюлозы из кенафа не ухудшат оптические свойства хлопковой целлюлозы.



ХЦ – хлопковая, СЦ – солодковая, ПЦ – пшеничная, КЦ – целлюлоза из кенафа

Рис. 1. Показатели свойств выбранного сырья

Для экспресс-анализа прочностных свойств целлюлозы использован вискозиметрический метод определения степени полимеризации (СП), характеризующий число мономерных звеньев в макромолекуле полимера. Характеристика вязкости, уменьшающаяся при уменьшении СП, характеризует степень деструкции микроструктуры целлюлозного волокна, происшедшей в результате химического воздействия в процессе производства [4, 5].

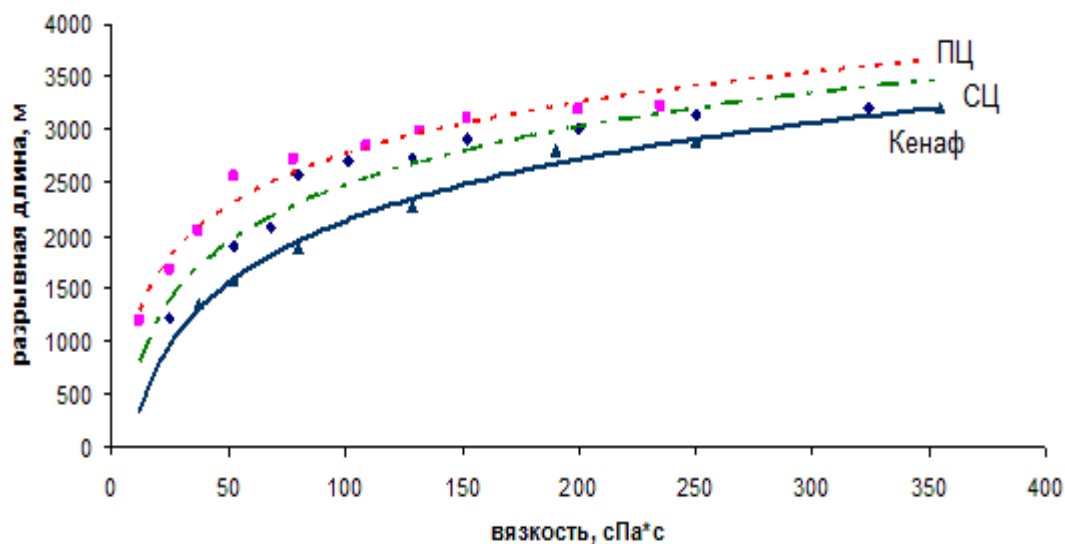
Уравнения регрессии и коэффициент детерминации получены на основании регрессионного анализа для исследуемой бумаги на основе хлопковой и:

$$\begin{aligned} \text{а) солодковой целлюлозы (СЦ)} \quad & y=792,39\text{Ln}(x)-1169,9 \\ R^2=0.9369 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{б) пшеничной целлюлозы (ПЦ)} \quad & y=707,65\text{Ln}(x)-488,59 \\ R^2=0.9711 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{в) целлюлозы из кенафа (КЦ)} \quad & y=901,32\text{Ln}(x)-2014,5 \\ R^2=0.9867 \end{aligned} \quad (3)$$

По результатам исследования влияния вязкости исходной целлюлозы на прочностные характеристики видно, что с увеличением вязкости исходной целлюлозы повышаются прочностные характеристики (рис. 2).



СЦ – солодковая, ПЦ – пшеничная, КЦ – из кенафа

Рис. 2. Влияние вязкости целлюлозы на прочностные характеристики

Коэффициент корреляции между вязкостью и разрывной длиной составил от 0,94 до 0,99. Полученные зависимости могут быть использованы для проведения лабораторного экспресс-контроля за качеством исследуемых целлюлоз.

Анализ структуры исследуемого сырья выявил, что чем меньше в целлюлозе высокомолекулярных соединений, тем ниже механическая прочность растительных волокон, тем легче они фибриллируются и подтвердил возможность использования «критических» значений величины вязкости при получении бумаги с заданными прочностными параметрами.

Волокна выбранного растительного материала, способных к набуханию, увеличивающих удельную развернутую поверхность и количество взаимных контактов целлюлозных цепей, обеспечивают прочность целлюлозы. Короткие волокна целлюлозы, заполняя промежутки между более длинными волокнами хлопковой целлюлозы, повышают однородность и гладкость бумаги.

Итак, учитывая бумагообразующие свойства, запасы отходов солодового корня, пшеничной соломы, отходов натурального шёлка, кенафа и их низкую стоимость, целесообразно их использование в качестве добавки при получении бумаги на основе хлопковой целлюлозы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галимова З.К., Бабаханова Х.А., Хакназарова О.Д. Роль размола волокнистых материалов и изучение их физико-механических свойств // Ўзбекистонда энгил саноатни инновациялар асосида ривожлантиришнинг долзарб масалалари: Сб. науч. тр. – Ташкент: ТИТЛП, 2012. – С. 168-168.
2. Мирзаева М.Б., Бабаханова Х.А. Влияние процесса размола бумажной массы на механическую прочность бумаг// Проблемы текстиля. – Ташкент, 2012. – №2, – С. 52-54.
3. Бабаханова Х.А., Аскарлов М.А. Оценка свойств бумаги из различных видов целлюлозы // Вестник. – СПб: СПГУТД, 2014. – № 2. – С. 57-59.
4. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. – СПб: Политехника, 2006. – Т.1.
5. Смолин А.С., Аксельрод Г.З. Технология формования бумаги и картона. – М.: Лесная промышленность, 1984. – 121с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ДРЕВЕСИНОЙ ЕЛИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*А.В. Белесов, А.В. Ладесов, С.А. Покрышкин, Д.С. Косяков  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

Ionic liquids, which are liquid or low-melting organic salts at room temperature, have recently attracted increasing attention of researchers. Due to the special properties of IL they can be used to create new technologies for processing of raw materials. However, acting as a solvent, IL can change the composition and properties of the solvent and nowadays the composition of the products formed during the interaction is not studied. In this study, the composition of the gas phase products released in the process of treatment spruce wood with the use of IL with varying duration and temperature of wood processing is considered. The dependence of the concentration and number of allocated products on the varied parameters is determined.

Ионные жидкости представляют собой жидкие при комнатной температуре или легкоплавкие органические соли, их необычные физико-химические свойства и возможность эффективной регенерации, позволяют рассматривать ИЖ как перспективные растворители для создания новых химических технологий для переработки растительного сырья, в частности для фракционирования древесины с целью получения полисахаридной и лигнинной фракции [1]. Однако, выступая в качестве растворителей при фракционировании древесины ИЖ способны изменять свойства и структуру выделяемых фракции, при этом возможно образование новых соединений [2]. Так, повышение температуры в процессе обработки может привести повышению степени деполимеризации и деструкции молекул лигнина и полисахарида с образованием летучих соединений, что необходимо учитывать при создании новых технологий переработки древесины.

Для изучения состава выделяющихся газообразных продуктов при варке с ИЖ использовались метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim]MeSO<sub>4</sub>) чистоты BASFquality, > 95%, приобретенный у компании «SigmaAldrich» (Германия) и обессмоленные по методу Пеппера опилки древесины ели. Продукты газовой фазы были проанализированы на газовом хромато-масс-спектрометре GC-MS QP2010Ultra (Shimadzu,

Japan). Анализ проводился методом отбора равновесного пара над пробой с использованием колонки – неполярной Rxi-5Sil MS. Условия хроматографирования пробы: колонка капиллярная Rxi-5Sil MS, диаметр 0,25 мм, толщина неподвижной фазы 0,25 мкм, длина колонки 30 м. Навеска 0,05 г опилок и 1 г ИЖ инкубировалась при температурах 80, 100, 120 и 150°C. Время инкубации пробы 2,4,8 и 24 часа. Объем вводимой паровой фазы 2 мл. Ввод пробы производился с делением потока 1:50 при повышенном давлении 100 кПа. Температура устройства ввода 230°C. Газ-носитель – гелий. Поток газа через колонку – 1 мл/мин. Энергия ионизации 70 эВ. Детектирование производилось квадрупольным масс-детектором в режиме Scan (сканирование диапазона). Диапазон сканирования от 15 до 300 Да. Обработка масс-спектров и идентификация газообразных продуктов производились с использованием ПО GCMSSolution (ver.2.72) фирмы Shimadzu (Japan).

Для исследуемых систем было обнаружено наличие органических кислот, кетонов и альдегидов (муравьиная кислота, уксусная кислота, метилвинилкетон, бутаналь), соединений ароматической природы (толуол, фурфурол, бензальдегид), а также фрагментов ионной жидкости (2-амино-1-пропанол, 1-бутилимидазол) в газовой фазе (рис. 1).

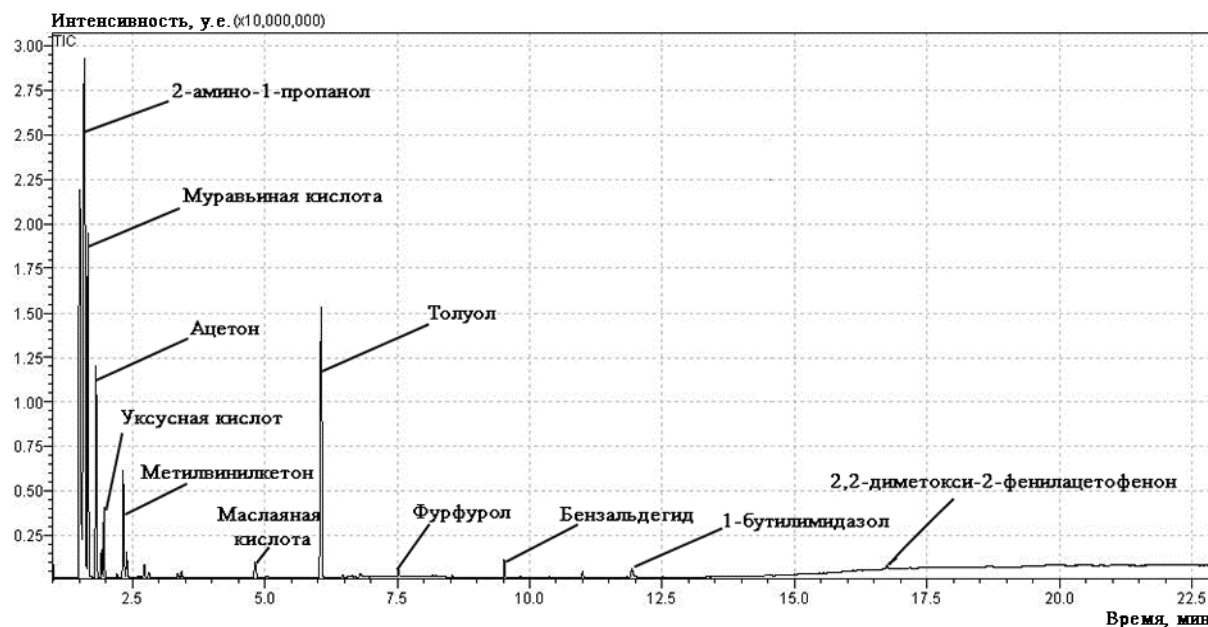


Рис. 1. Хроматограмма газовой фазы системы [bmim]MeSO<sub>4</sub>-опилки ели при 150°C, 24 часа

Установлено, что большая часть соединений представляет собой продукты деполимеризации лигнина и разрушения ионной жидкости. При

этом, при температуре 80-100°C наблюдается наличие соединений, которые распадаются при нагреве (диметиловый эфир, N,N-диэтилбензиламин, децен-1 и т.д.) с образованием более простых соединений, что приводит к увеличению числа продуктов (около 20 продуктов при 80°C, 30 при 100°C, 35 при 120°C и 70 при 150°C).

Так при 80°C продукты можно разделить на альдегиды и кетоны (н-бутаналь, ацетон, бензальдегид), спирты (бутиловый и метиловый спирт), алифатические углеводороды (декан и 1-децен), ароматика (толуол, оксилен) и продукты разложения, содержащие азот (N,N-диэтилбензиламин). Повышение температуры до 100°C приводит к образованию небольшого числа изомеров (п-ксилен), окисленных продуктов (бензойная кислота, метилвинилкетон, 2-этилакролеин и муравьиная кислота), а также обнаруживается 1-бутилимидазол, что свидетельствует о том, что начиная с данной температуры происходит непосредственное разрушение структур ИЖ. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению числа альдегидов, кетонов и кислот в газовой фазе (1-метоксипроп-1-ен, метилпропионат, акриловая кислота при 120°C и метакролеин, проранивая, бутановая кислоты при 150°C). Помимо этого при 150 °C наблюдается значительное увеличение числа соединений ароматической природы и соединений, содержащих атомы азота (бензол, бензонитрил, этилбензол, 1-бутил-3-метил-2,4,5-триоксоимидазолидин и N-бутилацетамид).

Помимо увеличения числа продуктов при повышении температуры также наблюдается и рост их концентрации в газовой фазе. Так, содержание метанола при повышении температуры от 80 до 150 °C увеличивается в 100 раз, муравьиной кислоты в 500, уксусной в 30, а бутанола в 70 раз. При этом можно выделить 5 продуктов, которые присутствуют в газовой фазе при всех условиях обработки и имеют наибольшую концентрацию (рис. 2).

Увеличения числа и концентрации продуктов можно объяснить разрушением части уже выделившихся соединений, например, концентрация бутанола снижается при росте температуры, а также повышением степени деполимеризации лигнина и разрушением ИЖ с образованием низкомолекулярных летучих продуктов.

При этом повышение продолжительности обработки не приводит к образованию новых газообразных соединений, но вызывает рост концентрации большинства выделяющихся соединений в среднем на 10% при продолжительности обработки 24 часа при 150°C. Наибольшее изменение концентрации наблюдается для выделявшихся органических



кислот (увеличивается более чем в 2 раза) и бутилового спирта (уменьшается примерно в 1.5 раза).

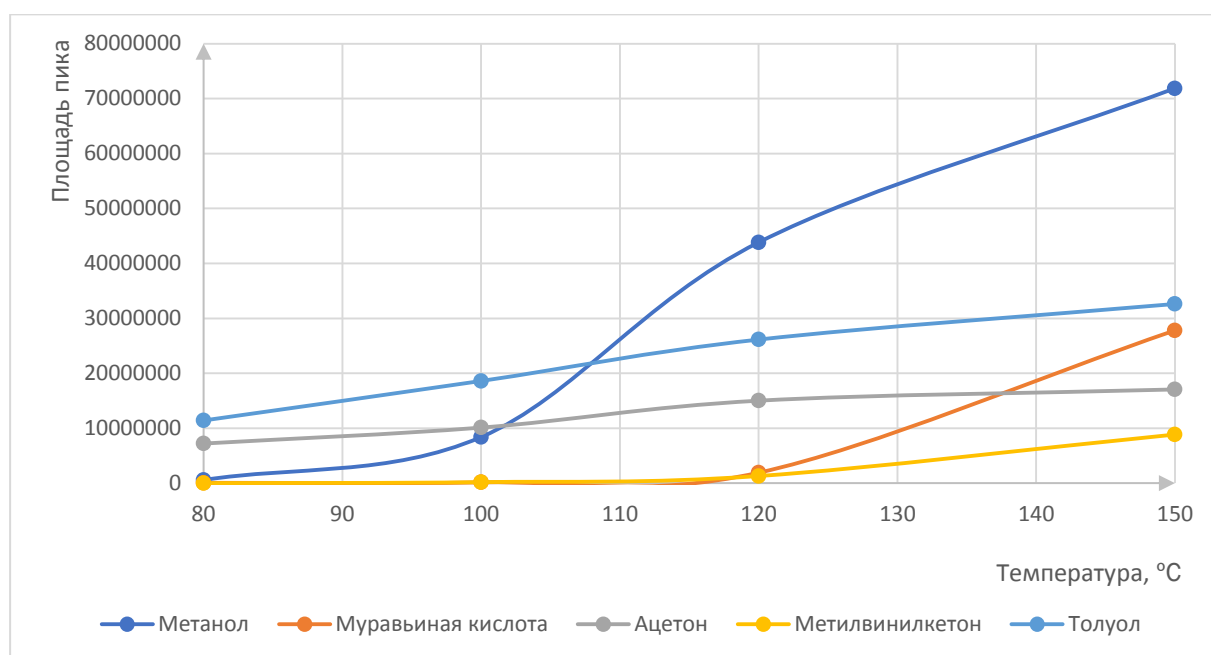


Рис. 2. Влияние температуры обработки на концентрацию основных соединений газовой фазы

Таким образом, основными продуктами газовой фазы, выделяющимися при обработке древесины ИЖ являются простые спирты, органические кислоты, кетоны и небольшое число ароматических соединений. При этом наибольшей концентрацией наблюдается для метанола, ацетона, и толуола. Было установлено, что повышение температуры приводит к увеличению числа выделяющихся продуктов за счёт разрушения ИЖ и окисления уже образовавшихся соединений. Наибольшее изменение числа продуктов происходит при переходе от 120 до 150°C. Обнаружено, что при повышении продолжительности обработки происходит накопление выделяющихся продуктов без образования новых соединений.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №18-73-00282).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ладесов А. В., Фракционирование древесины с применением бинарного растворителя ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия–диметилсульфоксид/ А. В. Ладесов, А. В. Белесов, М. В. Кузнецова // ЖПХ. 2018. Т. 91. N. 4. С. 594–601.
2. Subbiah S. On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids / S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M. Tseng, Y. Chu// Molecules – 2009. Vol. 14. P. 3780–3813.

### АЭРОГЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ЛИГНОСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ – ХИТОЗАН

*О.С. Бровко<sup>1</sup>, И.А. Паламарчук<sup>1</sup>, А.Д. Ивахнов<sup>2</sup>, Д.Г. Чухчин<sup>2</sup>,  
К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, Н.И. Богданович<sup>2</sup>, Н.А. Горшкова<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики  
им. академика Н.П. Лаверова РАН, Архангельск*

*<sup>2</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, Архангельск*

The “fullerene-like” carbon-nitrogen carbogels based on the lignosulfonate – chitosan interpolyelectrolyte complex were obtained. It was established that carbogels have a well-developed microporous structure and maintained the morphology of the precursor complex, i.e. the spherical geometry and the particle size of its main fractions were stored in the carbonizate. The specific surface area of carbogels reduced with increasing pyrolysis temperature according to their nitrogen content. The maximum specific surface area (438.3 and 453 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) corresponds to the carbogels (Z=1 и Z=1, 4) obtained at 600°C, while the maximum nitrogen content of the samples are 4.4 % and 6.9 %, respectively.

Актуальной задачей физикохимии полимеров является создание новых функциональных материалов, состоящих из наноразмерных углеродных матриц, обладающих сложной и разнообразной пространственной морфологией, высокой удельной поверхностью и пористостью. Среди этих материалов особое место занимают фуллереноподобные структуры, представляющие собой аллотропную форму углерода в виде замкнутых, каркасных, макромолекулярных систем

и углеродных нанотрубок, которые при диаметре 1...50 нм и длине до нескольких микрометров образуют класс квазиодномерных нанообъектов, обладающих уникальными свойствами.

Одним из возможных подходов в этом направлении является получение органических и углеродных аэрогельных материалов на основе биополимерных гидрогелей, полученных методом интерполимерного комплексообразования [1, 2]. Высушивание геля в сверхкритических условиях, после замещения воды в гидрогеле на органический растворитель, приводит к получению аэрогеля с сохранением исходной морфологии влажного геля, в котором жидкая фаза полностью заменена газообразной. Преобразовать органические аэрогели в пористый углеродный материал (карбогель) возможно путем высокотемпературной карбонизации (пиролиза). Органические аэрогели, подвергнутые пиролизу, проявляют как конкретные наследуемые функции исходных биополимеров, так и приобретенные специфические черты: открытую пористую структуру с высокой удельной поверхностью и объемом пор. Такой синергизм свойств позволяет использовать углеродные аэрогельные материалы на основе биополимеров в форме монолитов, композитов, тонких пленок, порошков или микросфер в медицине, фармацевтике, биохимии, экологии, химической технологии, а также в катализе, адсорбционных процессах, электронике, технологиях хранения и производства электроэнергии.

Целью работы является проведение направленного синтеза и изучение морфологии и текстурных характеристик органических и углеродных аэрогельных материалов на основе интерполиэлектролитного комплекса лигносульфонат натрия – хитозан (ИПЭК ЛСNa-ХТ).

ИПЭК ЛСNa-ХТ получали смешением растворов ЛСNa (очищен методом ультрафильтрации [3], среднемассовая молекулярная масса  $M_w$  67 кДа) и ХТ (деацетилованный хитин краба; степень деацетилирования 89%, средневязкостная молекулярная масса  $M_v$  150 кДа) в определенных соотношениях (эквимольный комплекс  $Z=1$ , избыток хитозана -  $Z=1,4$ ). Водную фазу в структуре комплекса заменяли на органическую (ацетон), далее образцы ИПЭК высушивали в токе сверхкритического диоксида углерода, (температура 40 °С, давление 10 МПа) с использованием установки MV-10ASFE (Waters, USA) и получали аэрогели.

Карбонизацию полученного аэрогеля осуществляли в муфельной печи, оснащенной программатором температуры, в режиме быстрого

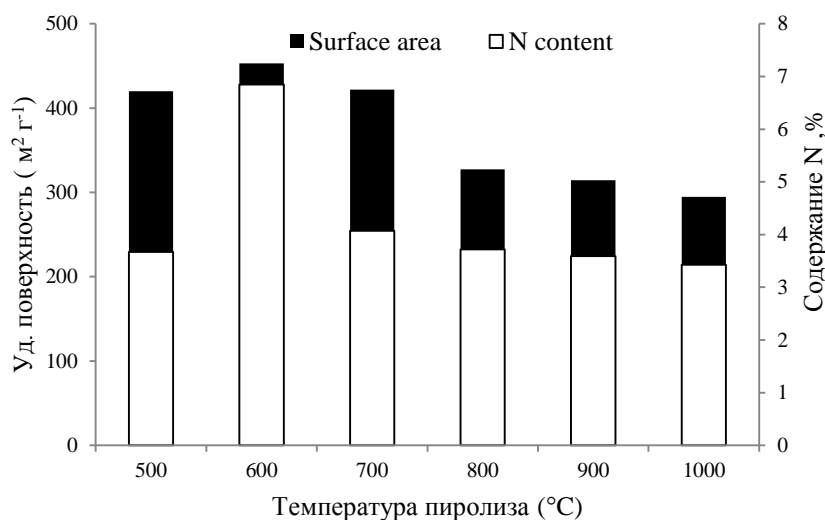
(подъем температуры от 23 до 1000 °С в течение 30 мин) и медленного (подъем температуры со скоростью 1 °С/мин в течение 15-16 часов) пиролиза. Текстульные характеристики аэрогелей и карбонизатов, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота (77,4 К) на анализаторе ASAP 2020 MP, приведены в таблице.

Параметры пористой структуры органических и углеродных материалов на основе ИПЭК ЛСNa-ХТ

Z, моль/моль	Условия пиролиза (t=1000°С)	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г			Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
		общая	микропор	мезопор		
<i>аэрогель ИПЭК ЛСNa-ХТ</i>						
1	–	101,4	2,2	99,2	0,27	10,7
1,4	–	15,8	1,8	14,0	0,03	7,7
<i>углеродный материал на основе аэрогеля ИПЭК ЛСNa-ХТ</i>						
1	быстрый	134,6	117,3	17,3	0,08	2,5
1	медленный	298,4	232,5	65,9	0,31	3,5
1,4	медленный	327,4	272,1	55,3	0,24	2,9

Аэрогель имеет развитую мезопористую структуру со средним размером пор около 10 нм. С увеличением содержания ХТ в ИПЭК текстульные характеристики аэрогеля значительно снижаются. Углеродные материалы аэрогелевого типа (карбогели) оказались наноразмерными (размер основной фракции сферических частиц аэрогеля и карбогеля (Z=1, 40-55 нм; Z=1,4, 50-60 нм), причем около 80% внутренней поверхности образцов, полученных как при быстром, так и при медленном пиролизе, приходится на супермикропоры размером 0,8÷1,6 нм. При использовании в качестве прекурсора аэрогеля на основе ИПЭК ЛСNa-ХТ с Z=1,4 удельная поверхность получаемого карбогеля увеличивается. С повышением температуры пиролиза (600 – 1000 °С) удельная поверхность карбогелей снижается синбатно содержанию азота в них (см. рисунок). По-видимому, азот играет роль важного конструктивного элемента при формировании углерод-азотных сопряженных структур на основе ИПЭК ЛСNa-ХТ (азот отдает в сопряжение неподеленную электронную пару).

Основной прирост удельной поверхности карбогелей на основе ИПЭК ЛСNa-ХТ, Z=1 (Z=1,4) достигается в режиме медленного пиролиза при температуре 600°С, при этом максимальное содержание азота в карбогелях составляет 4,4 (6,9) %, а удельная поверхность карбонизатов достигает 438 (543) м<sup>2</sup>/г.



Зависимость удельной поверхности карбогелей ( $Z=1,4$ ) от содержания азота в них при различных температурах пиролиза

Таким образом, в ходе проведённого исследования получены новые аэрогельные углерод-азотные материалы на основе интерполиэлектролитного комплекса лигносульфонат натрия – хитозан и изучена их структура.

*Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА РАН «Физико-химические, генетические и морфологические основы адаптации растительных объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» (№ АААА-А18-118012390231-9) с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" САФУ и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА РАН)*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Ivakhnov A., Valchuk N. Morphological features of aerogels and carbogels based on lignosulfonates // *Holzforchung*, 2017, 71(7-8), p. 583-590.
2. Brovko, O., Palamarchuk, I., Bogolitsyn, K., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Khviuzova K., Valchuk N. Carbon nanomaterials based on interpolyelectrolyte complex lignosulfonate-chitosan // *Holzforchung*, 2018, 73(2), p. 181-187.
3. Вишнякова А.П., Бровко О.С. Применение ультрафильтрации для очистки, концентрирования и фракционирования лигносульфонатов сульфитного щелока // *Экология и промышленность России*, 2009, №8, С. 37-39.

## ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Д.Г. Чухчин<sup>1</sup>, И.В. Выдрина<sup>1</sup>, И.В. Тышкунова<sup>1</sup>, А.В. Малков<sup>2</sup>,  
К.С. Болотова<sup>1</sup>, Е.В. Новожилов<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет имени  
М.В. Ломоносова*

*<sup>2</sup>ФГБУН ФИЦКИА РАН*

The bacterial cellulose preparations were obtained using complex culture of yeasts and acetic bacteria in static conditions. The water influence on determination of crystallinity degree of the bacterial cellulose is investigated by x-ray diffractometry. It has been shown that in a certain ratio of water can both increase and decrease the crystallinity in the cellulose-water system.

### Введение

Бактериальная целлюлоза является новым наноматериалом, который наравне с растительной целлюлозой нашел широкое применение в медицине, производстве косметики и пищевой промышленности. Ее получают в виде пленки, синтезируемой бактериями, которые производят внеклеточный пористый материал [1]. Особенности надмолекулярной организации бактериальной целлюлозы, а именно, сеточная структура, образованная наноразмерными лентами, и наличие наноканалов между соседними нанофибриллами в этих лентах, придают сформированной матрице гель-плёнки уникальные сорбционные свойства. Так, в зависимости от штамма она способна сорбировать воду по отношению к сухой массе в отношении 50:1-400:1. Известно, что вода влияет на механические, релаксационные и реакционные свойства и структуру целлюлоз. Необходимо исследовать процессы связывания воды в надмолекулярной структуре целлюлозных материалов [2].

Целью настоящей работы является исследование влияния воды на определение кристалличности целлюлозы методом рентгеновской дифрактометрии.

### Материалы и методы

Исследование проводили с препаратами бактериальной целлюлозы, для получения которых использовали симбиотическую культуру дрожжей

и уксуснокислых бактерий. Нарращивание биомассы проводили на синтетических глюкозных средах в статических условиях в течение 12 сут. Полученные биопленки промывали дистиллированной водой, обрабатывали 30 мин 0,1 н NaOH при 80 °С для депротеинизации, а затем отмывали до нейтральной реакции. После очистки пленки стерилизовали 30 мин при 120 °С и подвергали лиофильному высушиванию с использованием установки Labconco (FreeZone 2.5 L). В цилиндрической пресс-форме диаметром 25 мм на прессе Retsch PP 25 (усилие 10 тс) готовили таблетку толщиной 1 мм. Взвешивали таблетку вместе с неотражающим держателем на микровесах XP56 (Mettler Toledo), до и после добавления микропипеткой-дозатором определенного количества дистиллированной воды. После добавления воды записывали дифрактограмму образца. Влагосодержание рассчитывали исходя из массы абсолютно сухой целлюлозы и целлюлозы с добавкой воды. Воду добавляли многократно до достижения влагосодержания 67 %. Дифрактограммы записывали на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) при 50 кВ, 30 мА, материал мишени – Cu, диапазон сканирования по углу 2 $\theta$ : 10-40°, скорость сканирования – 5 град/мин, шаг 0,02°. Степень кристалличности образцов рассчитывали по методу [3, 4].

### Результаты и обсуждение

Зависимость индекса кристалличности от содержания бактериальной целлюлозы в системе целлюлоза-вода представлена на рис. 1 (содержание целлюлозы 32-90 %) и рис. 2 (содержание целлюлозы 90-100 %).

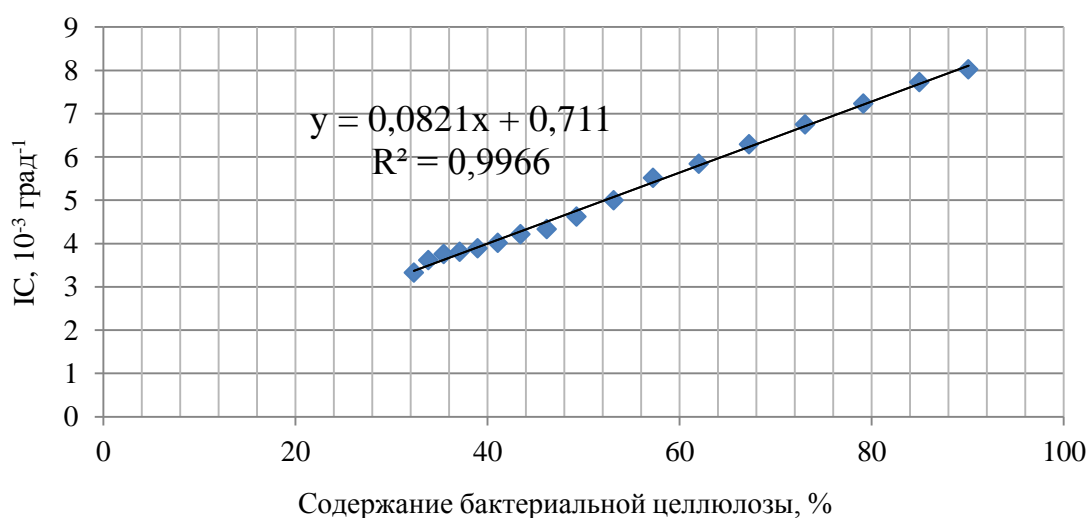


Рис. 1. График зависимости индекса кристалличности от содержания бактериальной целлюлозы (32-90 %) в системе целлюлоза-вода

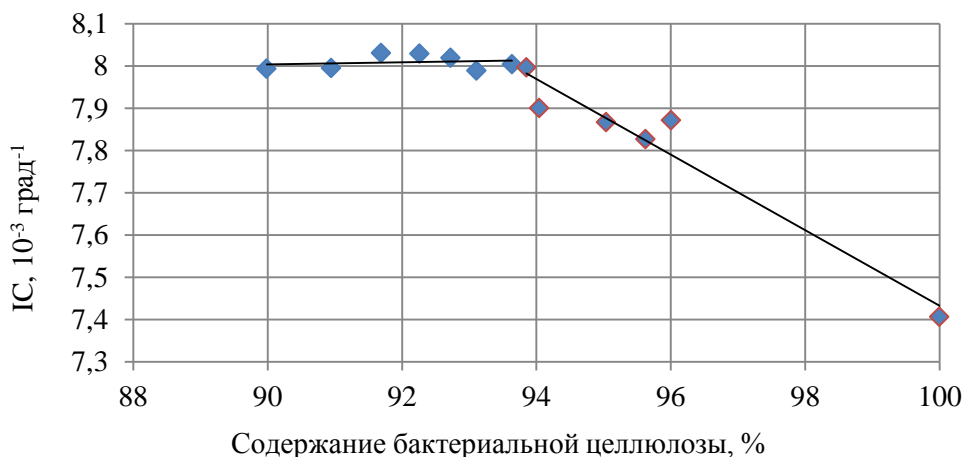


Рис. 2. График зависимости индекса кристалличности от содержания бактериальной целлюлозы (90-100 %) в системе целлюлоза-вода

Вода в геле из бактериальной целлюлозы ведет себя как аморфное вещество. Ее добавка снижает степень кристалличности по линейному закону (рис. 1,  $y = 0,0821x + 0,711$ ,  $R^2 = 0,9966$ ), однако при содержании воды менее 10 % наблюдается ее взаимодействие с целлюлозой и повышение кристалличности системы целлюлоза-вода (рис. 2). Экстраполяция зависимости (рис.1) на нулевую концентрацию целлюлозы может определять индекс кристалличности несвязанной воды  $0,000711 \text{ град}^{-1}$ .

В противоположность свойствам аморфной несвязанной воды сорбционные слои воды проявляют некоторые кристаллические свойства. Известно [5], что в первых сорбционных слоях молекулы воды упорядочиваются в лед высокой плотности (рис. 2).

Таким образом, способ расчета степени кристалличности, описанный в работе [3], можно использовать для изучения взаимодействия воды и целлюлозы.

### Заключение

Установлено, что при содержании воды от 0 до 10 % в системе целлюлоза-вода происходит ее взаимодействие с целлюлозой и увеличение кристалличности. При дальнейшем увеличении содержания воды происходит линейное уменьшение степени кристалличности системы целлюлоза-вода.

Для исключения влияния влаги на результаты измерения кристалличности целлюлозы предложено использовать абсолютно сухие образцы, а для предотвращения поглощения влаги из воздуха в процессе записи дифрактограммы использовать обдув образца горячим воздухом (50 °С).



*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00855 «Надмолекулярная организация целлюлозных микрофибрилл растительного и бактериального происхождения» с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болотова, К.С. Морфологические особенности фибриллярной структуры растительной и бактериальной целлюлозы [Текст] / К.С. Болотова и [др.] // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2016. – № 6 (354). – С. 153–165.
2. Хайруллин, А.Р. Влияние воды на диэлектрические характеристики целлюлозы *Glucoacetobacter Xylinus* Ч.1 [Текст] / А.Р. Хайруллин и [др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 22. – С. 111–116.
3. Чухчин, Д.Г. Способ дифрактометрического определения степени кристалличности веществ [Текст] / Д.Г. Чухчин и [др.] // Кристаллография. – 2016. – Т. 61, № 3. – С. 375–379.
4. Малков, А.В. Новый подход к дифрактометрическому определению степени кристалличности целлюлозы [Текст] / А.В. Малков и [др.] // Материалы VI Международной конференции. «Физикохимия растительных полимеров», Архангельск. – 2015. – С. 215–219.
5. Саркиосв, Г.Н. Структурные модели воды [Текст] / Г.Н. Саркиосв // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176, № 8. – С.833–845.

## АНАЛИЗ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИК-ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ЛИСТВЕННЫХ ЛИГНИНОВ

*О.Ю. Деркачева, В.Е. Воронко, Е.А. Яшкевич*

*Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского  
государственного университета промышленных технологий и дизайна,  
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных 4. [derkachevaou@rambler.ru](mailto:derkachevaou@rambler.ru)*

IR spectra of hardwood lignins were analyzed by quantum-chemical calculations. The density functional (DFT/B3LYP) method with 6-31G(d,p) as basis set was applied to calculate infrared spectra of dimmers consisting of siringyl and guaiacy aromatic rings. The

research results allowed to interpret of analytical intense bands in the spectra of hardwood lignins and to use these data to improve the methods for assessing lignin structure.

Лигнины - ценное химическое сырьё. Важной проблемой при использовании лигнинов является их неоднородность по строению и свойствам. Для расширения области применения лигнинов важно иметь быстрые методы анализа структуры этого полимера. Для анализа структуры природных и выделенных лигнинов широко применяется метод ИК-спектроскопии [1]. В связи со сложностью объекта интерпретация ИК спектров лигнинов остается неоднозначной. С этим связана необходимость проведения квантово-химических расчетов ИК спектров молекул, моделирующих фрагменты лигнина, и сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными.

В настоящей работе представлены результаты анализа экспериментального ИК-спектра листового лигнина и теоретические спектры гваяцильного и сирингильного димеров.

Диоксанлигнин был выделен из древесины эвкалипта (*E. globulus*) методом Пеппера в среде вода/ диоксан при температуре 90–95°C. По данным ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии исследованный лигнин состоял из 84 молей сирингильных ароматических колец, 14 молей гваяцильных единиц и 1 моля парагидроксифенильных единиц [2].

ИК-спектр лигнина записан на ИК-Фурье спектрометре IFS-25 в диапазоне частот 400 - 4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup> и усреднением 150. Образец готовили в виде таблеток с использованием порошка KBr.

Для интерпретации экспериментальных данных проводился квантовохимический расчет ИК-спектров двух димеров листовых лигнинов с использованием программного пакета Gaussian03. Модели состояли из двух типов ароматических колец – сирингильных (S) и гваяцильных (G) с β-арил-алкильной связью между мономерами (см. рис. 1). При квантово-химическом изучении использовали метод теории функционала плотности в варианте B3LYP в базисе 6-31+G(d,p). Учет вклада в рассчитанные частоты нормальных колебаний димеров ангармонических эффектов произведен с помощью поправочных коэффициентов [3]. Данный коэффициент был вычислен при сопоставлении частот полос поглощения с максимумами около 1125, 1505 и 1600 см<sup>-1</sup>. Поправочный коэффициент оказался равным 0.9717 для области «отпечатков пальцев» ниже 1900 см<sup>-1</sup>.

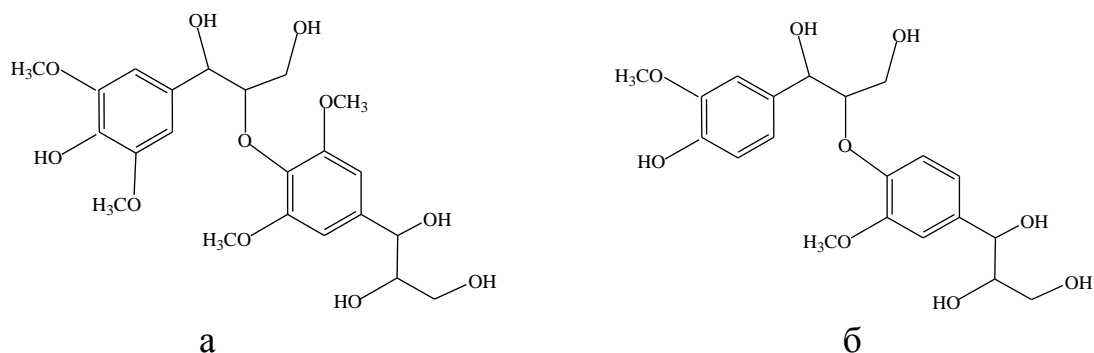


Рис. 1. Структуры S-S (а) и G-G (б) димеров с  $\beta$ -O-4 связью

На рис. 2 представлены экспериментальный ИК-спектр поглощения диоксанлигнина и теоретические ИК-спектры димеров в виде кривых поглощения в области частот  $800-1800\text{ см}^{-1}$ . Спектры поглощения димеров получены в результате суммирования рассчитанных полос поглощения гауссовой формы с полушириной на половине высоты равной  $10\text{ см}^{-1}$ .

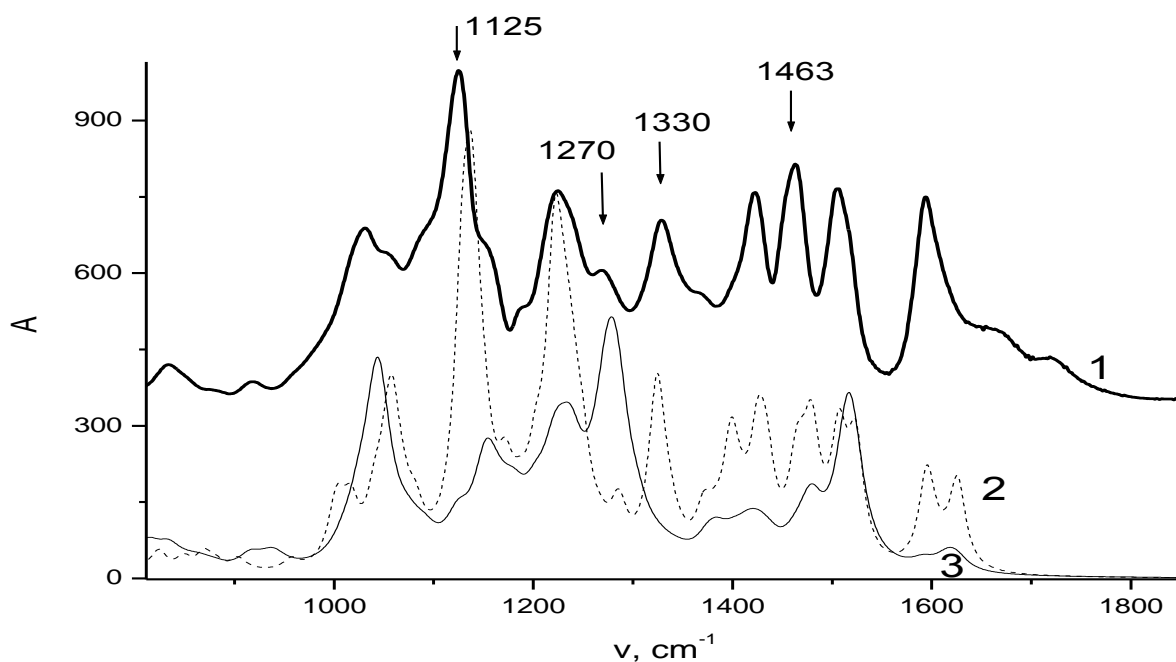


Рис. 2. ИК-спектр диоксанлигнина эвкалипта (*E. globulus*) (1), моделированные спектры в виде кривых поглощения S-S димера (2) и G-G димера (3)

Ранее было разрешено 26 полос поглощения в спектрах листовых лигнинов в области частот  $740-1840\text{ см}^{-1}$  [4]. В данной работе внимание уделялось наиболее интенсивным полосам при  $1125, 1270, 1328, 1465\text{ см}^{-1}$ , которые используются при анализе структуры природных, выделенных и растворенных лигнинов.

Наиболее интенсивная полоса в спектрах лиственных лигнинов около  $1125\text{ см}^{-1}$  является маркером присутствия сирингильной ароматики. По расчетам полоса формируется в результате наложения двух полос колебаний ароматических колец S-S димера с близкими частотами:  $1128.8\text{ (375)}$  и  $1119.5\text{ (315)}\text{ см}^{-1}$  (в скобках указаны интенсивности этих полос в относительных единицах). Оба колебания практически локализованы на одном из ароматических колец. Было выявлено, что данные моды колебаний связаны с плоскостным деформационным колебанием кольца и связи O-C метоксильной группы ( $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O-CH}_3$ ). В колебание с частотой  $1119.5\text{ см}^{-1}$  вклад вносят также деформация угла  $\text{C}_{\text{ар}}\text{OH}$  фенольной гидроксильной группы в плоскости кольца [5]. Отметим, что в модели G-G отсутствуют колебания на данных частотах, а малоинтенсивные колебания происходят с более высокими частотами  $1140\text{-}1145\text{ см}^{-1}$ .

Полосу при  $1330\text{ см}^{-1}$  также часто используют как показатель присутствия сирингильной ароматики в структуре макромолекул лигнина. По квантово-химическим расчетам S-S модели данная полоса поглощения возникает в результате колебаний при  $1311.6\text{ (92)}$  и  $1314\text{ см}^{-1}\text{ (156)}$ . Мода колебаний с частотой  $1311.6\text{ см}^{-1}$  соответствует плоскостной деформации нефенольного кольца, изменение связи  $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}$  в метоксильной группе и деформации угла гидроксильных групп в алифатической цепочки. При колебании с частотой  $1314\text{ см}^{-1}$  происходит деформация фенольного кольца в плоскости кольца, изменение связи  $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}$  в метоксильной группе и деформация угла в  $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O-H}$  фенольной гидроксильной группы [5]. Отметим, что в модели G-G наблюдаются колебания на данной частоте с малой интенсивностью.

Полосу около  $1270\text{ см}^{-1}$  используют как показатель присутствия гваяцильной ароматики. Расчеты показали, что в S-S модели имеется деформационное колебание фенольного сирингильного кольца с частотой  $1274\text{ см}^{-1}$  малой интенсивности (58). Модель G-G показывает три интенсивных колебания:  $1292\text{ см}^{-1}\text{ (52)}$  и два с близкой частотой  $1273\text{ см}^{-1}\text{ (114 и 146)}$  [6].

В области частот около  $1463\text{ см}^{-1}$  проявляются четыре деформационные колебания группы  $\text{-CH}_3$  сирингильного кольца с частотой около  $1466\text{ см}^{-1}$  и два колебания при  $1450\text{ см}^{-1}$  с интенсивностями в интервале 32-50. Модель G-G имеет две полосы около  $1466\text{ см}^{-1}$  и интенсивностями 41-59.

Таким образом, анализ теоретических данных показал, что основной вклад в полосу поглощения при  $1270\text{ см}^{-1}$  вносят деформационные плоскостные колебания гваяцильного кольца, интенсивные полосы при  $1125$  и  $1330\text{ см}^{-1}$  формируются в результате деформационных плоскостных колебаний сиригильного кольца. Можно отметить, что значительный вклад в формирование полосы около  $1460\text{ см}^{-1}$  вносят деформационные колебания  $-\text{CH}_3$  групп именно сиригильного кольца.

Результаты исследований позволили показать механизм формирования ряда аналитических интенсивных полос в спектрах лиственных лигнинов и использовать эти данные для усовершенствования методики оценки содержания S- и G-единиц в структуре лиственных лигнинов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin S.Y., Dence C.W. *Methods in lignin chemistry*. Berlin, Springer-Verlag, 1992.- 578 p.
2. Evtuguin D. V., Neto C. P., Silva A.M. S., Domingues P.M., Amado F.M. L., Robert D., Faix O. Comprehensive study on the chemical structure of dioxane lignin from plantation eucalyptus globulus wood // *J. Agric. Food Chem.* 2001. V. 49. P. 4252–4261.
3. Scott A. P., Radom L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree -Fock, Moller - Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory and semiempirical scale factors // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. N. 41. P. 16502–16513.
4. Derkacheva O.Yu. Estimation of aromatic structure contents in hardwood lignins from IR absorption spectra // *J. App. Spectroscopy*. 2013. V. 80. N. 5. P. 670–676.
5. Деркачева О. Ю., Ишанходжаева М.М., Федров А.В. Экспериментальное и теоретическое исследование ИК-спектров лигнинов // *Вестник СПбГУ. Физика и химия*. 2018. Т. 5 (63). Вып. 2. С. 6-13.
6. Karmanov A. P., Ishankhodzhaeva M. M., Derkacheva O. Yu. Experimental and quantum chemical study of biosynthetic lignin models – dehydropolymers // *Russian Chemical Bulletin*. 2017. V. 66. N. 4. P. 643–647.

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БУМАГИ НА ОСНОВЕ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ВВЕДЕНИЕМ ОТХОДОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

*У.Ж. Ешбаева, А.А. Джалилов*

*Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности*

The articles analyzed the consumption and production of paper over the years of independence of Uzbekistan. For the purpose of partial replacement of expensive raw materials in the conditions of the Toshkent qog'ozlari factory, paper based on cotton cellulose and waste of synthetic fibers from local industry was obtained. The dependence of the physicomechanical properties of experimental papers on the number and synthetic fibers was investigated.

It has been established that the use of fibrous semi-finished products from textile waste in a composition with cotton cellulose expands the raw material base of industry enterprises, improves the quality indicators of the final products and meets all the requirements of the standards.

В настоящее время потребность в бумажной и картонной продукции в Узбекистане составляет порядка 120 тыс. тонн, в целлюлозе - 36 тыс. тонн. Местный печатный рынок потребляет ежегодно около 110 тыс. тонн типографской и офсетной бумаги [1].

В Узбекистане нет достаточных запасов древесины, что определяет актуальность производства волокнистых полуфабрикатов из недревесного растительного сырья в бумажной промышленности. Пока в Республике для производства бумаги и картона используют привозную целлюлозу и макулатуру. Но высокая стоимость привозной древесной целлюлозы, и тенденция к ухудшению качества макулатурной бумаги, свидетельствуют о необходимости поиска новых видов целлюлозосодержащего сырья. Для производства целлюлозы важным источником сырья является использование в качестве альтернативного древесной целлюлозе, получаемая из однолетних травянистых и многолетних растений.

Следует подчеркнуть, что в республике ежегодное количество однолетних целлюлозосодержащих растений и их отходов составляет около 1200 тыс. тонн (рисовая солома не менее 300 тыс. тонн, пшеничная солома 350 тыс. тонн, гуза-пая 600-650 тыс. тонн) [2-3]. В хлопкоочистительных производствах выделяется 100-120 тыс. тонн отходов, которые могут служить ценным сырьем для различного назначения [4].

Технология изготовления бумаги в промышленных масштабах из чистой хлопковой целлюлозы экономически нецелесообразна. Добавление в бумажную массу отходов текстильной и химической промышленности позволит решить проблему эффективного и рационального использования сырьевых ресурсов, сэкономить дорогостоящую хлопковую целлюлозу, снизив себестоимость бумаги, значительно сократить потребность в завозе бумаги извне.

В Республике Узбекистан выпускается синтетическое полиакрилонитрильное (ПАН) волокно «нитрон», которое вырабатывается из тройного сополимера (92,5% акрилонитрила, 6,0% метилакрилата, 1,5% итаконовой кислоты) мокрым роданидным способом в виде штапельного волокна и жгута. Полиакрилонитрильное (ПАН) волокно «нитрон» широко используется в текстильном производстве. В производстве из-за нарушений в технологическом регламенте накапливается определенное количество брака – отходов ПАН-волокна. Использование таких отходов в бумажной промышленности поможет решить также важную экологическую проблему утилизации этих отходов.

Использование таких волокон для производства бумаги невозможно. Во время перемешивания, соединяясь друг с другом, они образуют хлопья, узелки, жгуты, которые препятствуют равномерному формированию бумаги. Поэтому для изготовления бумаги необходимо использовать отходы синтетического волокна, нарезанные на определенную длину. Прочность изготавливаемой бумаги существенно зависит от длины используемых отходов синтетического волокна.

### **Исследование данной проблемы**

Изготовление бумаги и оценку их качества проводили в испытательном центре по целлюлозе, бумаге, картону и изделиям из них - УзРИЦ ЦБКИ, Акционерном обществе «Toshkent qog'ozlari» по утвержденному технологическому регламенту.

Технология производства бумаги с добавлением синтетических волокон принципиально не отличается от производства бумаги из растительных волокон. Синтетические волокна имеют свои специфические особенности: они заключаются в необходимости резки волокон на определенную длину, изыскания способов получения устойчивых суспензий, выборе связующих веществ для обеспечения связи между волокнами в процессе формирования бумаги, ее отделки [5-6].

В данной работе разработано технологии получения новых видов бумаг, содержащих отходы хлопкоочистительной и текстильной промышленности Узбекистана (см. рисунок).



Технология производства новых видов бумаг на основе хлопковой целлюлозы из линта с введением отходов синтетического волокна

*Примечание:* \*ОСВ - Отходы синтетических волокон

\*ХЦЛ - Хлопковая целлюлоза из линта

\*АЭ-акриловая эмульсия

## Результаты и обсуждение

Свойства готовой бумаги определяются, прежде всего, свойствами исходной волокнистой суспензии. Наибольший интерес при технологическом прогнозировании механических свойств бумажного листа представляет взаимосвязь прочности исходной волокнистой суспензии и готовой бумаги [7]. Прочность бумаги, состоящей из нескольких компонентов, трудно предсказать заранее, она определяется прочностью, как индивидуальных волокон, так и прочностью межволоконных связей.

В исследованиях было изучено влияние отходов синтетического волокна на прочностные показатели бумаги. В таблице приведены результаты изготовленных вариантов экспериментальных бумаг.



Зависимость физико-механических свойств экспериментальных бумаг от состава композиции

Показатели	Варианты				
	1	2	3	4	5
Количество ОСВ* в бумажной массе, %	0	5	10	15	20
Количество ХЦЛ* в бумажной массе, %	100	95	90	85	80
Разрывная длина, м	3682	3585	3471	3314	2949
Разрывное усилие, Н	31,0	31,0	32,0	26,0	15,0
Излом, ч.д.п.	44	48	54	64	66
Зольность, %	4,0	4,3	4,6	4,6	4,9

Полученных показателей позволяет сделать вывод, что в целом включение химических волокон приводит к снижению прочностных показателей бумаги. Это можно объяснить тем, что при введении ОСВ разрушается надмолекулярная структура целлюлозы в результате разрыва межмолекулярных водородных связей, а также из-за различий молекулярных масс, полидисперсности и полярности макромолекул синтетических полимеров и целлюлозы. Эти данные согласуются с литературными данными [8].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaakko P. World paper markets up to 2020. Executive report 2005 / Jaakko Pöyry consulting, 2005. 241 p.
2. Вураско А.В., Дриккер Б.Н. и др. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при комплексной переработке соломы риса // Химия растительного сырья. – Москва, 2007. – № 2. – С.21-25.
3. Барбаш В.А., Трембус I.B., Гапон О.С. Тарный картон и писчая бумага из соломенных волокнистых полуфабрикатов // Упаковка. – Москва, 2009. – № 6. – С. 18-20.
4. Усманов Л.Д, Разиков К.Х, Маркомов К.М, Кадыров А.Н, Сидиков А. Структурные особенности линта и целлюлозы из тонкого и средневолокнистого хлопка // Сб. науч. трудов. АН Тадж. Р. 1982. –Т.25. –№ 2. – С. 92-96.
5. Анохин.А.П. Бессернистые методы выделения целлюлозы из стеблей хлопчатника и возможности ее использования: Автореф. на соис. уч. степ. канд. тех. наук. – Ташкент. 1984. 16 с.
6. Ешбаева У.Ж. «Офсетная бумага с введением синтетических полимеров». Дисс. на соискание степ. док. тех. наук. – Ташкент. 2017. – ТИТЛП. 230 с.
7. Ешбаева У.Ж., Рафиков А.С., Джалилов А.А. Бумага с введением синтетических полимеров. Монография. Ташкент. 2018. 206 с.
8. Листратенко В.И. Исследование печатных свойств синтетической бумаги: Дисс. на соис. уч. степ. канд. тех. наук. – Москва, МПИ, 1969. 125 с.

## ВЫДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ АРАБИНОГАЛАКТАНА И СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА ИЗ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА

*И.А. Карпов<sup>1</sup>, А.Д. Сергеев<sup>2</sup>, М.В. Коваленко<sup>2</sup>, Э.Л. Аким<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. Высшая школа технологии и энергетики*

<sup>2</sup> *«Группа «Илим»*

A technology for release of arabinogalactan and kraft lignin from black liquor is being developed. The process of separation of arabinogalactan and kraft lignin from black liquor was studied with regard to the technology of obtaining dissolving pulp from larch wood (without preliminary hydrolysis). Work on the study of samples of arabinogalactan and lignin was began and optimal release parameters were selected. Improving of technology for obtain higher purity of these products is continuing.

Лиственница является самой распространенной древесной породой в лесосырьевой базе Российской Федерации[1-3]. На ее долю приходится 51,2 % площади хвойных лесов и около 43 % всех запасов хвойной древесины, в то время как доля сосны составляет 23 %, а ели 19,9 %. До последнего времени лиственница имела ограниченное применение при производстве сульфатной целлюлозы. Это обусловлено прежде всего высокой плотностью древесины лиственницы и большим содержанием в ней водорастворимых гемицеллюлоз (арабиногалактана - АГ), продукты деструкции которого поглощают избыточное количество щелочи, что приводит к увеличению расхода щелочи на варку.

Интересным вариантом является использование древесины лиственницы в качестве сырья для производства растворимой целлюлозы. В то время, как при получении такой целлюлозы из других пород древесины перед сульфатной варкой проводят водный предгидролиз, при котором гемицеллюлозы деструктируются до моно- или олигосахаридов, при низкотемпературной водной экстракции из лиственницы АГ экстрагируется в полимерной форме, без существенной деструкции.

Особенности строения лиственницы (большое количество водорастворимых веществ) являются хорошей предпосылкой для разработки технологии варки растворимой целлюлозы без традиционной стадии водного и парового предгидролиза.

Для разработки технологии сульфатной варки растворимой целлюлозы и извлечения технического АГ из чёрного щелока представляет

интерес выделение смеси АГ и лигнина из черного щелока, т. е. после пропитки щепы и экстракции АГ смесью белого и черного щелока при достаточно низкой температуре - 110-120°C. Эти предпосылки послужили основой разработки технологии и проведения опытно-промышленных испытаний в филиале АО «Группа» Илим» в г. Усть-Илимске, при которой пропитку, экстракцию и отбор экстракта проводили в зоне пропитки гидравлической варочной установки.

Во время выработки для исследования и разработки способа получения технического АГ были отобраны образцы черного щелока после пропитки. Были измерены концентрация эффективной щелочи, плотность, содержание сухих веществ, содержание лигнина и зольность черного щелока. После исследования черного щелока приступили к получению АГ. Для выделения АГ был принят способ осаждения ацетоном.

Перед осаждением черный щелок подкисляли серной кислотой до нейтрального значения рН, затем проводили концентрирование на вакуумном испарителе и последующее осаждение 1,5-кратным объемом ацетона с добавлением 0,3 % хлорида натрия и сушка при 60 °С. Были получены образцы с соотношением арабиноза:галактоза 1:6,75 и массовой долей золы 76,7 %. В связи с высоким показателем зольности начали поиск решения данной проблемы.

При исследовании образцов АГ было выяснено, что в нем содержится небольшое количество лигнина (до 2,0 %). Но при определении содержания водорастворимых веществ образец полностью растворился в воде. Для выяснения природы этого явления было начато исследование влияния АГ на растворимость сульфатного лигнина в воде. После специальной обработки (know how) был выделен комплекс АГ-лигнин. Определено максимальное соотношение АГ:лигнин в комплексе (1:10). Обнаруженный эффект растворения лигнина в водных растворах в присутствии АГ может значительно расширить область его практического применения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н.И. Никитин «Химия древесины и целлюлозы», Изд-во АН СССР, 1963г, Монография.
2. Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А. Водорастворимые вещества лиственницы и возможности их использования //Химия древесины, 1983, №2, с. 89-96.
3. Цветаева И.П., Паскорова Е.Д. Изменение состава арабогалактана сибирской лиственницы в зависимости от режимов его выделения из древесины. //Ж. прикл. химии, 1962, т. 35, вып.5, с.1128-1132.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И САЖИ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КОСТОЧЕК ФРУКТОВ

*В.Ю. Конюхов, Т.Т.Х. Нгуен, О.И. Воробьева., А.В. Нистратов  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

The method of the reversed gas chromatography investigates the adsorptive properties of absorbent coal of MeKS received from bonelets of fruit. Isotheric heats of adsorption of water and heptane are defined, they are compared to similar values for a surface of oil and acetylene coals.

Косточки фруктов и плодов является отходом переработки сельскохозяйственной продукции. Одним из методов утилизации косточек является их термическая переработка с целью получения высококачественных адсорбентов – активных углей (АУ) и сажи. Полученные угли могут использоваться в медицинской практике в качестве гемосорбентов и энтеросорбентов. Сажа может найти применение в полиграфии для получения черной краски офсетной печати – основном способе печати.

Данная работа посвящена исследованию адсорбционных свойств (гидрофильность поверхности) образцов углей, полученных из косточек. Актуальность таких исследований обусловлена тем обстоятельством, что при взаимодействии увлажняющего раствора и печатной краски в процессе офсетной печати происходит образование эмульсий обратного типа (вода в масле). Интенсивность такого эмульгирования зависит как от свойств связующего краски, так и от свойств поверхности пигмента: дополнительное количество воды может концентрироваться в приповерхностном слое гидрофильного пигмента. В красках же, содержащих пигменты с гидрофобной поверхностью, вода эмульгируется только в фазе связующего краски.

Ранее нами методом обращённой газовой хроматографии была исследована адсорбционная способность поверхности пигментов триадных красок и углей, полученных из лигнина [1]. Определены дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции воды и гептана (тестирующие вещества) при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе  $q_{st}$  на масляной саже: – 47,2 кДж/моль (для воды) и –52,3 кДж/моль (для гептана) и на саже ацетиленовой: –24,6 кДж/моль

(для воды),  $-47,6$  кДж/моль (для гептана) [2]. Т.е. поверхность обеих саж гидрофобная: соотношение  $q_{st}$  воды и гептана меньше 1.

В данной работе изучены адсорбционные свойства поверхности угля МеКС, полученного из косточкового сырья и модифицированного полимеризующимися добавками (изготовитель АО «ЭНПО «Неорганика»). Вычисленные теплоты адсорбции сравнили с аналогичными значениями для поверхности масляной и ацетиленовой саж.

Измерения проводили на хроматографе «Кристалл 200М» с катарометром в качестве детектора. Уголь МеКС в виде тонкодисперсного порошка наносили на поверхность инертного носителя и затем смесь помещали в стеклянную хроматографическую колонку длиной 40 см и диаметром 3 мм.

Получали зависимость времени удерживания воды и гептана (тестирующие вещества) от температуры. Далее вычислили  $V_{уд}$  – удельные удерживаемые объёмы, отнесённые к единице поверхности и приведенные к температуре 273 К. Оказалось, что для обоих тестирующих веществ опытные точки в координатах  $\ln V_{уд}$  от  $1/T$  группируются вдоль прямых. Это позволило из тангенса угла их наклона вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции воды и гептана  $q_{st}$ .

Теплоты адсорбции при различных степенях заполнения поверхности определяли также из изостер адсорбции, которые получали, построив изотермы при различных температурах по стандартной методике [3].

Определенные таким образом теплоты  $q_{st}$  близки к приведенным выше для традиционных саж. Это позволяет рекомендовать сажи из косточек фруктов для производства черных красок офсетной печати.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конюхов В.Ю., Петина Е.С., Попова Н.Г. Исследование адсорбционных свойств углей, полученных из лигнина // Физикохимия растительных полимеров: Тез. докл. науч. конф. - Архангельск. - 2015. - С. 140–142
2. Конюхов В.Ю., Богатырева А.Ю. Исследование адсорбционных свойств каталитической сажи газохроматографическим методом. Известия ВУЗов. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2007, №2, - С. 28 –33.
3. Конюхов В.Ю., Аншакова А.В. Исследование растворимости рифабутина в воде в присутствии циклодекстрина методом обращенной газовой хроматографии // Журнал прикладной химии. - 2017. - Т. 90. - Вып. 2. - С. 187 - 191.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОЛОЧЕК СЕМЯН РАННЕГО КАРБОНА

*Л.С. Кочева<sup>1</sup>, А.П. Карманов<sup>2</sup>, О.П. Тельнова<sup>1</sup>, J.E.A. Marshall<sup>3</sup>,  
С.А. Покрышкин<sup>4</sup>, А.А. Кудрявцев<sup>5</sup>*

*<sup>1</sup>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия*

*<sup>2</sup>Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия*

*<sup>3</sup>School of Ocean and Earth Science, University of Southampton, National  
Oceanography Center, United Kingdom*

*<sup>4</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет имени  
М.В. Ломоносова, ЦКП «Арктика», г. Архангельск, Россия*

*<sup>5</sup>ООО «Тескан», г. Санкт-Петербург, Россия*

The results of a study of the most ancient early Carboniferous seeds in the history of the Earth, which were extracted from the rocks of Tournaisian age (Pease Bay formation) in the north-eastern part of Scotland, are considered. The task of this work was to test the hypothesis of the presence of lignin in the composition of seed shells of the oldest seed plants that lived about 360 million years ago.

Появление лигнина у девонских растений ~~можно~~ мы рассматривать ем как инновационную тенденцию в эволюции высших растений. Эта инновация коррелируется со временем возникновения древесного габитуса у археоптерисовых – фактора, сыгравшего одну из основных ролей в формировании первых лесных сообществ в истории Земли и сопутствующих им планетарных событий (становление почв, изменение состава атмосферы и др.). Возможно, процесс лигнификации явился немаловажным фактором в экспансии высшими растениями суши и формировании новой репродуктивной стратегии в мире растений.

Задача настоящей работы состояла в проверке гипотезы о том, что в состав оболочек самых семян – раннекаменноугольных (примерно 360 млн. лет назад) входил лигнин, который в качестве структурного компонента как вегетативных, так и репродуктивных частей растения, обеспечивал устойчивость структур к физическим, химическим и биологическим воздействиям.

Фоссилизированные семена извлечены из пород турнейского возраста (ранний карбон, формация Pease Bay) в северо-восточной части Шотландии. Визуализация образцов семян, получение электронных

изображений микроскульптуры поверхности (рис. 1), а также выполнение микроанализа включений осуществлялись на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN MIRA3 с катодом высокой электронной яркости типа Шоттки. Для реконструкции условий fossilization раннекаменноугольных семян был выполнен рентгеновский микроанализ различных включений на поверхности семян в комплексе СЭМ с энергодисперсионным детектором EDS X-MAX 150 и ориентационным детектором дифракции обратнорассеянных электронов EBSD Symmetry с последующей обработкой в программном пакете Aztec Advanced Oxford Instruments. Дополнительно были выполнены наклонные срезы семян с последующей полировкой микровключений широким пучком высокоэнергетичных ионов  $Ar^+$  под углом  $30^\circ$  на установке Technoorg Linda SEM Prep2 для визуализации и микроанализа внутреннего строения семян. Важно отметить, что оболочки семян плохо проводят электрический ток, и для их изучения методами электронной и/или ионной микроскопии необходимо провести предварительное напыление поверхности слоем токопроводящего материала, например, хрома толщиной 10 нм.

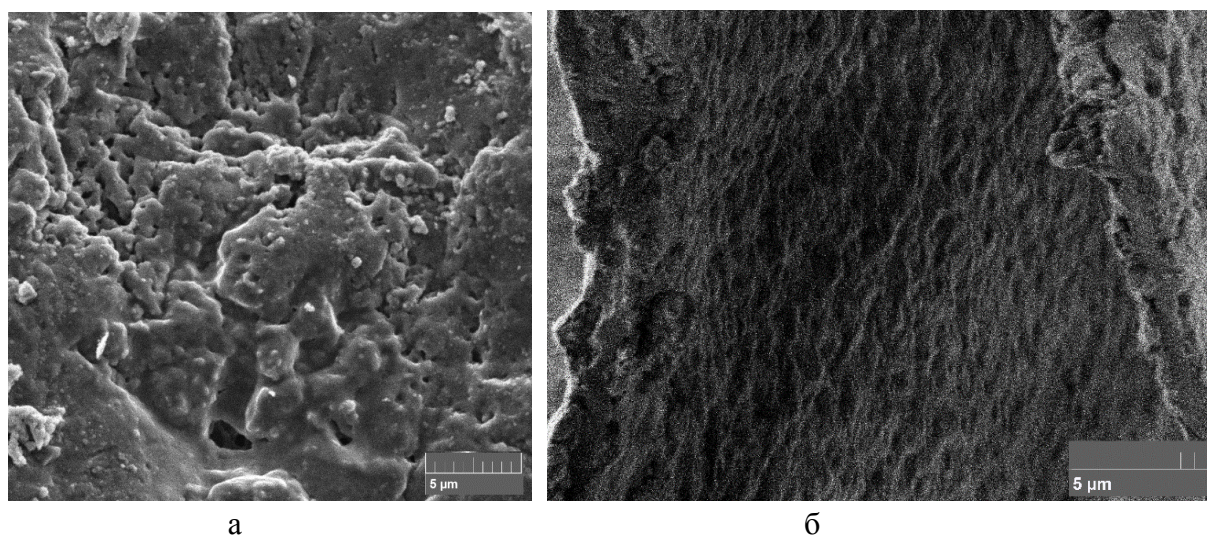


Рис. 1 (а, б). Фрагменты поверхности раннекаменноугольных семян.

Установлено, что оболочки семян преимущественно состоят из углерода с многочисленными примесями, характерными для процесса fossilization. Спектр характеристического рентгеновского излучения, полученный с большой площади оболочки семени, представлен на рис. 2. Дальнейший микроанализ поверхности и ионных сечений в глубину

показал преимущественное распределение включения Fe-S вблизи поверхности в виде россыпи кубиков или в форме «улья» (рис. 3).

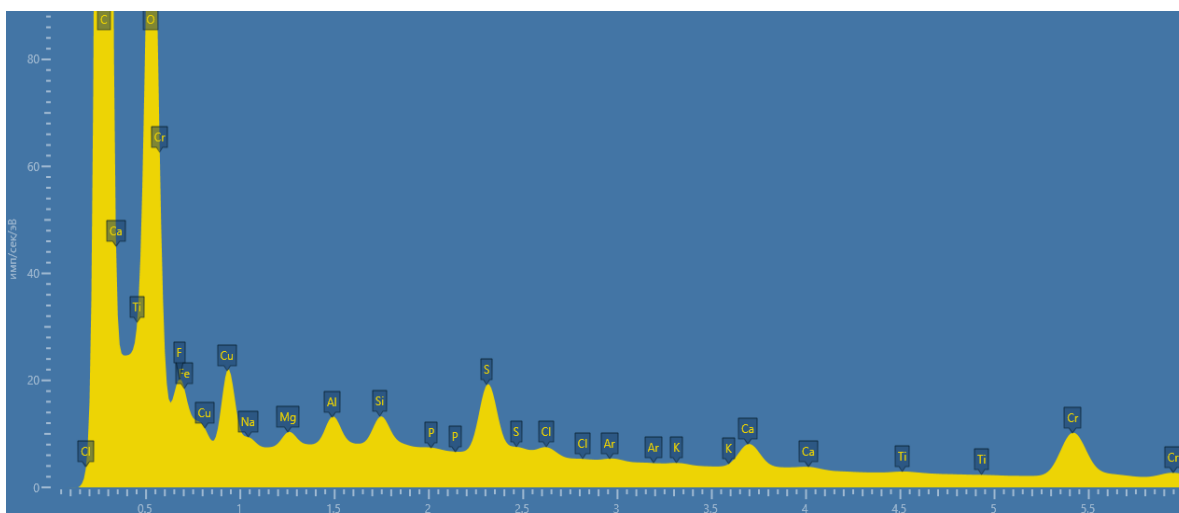


Рис. 2. Элементный состав оболочки семени

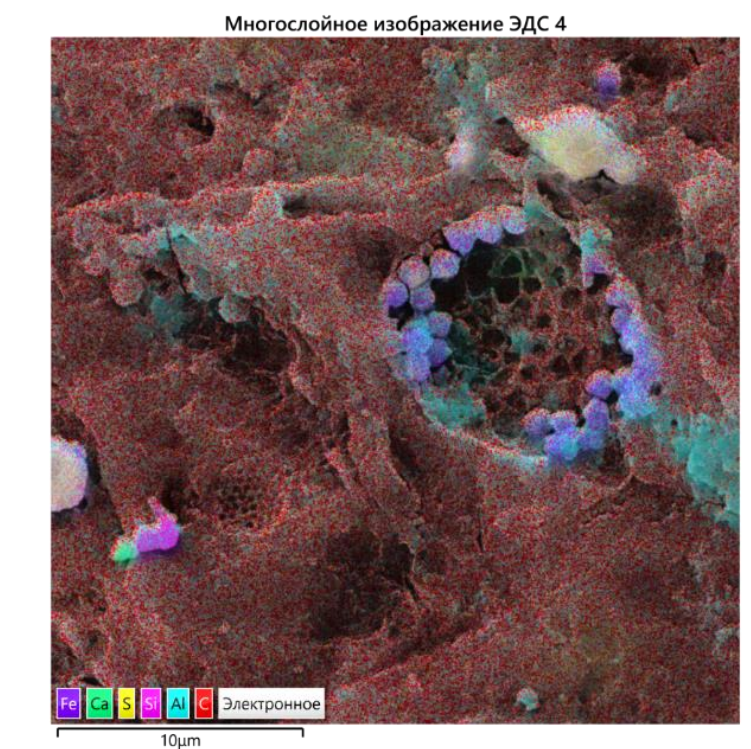


Рис. 3. Включения Fe-S в поверхностном слое в виде россыпи отдельных кубиков или в форме «улья» – фрамбоидов

Расшифровка дифракционных картин обратнорассеянных электронов (EBSD), полученных с таких включений, определила с погрешностью по среднему угловому отклонению  $0.3^\circ$ , что обнаруженные



частицы с содержанием Fe-S представляют собой фазу кубического пирита с весовым содержанием Fe 33% и S 67% (рис. 3). Считается, что наиболее благоприятны для образования пирита морские эвксинные обстановки.

Для проверки гипотезы о наличии лигнина в составе оболочек семян каменноугольных растений в качестве диагностического метода применена ЭПР-спектроскопия (радиоспектрометр SE/X-2547 RadioPAN, эталон концентрации парамагнитных центров – образецДФПГ 910-06/07 с количеством спинов  $1.96 \cdot 10^{17}$ ). Согласно полученным данным, значение g-фактора (2.0032) и ширина линии  $\Delta H$  (0,64 мТл) органических радикалов  $C^\bullet$  (самая интенсивная линия спектра) однозначно указывают на присутствие в исследуемом образце кислородсодержащих функциональных групп, характеризующихся значительной делокализацией неспаренного электрона на фрагментах с сопряженными двойными связями, то есть фенилпропановых структурных единиц. Концентрация углеродных радикалов в исследуемом образце ( $12 \times 10^{18}$  спин/грамм) на 2-3 порядка превышает этот показатель для современных лигнинов.

Пиролиз (газовый хромато-масс спектрометр GCMS-QP2010 Plus с пиролизером EGA/PY-3030D, Frontier lab, Япония) проводили, используя следующие режимы: однократный пиролиз при 450 °С, медленная термодесорбция 100-600 °С, ступенчатый пиролиз по температурам 50-150, 150-250, 250-450 и 450-650 °С (рис. 4). При пиролизе фоссилизованных семян образуется 257 низкомолекулярных продуктов с большим количеством гидроксифенильных фрагментов. Идентифицировано 53 фенола, основными фенольными соединениями пиролиза исследуемых образцов являются изоэвгенол, 3,5-диметокси-4-гидроксифенилуксусная кислота, 4-((1E)-3-гидрокси-1-пропенил)-2-метоксифенол, сиреневый альдегид и некоторые др. Полученные данные позволили провести реконструкцию химической структуры лигнина оболочек семян раннего карбона, который следует отнести к композиционно однородным лигнинам *n*-кумарового типа (соотношение Н:G:S=99.6:0.2:0.2).

*Исследования выполнены в рамках Государственного задания (НИР) Института геологии (ГР № АААА-А17-117121270037-4) и Проекта по программе фундаментальных исследований УрО РАН № 18-5-5-50.*

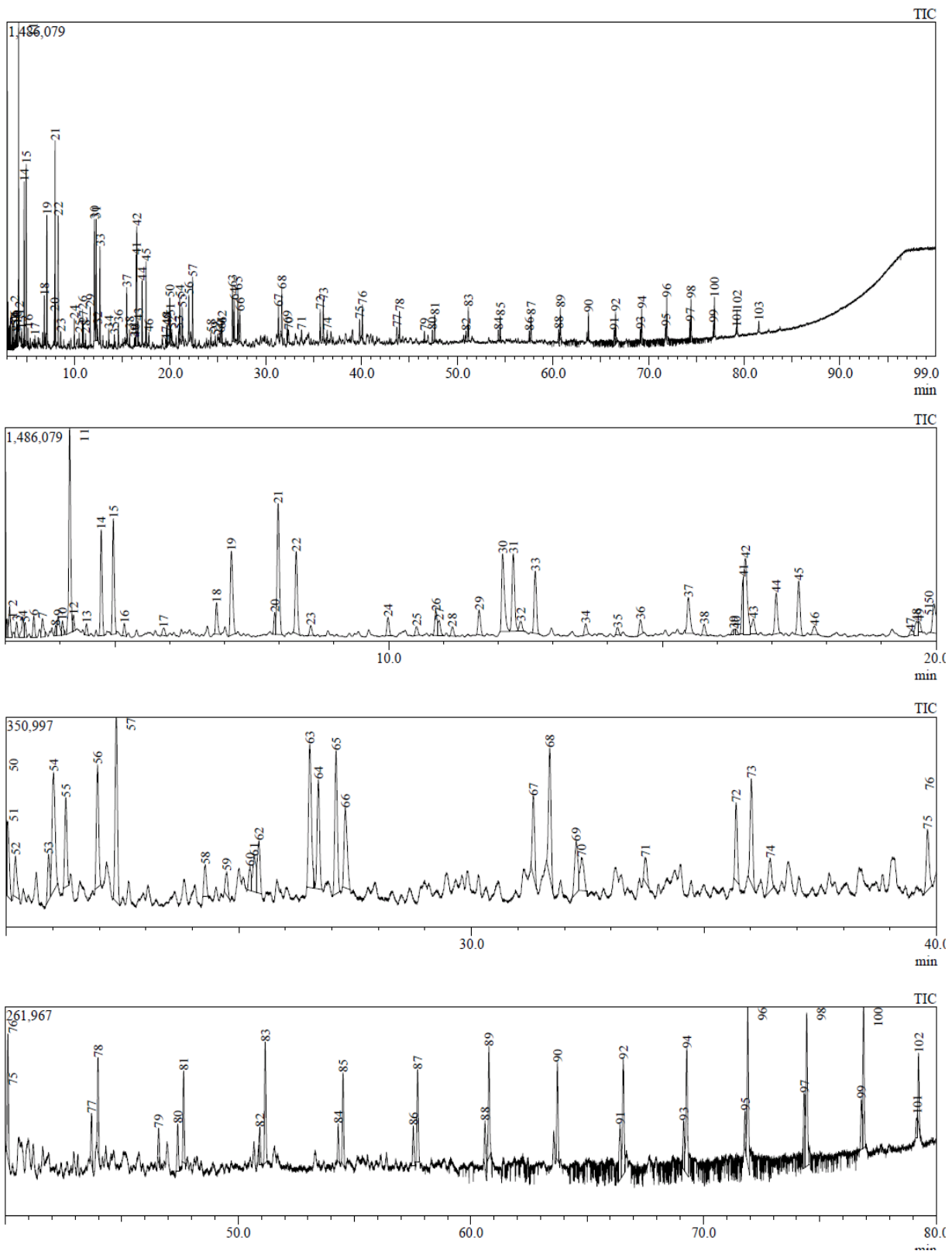


Рис. 4. Пиролизическая газовая хроматограмма семян, ступенчатый пиролиз 450-650 °С

## СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИОКСАНЛИГНИНА АРАУКАРИИ

Л.С. Кочева<sup>1</sup>, А.П. Карманов<sup>2</sup>, М.В. Миронов<sup>3</sup>, В.А. Белый<sup>4</sup>, И.Н. Полина<sup>3</sup>,  
С.А. Покрышкин<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup>Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

<sup>3</sup>Сыктывкарский лесной институт, г. Сыктывкар, Россия

<sup>4</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

<sup>5</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет

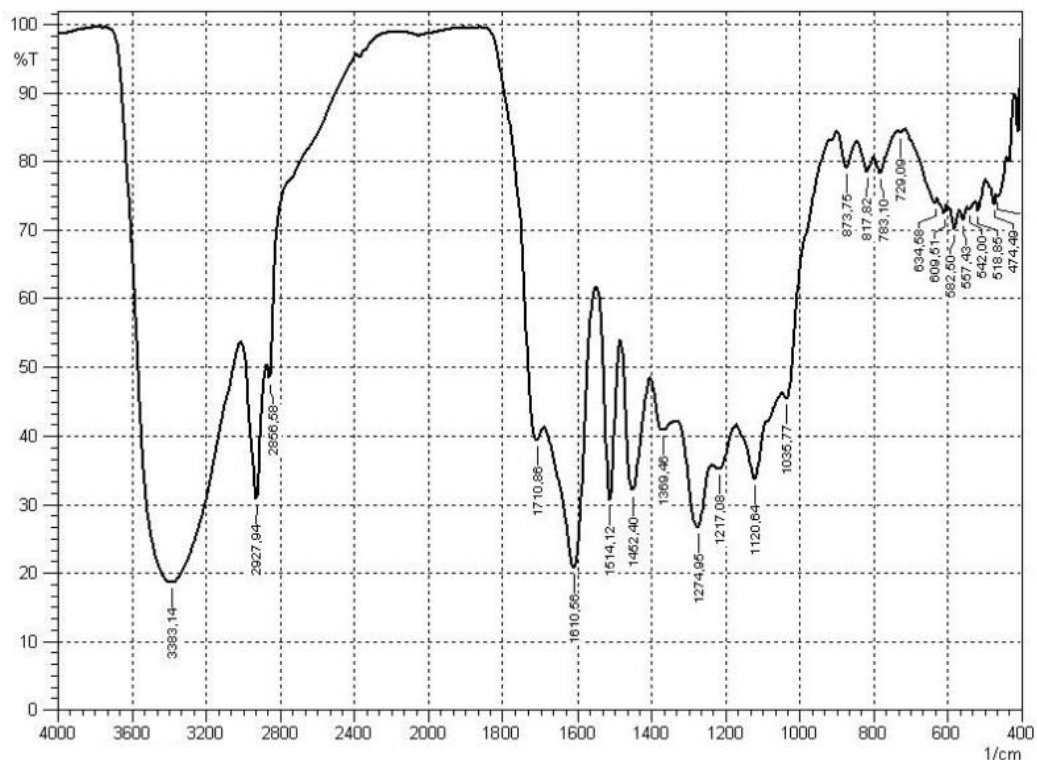
имени М.В. Ломоносова, ЦКП «Арктика», г. Архангельск, Россия

The data about the chemical structure of dioxanelignin of the araucaria *Araucaria*, which relates to the relict plants, are cited. The special features of the structural organization of the lignin of araucaria, which distinguish it from the contemporary coniferous lignins, are revealed.

Одной из актуальных проблем химии растительных полимеров до настоящего времени остается изучение эволюции лигнина. Когда появились первые лигнины, какие функции они выполняли, и каким образом изменялась их структурная организация – ответы на эти вопросы представляют интерес и для других областей современного естествознания, таких как палеоботаника, углехимия, физиология растений. Полезную информацию о филогении лигнина может дать изучение реликтовых растений, которые являются своеобразными носителями информации о прошлых геологических эпохах.

Объектом исследования служили ветки араукарии *Araucaria* (о. Крит, Греция). Препарат диоксанлигнина араукарии (DL-Ar) получали по методу Пеппера. Выход 22.7 % от лигнина Комарова.

ИК-спектр DL-Ar (IRprestige 21, Shimazu, Япония) содержит основные характерные для лигнинов полосы поглощения: ~ 1720, 1500, 1600, 1465, 1430, 1225, 1270, 1330, 1030 см<sup>-1</sup> (см. рисунок). Количественная обработка спектров показала ряд отличий DL-Ar от современных лигнинов. На основании детального анализа ИК-спектра можно констатировать, что лигнин араукарии, имея в своей структуре схожие черты как с лигнинами G-типа, так и GS- и GSH-типа, не принадлежит ни к одному из них.



ИК-спектр диоксанлигнина араукарии *Araucaria*

Согласно полученным данным  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии (спектрометр Bruker AM-300), в химической структуре DL-Ar присутствуют, в основном, структурные единицы двух типов – гваяцильные и *n*-кумаровые.

Наиболее интенсивной линией ЭПР-спектра (радиоспектрометр SE/X-2547 RadioPAN) исследуемого образца DL-Ar является сигнал органического углеродного радикала, который представляет собой практически изотропный синглет, по форме близкой к лоренцевой, с небольшой асимметрией. Значение *g*-фактора составляет 2.0036, что соответствует феноксильному радикалу. Ширина линии по точкам экстремумов производной  $\Delta\text{H}$  равна 0.524 мТл, что несколько ниже, чем у современных лигнинов, но, в целом, укладывается в параметры, позволяющие говорить о наличии фенилпропановой структурной единицы. Концентрация парамагнитных центров в исследуемом образце составляет  $0.3 \times 10^{18}$  спин/грамм, что существенно превышает этот показатель для современных древесных лигнинов и свидетельствует о большом количестве феноксильных радикалов в структуре лигнина араукарии.

При пиролизе (газовый хромато-масс спектрометр GCMS-QP2010 Plus с пиролизером EGA/PY-3030D, Frontier lab, Япония) исследуемого образца DL-Ar образуются 75 низкомолекулярных продуктов. На

основании анализа идентифицированных фенолов установлен композиционный состав DL-Ar, указывающий на принадлежность этого лигнина к гваяцильно-*n*-кумаровому или GN-типу. По количественному соотношению H-, G- и S-структурных единиц лигнин араукарии заметно отличается от современных хвойных лигнинов.

*Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН и ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова в рамках Государственного задания (НИР) Института геологии (ГР № АААА-А17-117121270037-4).*

## **ПОЛИСАХАРИДЫ И ГЛИКОПРОТЕИНЫ БЫСТРО ДЕЛЯЩИХСЯ КЛЕТОК ПАСЛЕНОВЫХ (SOLANACEAE- SOLANUM TUBEROSUM) – ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

*В.Д. Красиков, Н.И. Горшков, И.И. Малахова  
Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт  
высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

Полисахариды являются одним из основных классов природных полимеров. Структурное разнообразие природных полисахаридов не ограничивается только первичной структурой (моно- или гетерополисахариды) и конформацией (линейные, разветвленные, циклические). Превращение гидроксильных групп остатка моносахарида в кислотные группы окислением или этерификацией неорганическими многоосновными кислотами в природных полисахаридах приводит к созданию уникальных по своим свойствам полиэлектролитов. Такие углеводсодержащие биополимеры играют важную роль во многих процессах межклеточных взаимодействий. Молекулы полисахаридов, благодаря гликозидной гидроксигруппе восстанавливающего конца, могут присоединяться к молекулам неуглеводной природы, например, к белкам и пептидам с

образованием гликопротеинов и протеогликанов, к липидам с образованием гликополисахаридов и гликопептидов и т.д. В последнее время все в большем количестве белков, в том числе ферментов, находят углеводные компоненты. Таким образом, не удивительно, что природные полисахариды рассматриваются как один из самых сложных и динамических по структуре класс биополимеров. Все это объясняет огромное внимание проявляемое химиками и биохимиками к этим сложнейшим биополимерам и определяет фундаментальность аналитических, структурных, физико-химических исследований.

Интерес к выделению и установлению структурных характеристик полисахаридов растительного происхождения, в том числе извлекаемых из *Solanum tuberosum*, возник достаточно давно. Известно, что клетки картофеля содержат самые разнообразные полисахариды – гомо-, линейные и сильно разветвленные. К ним относятся целлюлоза, гемицеллюлоза, галактоксиломаннан, глюкуроноарабиноксилан, ксилоглюкан, гликоманнан, рамногаллатоуранин и др. Наибольшее содержание (до 30%) имеют сильно разветвленные пектины и их сложные эфиры. Все эти природные макромолекулы обладают выраженными биологически активными свойствами от сильно токсичных веществ (конъюгаты со стероидами – альфа-соланин и альфа-хаконин) до полисахаридов с выраженным противоопухолевым эффектом.

Методы выделения фракций различных фитосахаридов основаны в основном на экстракционных и осадительных технологиях щелочными и кислотными системами, водорастворимыми органическими растворителями. Применяется даже такой экзотический для многих исследований способ как сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода.

Одним из широко используемых методов извлечения полисахаридов из растительного сырья является твердофазная экстракция (флэш-хроматография) на обратно-фазных кремнеземах, пористом графите (как экспрессный способ разделения фракций). Для выделения и анализа полисахаридов также широко используется гель-фильтрационная и эксклюзионная хроматография.

Структурные и молекулярно-массовые характеристики являются определяющими при выделении целевых полисахаридов для терапии того или иного заболевания. Их исследованию посвящено множество работ. В основном методология основана на разложении полисахаридов различными способами, включая ферментативное расщепление, периодатное окисление (распад по Смитсу), метилирование с последующим анализом

продуктов методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Но наиболее информативными являются спектральные методы  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  спектроскопия ЯМР, ИК спектроскопия и масс-спектрометрия. Комбинация спектральных методов позволяет получить достоверные сведения о структуре, составе и разветвленности полисахаридов.

Однако, несмотря на значительный материал, посвященный, полисахаридам и сопутствующим соединениям (белки, витамины, олигосахариды), выделяемым из картофеля, данные о свойствах и структуре полисахаридов быстро-делящихся клеток картофеля в литературе отсутствуют.

Краткий обзор развития современных методов исследования в области выделения и анализа природных полисахаридов на примере фитосахаридов и их композитов из продуктов быстро делящихся клеток картофеля *Solanum tuberosum* L предложен в данной работе.

## **ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИГНОУГЛЕВОДНОЙ МАТРИЦЫ ДРЕВЕСИНЫ В ХОДЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ**

*К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, М.А. Гусакова<sup>1</sup>, А.А. Красикова<sup>1</sup>, А.Д. Ивахнов<sup>1,2</sup>,  
С.С. Хвиюзов<sup>1</sup>, Д.Г. Чухчин<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>ФГБУН ФИЦКИА РАН, Архангельск.*

*<sup>2</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова.*

The investigation of impact of thermochemical activation on the lignocellulose matrix structure in sub- and supercritical conditions was carried out. The availability of these methods application for deeper and more detailed study of morphological characteristics of the wood substance's structure and also for labile and stable sites detection during different types of thermochemical activation was shown.

При разработке современных способов переработки древесного сырья необходимо принимать во внимание сложность макро- и

микроструктуры древесной матрицы, сформированной в процессе биосинтеза основных компонентов биомассы, особенности химической природы и свойств компонентов, а также их распределение в древесном веществе [1]. Биохимические процессы синтеза и самоорганизации компонентов лигноуглеводной матрицы приводят к образованию сложной многокомпонентной системы, рассматриваемой как нанобиокомпозит. Под нанокомпозитами понимают композиционные материалы, характерной чертой которых является нанометровый размер их структурных элементов. Если составной частью материалов являются полимеры биологического происхождения, то используют термин «нанобиокомпозиты». С точки зрения физической химии полимеров, нанобиокомпозит является гетерогенной системой, состоящей из составных частей – фаз с присущими им химическим составом, макроскопическими свойствами и отделяющихся друг от друга поверхностями, при переходе через которые свойства резко меняются. К его фазам относятся твердый раствор лигнина в гемицеллюлозах, твердый раствор гемицеллюлоз в лигнине, микрофибриллы целлюлозы с образующимся на их поверхности переходным слоем гемицеллюлоз, обеспечивающих совместимость фаз на границе их раздела. Концепция термодинамической неравновесности лигноуглеводной матрицы [2] позволяет рассматривать методы термохимической активации - сверхкритические флюидные технологии (СКФТ) и технологии взрывного автогидролиза (АГ) как инструмент для направленного изменения структуры и свойств подобного биокомпозита на молекулярном уровне, а также как способ более глубокого изучения и понимания морфологического строения древесного вещества.

Таким образом, целью данной работы является получение новых данных об особенностях ультрамикростроения и надмолекулярной структуры древесной матрицы хвойных как нанобиокомпозита с использованием методов суб- и сверхкритических воздействий.

В качестве объекта исследований были выбраны образцы древесины можжевельника *Juniperus Communis* L. (возраст образца  $85 \pm 5$  лет), предварительно высушенные до воздушно-сухого состояния и измельченные (фракция 1-2 мм). Изменения, происходящие в клеточной стенке и сопровождающие процессы термохимической активации, фиксировались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновского анализа, ИК-Фурье и УФ - спектроскопии.

Термохимическая активация взрывным АГ проводилась в Laboratory of Biomass Eco-Efficient Conversion (Latvian State Institute of Wood



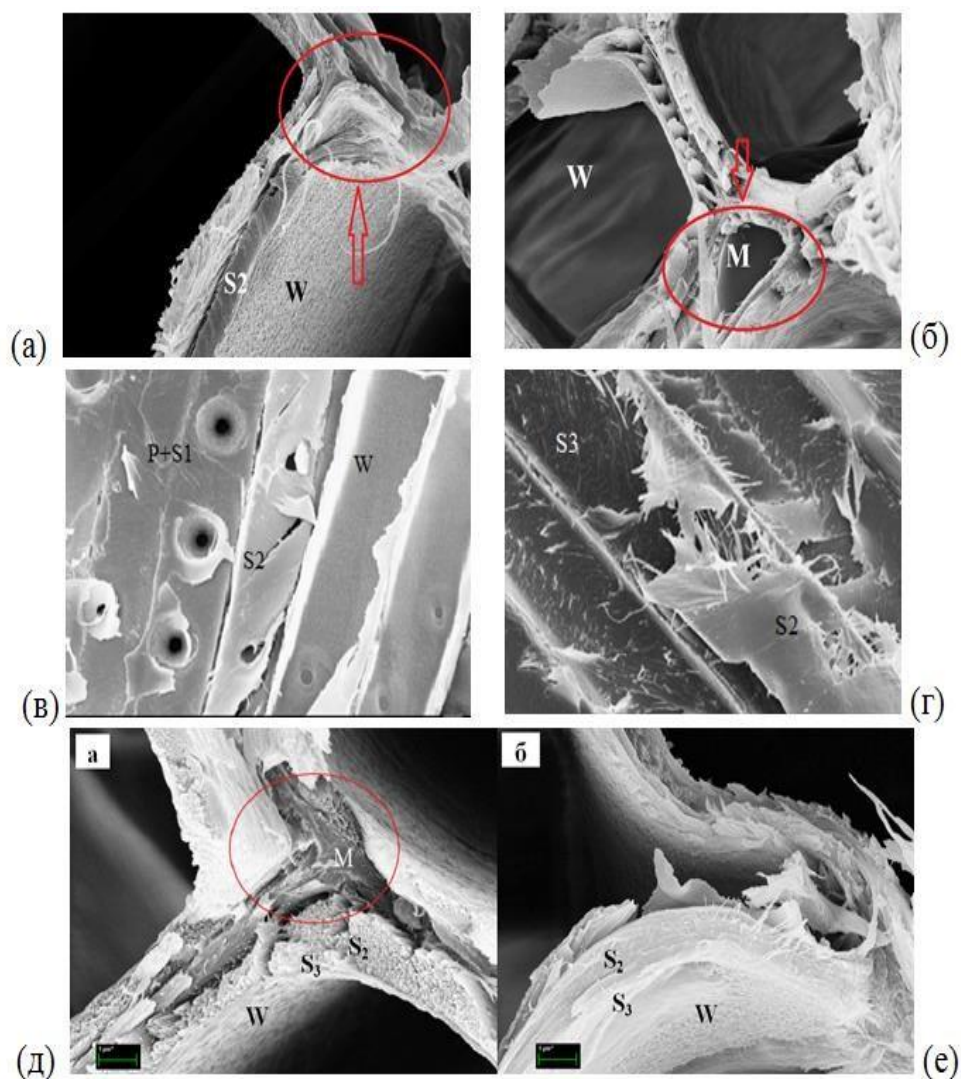
Chemistry) в аппарате периодического действия емкостью 0,5 л при давлении 32 бар, температуре 235°C в течение 3 минут, с последующими стадиями водной экстракции, щелочной экстракции 0,4%-м раствором NaOH и осаждением HCl.

Сверхкритическая флюидная экстракция (СКЭ) образцов древесины бинарным растворителем, в состав которого входит сверхкритический CO<sub>2</sub> с соразтворителем, проводилась в установке SFE-5000 (Thar Process, USA). Параметры обработки: температура 120 °C, давление 250 атм, время обработки – 1 час, скорость подачи CO<sub>2</sub> - 25 мл/мин, скорость подачи соразтворителя - 5 мл/мин.

По современным представлениям, основными составляющими критических воздействий являются повышенные температура и давление, а в случае СКЭ еще и добавка химических реагентов - соразтворителей. Механизм воздействия на древесную матрицу в процессе автогидролиза заключается в каталитическом действии образующихся при деацетилировании гемицеллюлоз муравьиной и уксусной кислот на процессы разрушения слабых эфирных и Н-связей в лигноуглеводном комплексе [3]. За счет остаточного содержания фенольных структур домены лигнина межклеточного пространства соединены с углеводной матрицей Н-связями, которые легко разрушаются под воздействием кислот. Следовательно, лигнин в твердом растворе гемицеллюлоз в лигнине более подвижен по отношению к углеводной матрице при внешних воздействиях на древесину, благодаря чему происходит его частичная деполимеризация, и, как следствие, экстракция из межклеточного пространства, что подтверждается и проведенными морфологическими исследованиями (см. рисунок, а,б, таблицу).

Компонентный состав древесины можжевельника до и после обработок, г/100 г исходной необработанной древесины

Образец	Лигнин Классона	Целлюлоза	Легко- гидро- лизуемые поли- сахариды (ЛПП)	Вещес- тва, экстра- гируе- мые эта- нолом	Вещества, экстраги- руемые горячей водой	Выход древесного остатка после обработки, %
Исходный образец	30,20	43,10	18,71	4,50	2,66	100
После АГ	22,58	27,75	0,24	6,48	3,83	60
После СКЭ с уксусной кислотой	29,02	39,83	14,83	1,73	2,12	93
После СКЭ с этанолом	33,05	41,54	16,17	0,43	1,19	98
После СКЭ с ДМСО	29,0	43,10	16,90	1,05	3,55	96



Изменения в структуре клеточной стенки  
(а, в – до АГ; б, г – после АГ; д- до СКЭ; е – после СКЭ)

После обработки АГ наблюдаются также изменения, связанные с механическим воздействием. При этом стоит отметить, что наиболее объемный слой вторичной клеточной оболочки S2 сохраняет спиральную структуру (рисунок, в, г), что свидетельствует об устойчивости подобных структур при этом воздействии.

Химизм происходящих при СК-обработке процессов аналогичен химизму при АГ, и определяется воздействием соразтворителя на слабые химические связи. Высокая проникающая способность СК-СО<sub>2</sub> обуславливает усиление химического воздействия за счет улучшения доступа соразтворителя к более глубоким слоям клеточной стенки. По аналогии с автогидролизом, более выраженное воздействие на древесную

матрицу оказывает СКЭ с уксусной кислотой в качестве соразтворителя (таблица). Однако, обработка в сверхкритических условиях оказывает более мягкое воздействие на лигноуглеводную матрицу, ввиду отсутствия механической составляющей воздействия, а также более низкой температуры проводимой обработки [4] и позволяет сохранить первичную структуру полимеров. В ходе воздействия на слабые Н- и эфирные связи происходит удаление низкомолекулярных компонентов (таблица). Целостность клеточных оболочек в процессе СКЭ с уксусной кислотой нарушается незначительно (рисунок, д, е). После проведения обработки отмечается наличие пустот между фибриллами целлюлозы, связанное, с удалением гемицеллюлоз. Удаление раствора лигнина в гемицеллюлозах с поверхности микрофибрилл целлюлозы также способствует повышению их гибкости, что приводит к изгибанию клеточных стенок под действием высокого давления обработки.

Таким образом, показана принципиальная возможность и перспективность применения метода взрывного автогидролиза для изучения особенностей морфологического строения древесного вещества. В результате термохимической активации происходит направленная деструкция слабых водородных и эфирных связей, приводящая к удалению гемицеллюлоз – «совместителей» лигнина и целлюлозы, а также лигнина в виде лигноуглеводного комплекса, вследствие чего повышается термодинамическая неравновесность и гетерогенность системы.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке ФАНО России (тема № АААА-А18-118012390231-9) и проекта УрО РАН №АААА-А18-118012390228-9. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) и ЦКП НО «КТ РФ в области экологической безопасности Арктики» (ФГБУН ФИЦКИА РАН).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Higuchi T. 1997, Biochemistry and Molecular Biology of Wood / Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
2. Bogolitsyn K.G., Lunin V.V., Kosyakov D.S. 2010. Physical chemistry of lignin, Moscow, Akademkniga.
3. Bogolitsyn K., Gusakova M., Krasikova A., et al. Journal of the Indian Academy of Wood Science, 2016. Vol.13, №1, pp.82-89.
4. Bogolitsyn K. G., Gusakova M. A., Krasikova A. A., et al. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2017. 11(7), 1089-1094.

## ВЫДЕЛЕНИЕ БЕТУЛИНА ИЗ БЕРЕСТЫ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕМ

*В.П. Короткий<sup>1</sup>, Н.А. Кутакова<sup>2</sup>, Е.А. Лагунова<sup>2</sup>, С.И. Третьяков<sup>2</sup>,  
Н.И. Богданович<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *ООО Научно-технический центр «ХИМИНВЕСТ», г. Н. Новгород;*

<sup>2</sup> *Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск.*

The aim of the work is to determine the possibility of extracting betulin from birch bark by a new type of extractant (propylene glycol) with the study of the composition of extracts. The yield of raw betulin is 26-47 %, depending on the conditions. Recommended method of infusion in a water bath, duration of at least 6 hours at a temperature of 75 °C or microwave extraction at a power of 300 W, duration of 10 minutes. The composition of extracts is investigated. Betulin is 85% by weight of extractive substances. Phenols not detected.

Бетулин – основной и наиболее ценный компонент экстрактивных веществ бересты, используется в фармации. Извлекают его из березовой коры методом экстракции на различном оборудовании с использованием преимущественно гидрофильных экстрагентов [1,2].

Цель работы – определение возможности извлечения бетулина из коры березы новым видом экстрагента (пропиленгликоль) с исследованием состава экстрактов. Пропиленгликоль относится к малотоксичным растворителям, широко используется в косметической промышленности, ветеринарии [3,4]. Пропиленгликолевые экстракты бересты, предположительно, найдут широкое применение.

Объект исследования – кора березы, отобрана на Архангельском ЦБК как отход окорки древесины при подготовке сырья в 2017 г. Образец коры подсушен до воздушно-сухого состояния, измельчен на дробилке истирающего действия. В качестве экстрагента применяли пропиленгликоль «чистый», СТП ТУ КОМП 2-689-14, фирма «Компонент-реактив», 2018 г.; температура кипения 194 °C.

Для извлечения бетулина использовали три метода:

- 1) настаивание на водяной бане (термостат) или на электроплитке (метод используется при анализе лекарственного растительного сырья);
- 2) дефлегмационный метод в аппарате Гвиссельмана (используется при анализе сырья в масложировой промышленности). Аппарат не

обеспечивал образование паров высококипящего экстрагента в достаточном количестве и смачивание материала, признан непригодным;

3) обработка в электромагнитном поле сверхвысоких частот (СВЧ-экстракция). При экстрагировании коры этиловым спиртом метод обеспечивает быстрое вскипание экстрагента и высокий выход бетулина, продолжительность сокращается до 10 мин [5,6].

Извлечение бетулина и других экстрактивных веществ из коры березы в лабораторных условиях проведено в различных режимах при соотношении экстрагент: кора, равном 30:1, условия приведены в табл. 1. По завершении экстрагирования остаток коры отделяли фильтрованием под вакуумом с использованием бумажных фильтров. Из фильтрата №1 (экстракт) проведено осаждение бетулина после частичного упаривания и смешивания с водой. Осадок отделен фильтрованием под вакуумом, получен фильтрат №2. Выход бетулина, % от массы сырья, определен по массе осадка. Результаты расчета и наблюдений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры экстрагирования и характеристика экстрактов

№	Метод экстракции	Температура, °С	Продолжительность, час	Характеристика экстракта	Выход бетулина, % от массы сырья
1	Настаивание	75	2	Бесцветный	47,5 (дробные осадения)
2	Настаивание	75	4	Бледно-желтый	Не определен
3	Настаивание	75	6	Светло-желтый	Не определен
4	СВЧ-экстракция	-	0,17 (10 мин.)	Желтый. Фильтрование затруднительно	40,2
5	Настаивание	99	1,5	Коричневый. Фильтрование затруднительно	26,1
6	Настаивание	Температура кипения	2	Темно-коричневый, запах горелого сахара	46,7*

\*В составе бетулина преобладают продукты распада

Выход бетулина-сырца составил от 26 до 47 %. Для сравнения при использовании этилового спирта выход составляет 20-25 % [6]. Заслуживает внимания опыт №4. СВЧ-экстракция обеспечила высокий выход бетулина (40 %) при малой продолжительности (10 мин.). В жестких условиях нагрева (опыт №6) происходит деструкция компонентов коры, за

счет чего бетулин приобретает темную окраску. Вариант дробного осаждения бетулина (опыт №1) не рекомендуется к реализации в связи с многостадийностью, несмотря на высокий выход.

Анализ образцов бетулина-сырца выполнен в ЦКП «Арктика» методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Метод позволяет выполнить количественное определение бетулина и его спутников- тритерпеноидных компонентов. Метод ВЭЖХ реализован на хроматографе со спектрофотометрическим детектором Agilent 1220 (Agilent, США). В качестве стандартных образцов использовались коммерчески доступные препараты бетулина (не менее 98 %, Aldrich) и лупеола (не менее 90 %, Anal. std., Fluka) без дополнительной очистки.

В качестве неподвижной фазы использовалась колонка Zorbax Eclipse Pluse C-18, 3x150 mm, размер частиц 3,5  $\mu\text{m}$ . Температура термостата колонки 40 °С. Хроматографирование проводилось в изократическом режиме подачи элюентов, соотношение ацетонитрила к воде 95: 5; объем вводимой пробы 2 мкл; скорость потока 0,6 мл/мин. Детектирование проводилось при длине волны 205 нм.

Результаты исследования состава образцов бетулина представлены в табл. 2.

Таблица 2. Состав тритерпеноидных компонентов образцов бетулина, мг/г

Компонент	Номер образца					
	1	2	3	4	5	6
Бетулиновая кислота	18,90	20,59	21,10	20,85	20,32	0
Бетулин	411,70	478,98	706,15	622,54	650,96	2,47
Эритродиол	7,05	9,19	14,55	18,70	6,97	0
Лупеол	42,88	53,70	62,03	65,25	65,56	14,67
Всего	480,53	562,46	803,83	727,34	743,81	17,14
Содержание бетулина, % от суммы	85,7	85,2	87,9	85,6	87,5	14,4

Бетулин является доминирующим компонентом во всех образцах, за исключением №6, причем варьирование незначительно. Максимальное содержание достигает 87,5-87,9 % в образцах, полученных на водяной бане при температуре 75 °С (длительный нагрев) или при 99 °С (нагрев 1,5 ч). Все определяемые тритерпеноидные компоненты также являются биологически активными, как и бетулин, поэтому дополнительная операция очистки выделенного бетулина не требуется.

Предположительно в состав экстрактов переходят фенолы, при осаждении бетулина они остаются в фильтрате 2. Анализ фенольных соединений выполнен в ЦКП «Арктика» на газовом хроматомакс-спектрометре с одним квадруполом GCMS-QP2010Ultra (Shimadzu, Япония). Пробы анализировались без разбавления.

Условия анализа: Объем вводимой пробы 1 мм<sup>3</sup>; колонка капиллярная Rtx-5ms, диаметр 0,25 мм, толщина неподвижной фазы 0,25 мкм, длина колонки 30 м; ввод пробы с делением потока 1:10; температура устройства ввода 250 °С; газ-носитель – гелий; управление потоком газа – постоянное давление; поток через колонку 1 мл/мин; начальная температура термостата 50 °С, изотерма 3 мин; подъем температуры со скоростью 5 °С/мин до 260 °С, изотерма 15 минут; температура устройства сопряжения 230 °С; температура ионного источника 230 °С; энергия ионизации 70 эВ; напряжение на детекторе 0,8 кВ; режим работы масс-детектора: Scan (запись диапазона масс); массы для детектирования: 45-400 Да.

Качественный анализ осуществлялся с использованием библиотек Nist-11 и Wiley-10, со степенью совпадения с библиотекой не менее 80 %. В опыте № 6, проведенном в жестких условиях, обнаружены фенолы: гваякол, этилгваякол, винилгваякол, сириггол, изоэвгенол, ацетованиллон, дитретбутилфенол (возможно, компонент растворителя – антиокислитель), метил-тиофенил-пропанон. В остальных опытах фенолов (данных или других) не обнаружено, т.е. экстракты можно считать чистыми.

Выводы:

1) Пропиленгликоль может использоваться в качестве экстрагента для извлечения бетулина, выход бетулина-сырца составляет 26-47 %.

2) Рекомендуются условия экстрагирования – метод настаивания на водяной бане, продолжительность не менее 6 час при температуре 75 °С или СВЧ-экстракция при мощности 300 Вт, продолжительность 10 мин.

3) Пропиленгликолевые экстракты березовой коры не содержат токсичных фенолов, их можно использовать без осаждения бетулина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кислицын А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, применение // Химия древесины, 1994. № 3. С. 3-28.
2. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность/ Г.А. Толстикова, О.Б. Флехтер, Э.Э. Шульц, Л.А. Балтина, А.Г. Толстикова// Химия в интересах устойчивого развития, 2005. Т.13. №1. С.1-30.

3. Евсеева С.Б., Сысуев Б.Б. Экстракты растительного сырья как компоненты косметических и наружных лекарственных средств: ассортимент продукции, особенности получения (обзор) //Фармация и фармакология, 2016. №3. С 4-37. DOI: 10.19163/2307-9266-2016-4-3-4-37
4. ТУ 9154-010-26923989-99 (в ред. с изм. 1-5) Пропиленгликолевые экстракты из растительного сырья. Технические условия. 1999. 14 с.
5. Способ получения бетулина из бересты. Коптелова Е.Н., Богданович Н.И., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. Патент на изобретение RUS 2501805 12.11.2012.
6. Бетулин: получение, применение, контроль качества: монография/ С.И. Третьяков, Е.Н. Коптелова, Н.А. Кутакова, Т.М. Владимирова, Н.И. Богданович; Сев.(Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск, 2015. 180 с.

## **ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА КОМПОНЕНТОВ ТОРФА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

*Е.М. Мальгина, Н.А. Соболев, С.Л. Шестаков, А.В. Фалева, С.А. Сыпалов,  
С.А. Покрышкин, А.Е. Кошелева, А.Ю. Кожевников, К.Г. Боголицын  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

Characterization of the peat components using NMR and 2D-GC-MS spectrometry techniques was done. The analysis of bitumens showed non-significant changes in chemical composition within the peat layers. However, humic substances NMR spectra showed increasing of the COOH groups and decreasing the aliphatic components.

Торфообразование является сложным и хаотичным биологическим процессом, в результате которого происходит разложение органической матрицы растительности, основу которой составляют лигнин и целлюлоза. Данный процесс получил название гумификация. В процессе гумификации происходит образование новых тёмно-окрашенных биомолекул – гуминовых веществ (ГВ). ГВ образуются при окислительной деградации, которая происходит за счет пяти известных биохимических путей:

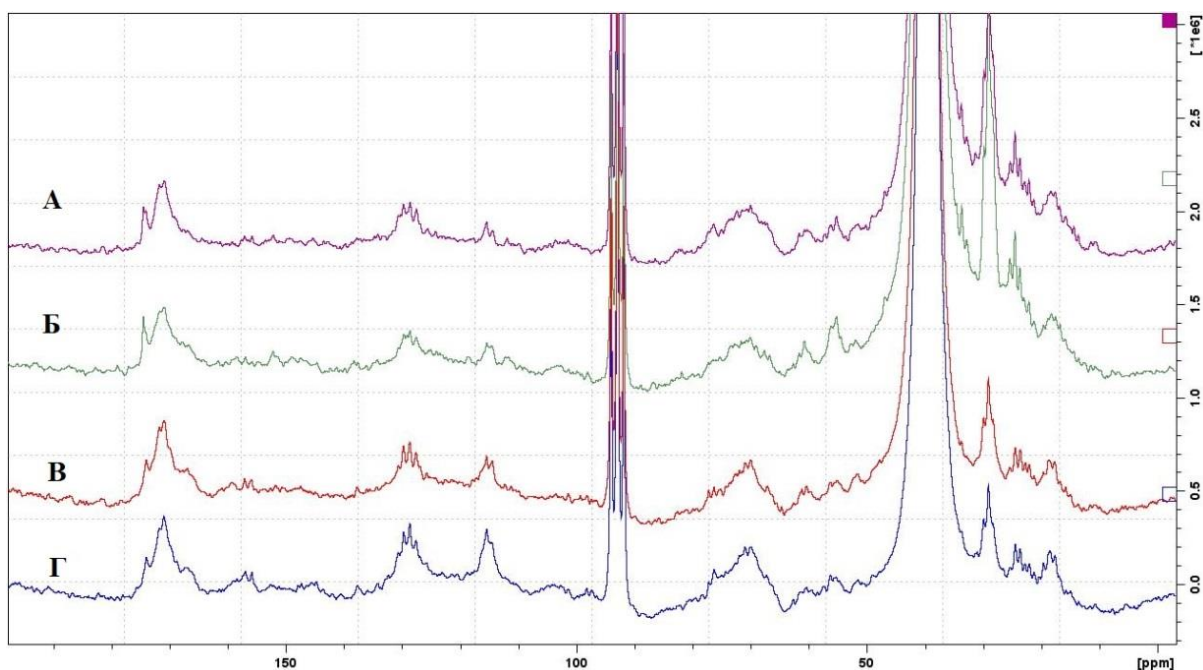


1) реакции Майяра – реакции конденсации редуцирующих сахаров и аминокислот; 2) окисление полифенолов до хинонов и последующие реакции полимеризации хинонов (ферментативные и неферментативные реакции); 3) аминокислотные реакции поликонденсации; 4) реакции конденсации аскорбиновой кислоты с различными биомолекулами; 5) окислительная поликонденсация липидо-протеинов [1–3]. В результате деградации растительной матрицы в торф высвобождаются также низкомолекулярные органические вещества, большинство из которых формируют битумную часть торфа – это в основном алифатические кислоты, простые и сложные эфиры и терпеноиды. Механизм торфообразования до настоящего времени является малоизученным природным процессом. Вследствие этого, изучение функционального состава компонентов торфа в процессе его образования является актуальной задачей, решение которой позволит в более полной мере охарактеризовать механизмы генезиса торфа.

В настоящей работе представлено исследование послыстного изменения функционального и компонентного состава органического вещества верхового торфа Иласского болотного массива (Архангельская обл., Приморский район, 64°20'3.28" с.ш.), 40°36'35.28" в.д.), который представляет собой наиболее характерный тип торфяников, расположенных на территории Архангельской и смежных с ней областей. Основные растения торфообразователи – сфагновые мхи: *Sphagnum magellanicum*, *Sphagnum fuscum*, *Sphagnum angustifolium*. Проведено выделение компонентов торфа (гумин, гуминовые кислоты и битумы) с семи различных глубин залегания (0; 0-5; 5-35; 35-85; 85-140; 140-220; 220-375 см) для их последующего анализа методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и двумерной газовой хромато-масс-спектрометрии (2D-ГХ-МС). Охарактеризован функциональный состав гумина и гуминовых кислот с применением метода твердотельной и жидкостной  $C^{13}$  ЯМР спектроскопии. Компонентный состав битумов определен с использованием метода 2D-ГХ-МС.

Результаты эксперимента показали отсутствие выраженной динамики изменения компонентного состава битумной части торфа, что свидетельствует об устойчивости данных компонентов к окислению в условиях торфообразования. В результате нецелевого скрининга методом 2D-ГХ-МС с применением библиотек спектров электронной ионизации выявлено 230 соединений, состоящих в основном из карбоновых кислот и их эфиров, а также различных терпенов.

Исследование функционального состава гуминовых кислот, выделенных из слоев торфа различной глубины залегания, показало увеличение доли карбоксильных групп с увеличением глубины (область спектра 165-180 ppm), а также некоторое снижение доли алифатических углеродов – (область 25-40 ppm). Спектры  $C^{13}$  ЯМР, полученные для указанных выше гуминовых кислот приведен на рисунке.



Спектры  $C^{13}$  ЯМР гуминовых кислот, выделенных из торфа с глубинами залегания: А – 0-5 см, Б – 5-35 см, 85-140 см, 140-220 см

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zamora R., Alaiz M., Hidalgo F.J. Contribution of pyrrole formation and polymerization to the nonenzymatic browning produced by amino-carbonyl reactions // J. Agric. Food Chem. 2000.
2. Bittner S. When quinones meet amino acids: Chemical, physical and biological consequences // Amino Acids. 2006.
3. Zech W. et al. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics // Geoderma. 1997.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ Север проект № 17-43-290020 p\_a*

## **ДЕСТРУКЦИЯ ЛИГНИНА В ДРЕВЕСИНЕ *PINUS SILVESTRIS* ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ. ИК – СПЕКТРЫ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ**

*Н.А. Мамлеева, А.Н. Харланов, В.В. Лунин*

*Московский государственный университет имени Ломоносова,  
Химический факультет, Ленинские Горы, д.1, стр.3, Москва, 119992,  
Россия. mamleevana@bk.ru*

Transformation of pine wood under ozone impact was studied by DRIFT and Raman spectroscopy. Deconvolution of DRIFT spectra with Lorentzian components was performed. The DRIFT and Raman spectra allow conclusion that up to ozone consumption ( $Q_r$ )  $\sim 1.5$  mmol/g<sub>o.d.w.</sub>, a dominant process is the destruction of the aromatics. In the  $Q_r$  range of 1.5-3.0 mmol/g, this process is accompanied with a formation of aromatic carbonyl and carboxyl compounds gradually oxidized into aliphatic ethers and acids.

Исследования превращений древесины под воздействием озона связаны с разработкой способов делигнификации растительной биомассы как метода предобработки сырья в процессах получения целлюлозы, моносахаридов и этанола [1,2]. Показано, что удельное поглощение озона определяет глубину деструкции лигноцеллюлозного материала (ЛЦМ) и степень его делигнификации. Определение состава озонированных ЛЦМ с помощью деструктивных методов, показало, что озонирование позволяет достигнуть 93% делигнификации (древесина осины) и 80% (древесина сосны).

Наряду с использованием деструктивных методов анализа, при исследовании конверсии биомассы принципиально важно развитие методов, дающих информацию о путях превращений структур, составляющих природный объект, и одновременно не предусматривающих полного разрушения природной лигноцеллюлозной матрицы. Спектроскопия диффузного отражения в инфракрасной области (ИК-ДО) и комбинационное рассеяние (КР) - информативные не деструктивные методы анализа, - активно используются при изучении структуры древесины и ее превращений [3,4]. Изучение озонирования древесины сосны показало [2], что при обработке древесины озоном образуются продукты озонолиза ЛГ (щавелевая, муравьиная, глиоксалеваая кислоты), что является доказательством делигнификации биомассы.

В данной работе комбинация ИК ДО и КР спектроскопии **впервые** использована для изучения динамики превращений лигнина в древесине под воздействием озона.

В качестве исследуемого материала использовали опилки древесины (*Pinus silvestris*) с размером частиц 0,315 - 0,63 мм и содержанием воды 60-65%. Обработку древесины озоном проводили в проточной установке в реакторе с неподвижным слоем. Расчет количества поглозонона (ОС ммоль/Г<sub>а.с.д.</sub>) проводили как описано в [2].

Образцы озонированной древесины исследовали методом ИК-ДО на ИК Фурье- спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker) с приставкой диффузного отражения. В качестве эталона использовалась порошкообразная фракция просушенного при 400°C KBr. Полученные спектры отражения преобразовывались в единицы Кубелки-Мунка; разделение на компоненты Лоренца и расчет модельного спектра выполнялись с помощью программного обеспечения OPUS 6.0. Определение положения компонент разложения было проведено на основании второй производной ИК спектра.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на приборе Bruker Equinox 55/S, с приставкой FRA 106/S. Длина волны возбуждающего излучения 1064 нм, мощность лазера 1400 мВт.

ИК-ДО спектры образцов древесины, соответствующих различным значениям удельного поглощения озона (ОС), приведены на рис. 1. Из спектров видно, что в области колебаний полисахаридов (900-1200 см<sup>-1</sup>) спектр практически не изменяется, а основные изменения наблюдаются в области колебаний ароматических колец.

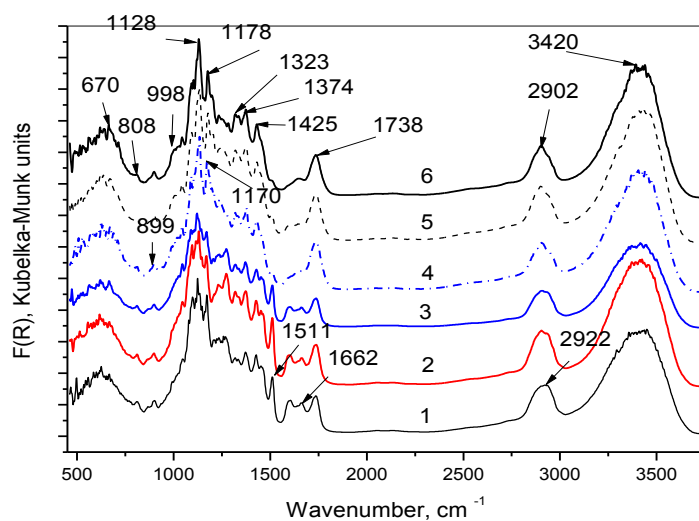


Рис. 1. ИК-ДО- спектры образцов древесины сосны. Qr, ммоль/Г<sub>а.с.д.</sub>: 0 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 1,5 (4), 2,0 (5), 3,0 (6)

Результаты разложения ИК спектров на компоненты Лоренца представлены на рис. 2. С увеличением ОС наблюдается уменьшение полосы  $1511\text{ см}^{-1}$  и дуплета  $1590/1607\text{ см}^{-1}$  колебаний ароматики. Полоса при  $1662\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  связей, конъюгированных с ароматическим кольцом (структура кониферилового спирта), у исходного образца перекрывается с  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  колебаниями в структурах типа кониферилового альдегида. По мере увеличения количества поглощенного озона ( $Q_{\text{г}}$ ) интенсивность полосы заметно убывает.

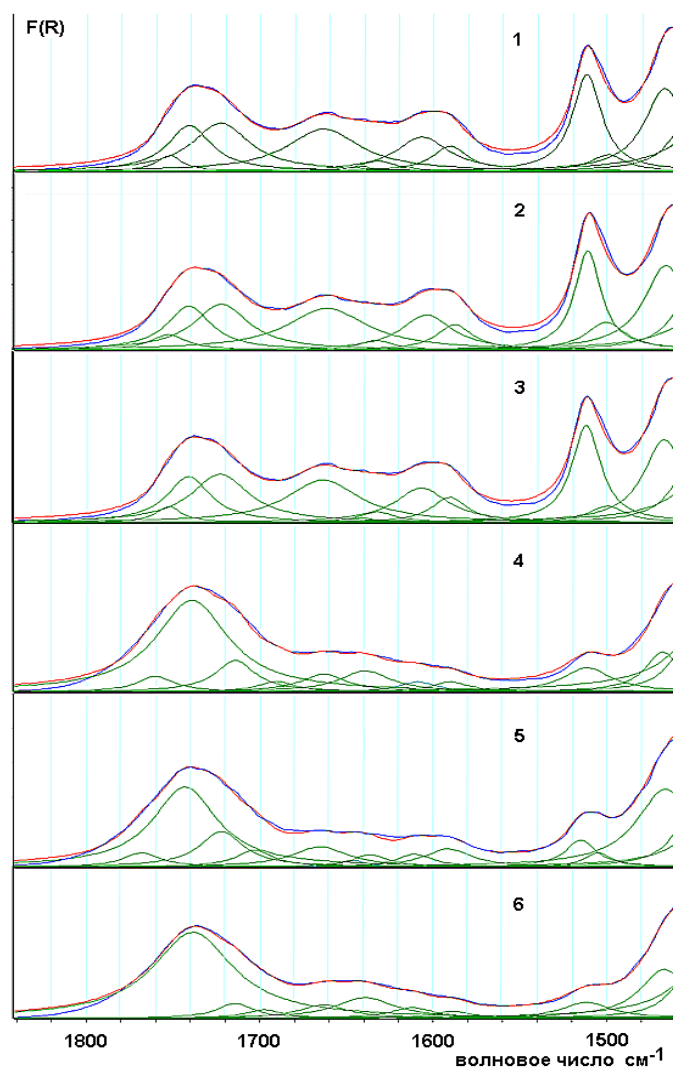


Рис. 2. Экспериментальные ИК- спектры образцов древесины и результаты моделирования компонентами Лоренца.  $Q_{\text{г}}$ , ммоль/г : 1 (0), 2 (0,5), 3(1,5), 4 (2,0), 5 (3,0)

Деструкция ароматических структур наблюдается во всем интервале значений ОС и сопровождается увеличением интенсивности полос при  $1715\text{-}1720\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  в неконъюгированных кетонах) и  $1738\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  карбоксильных групп с насыщенным заместителем).

Результаты деконволюции показывают, что по мере разрушения ароматики возрастает интенсивность полос при  $1690-1700\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  конъюгированных альдегидов и карбоксильных групп с ненасыщенным или ароматическим заместителем).

Разрушение ароматики, в основном, наблюдается при  $Q_{\text{г}} \leq 1,5$  ммоль/г, в интервале  $Q_{\text{г}} 1,5-3,0$  ммоль/г (спектры 4,5,6) расширяется полоса при  $1738\text{ см}^{-1}$ , появляется, а затем исчезает полоса при  $1752\text{ см}^{-1}$ , ( $\nu_{\text{C=O}}$  в алифатических сложных эфирах с электроотрицательными заместителями).

Как видно из рисунка 1, в этой области  $Q_{\text{г}}$  изменяется контур спектра в области валентных С-Н колебаний, уменьшается полоса  $808\text{ см}^{-1}$ , относимая к глюкоманнану [5]. Эти данные указывают на то, что при высоких значениях  $Q_{\text{г}}$  в процесс деструкции субстрата включаются и гемицеллюлозы.

Таким образом, помимо основного процесса деструкции ароматики, одновременно идет и другой процесс, в ходе которого на определенном этапе обработки биомассы озоном происходит образование карбонилсодержащих ароматических структур.

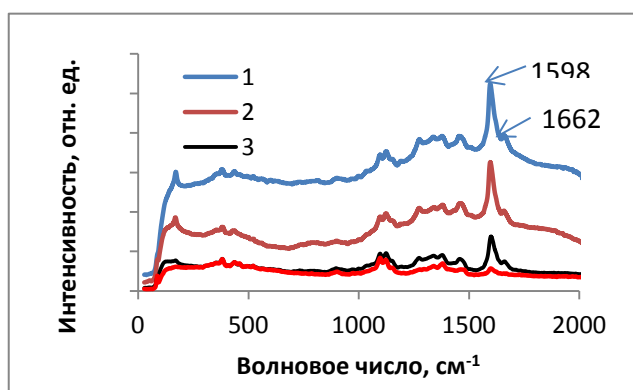


Рис. 3. КР спектры озонированной древесины.  $Q_{\text{г}}$ , ммоль/г: 1(0), 2 (0,5), 3(1,5), 4 (3,0)

КР спектры (рис. 3) подтверждают вывод о деструкции ароматических систем и двойных связей лигнина в хвойной древесине. Видно, что интенсивность полос ароматики  $1598\text{ см}^{-1}$  и  $1662\text{ см}^{-1}$   $\nu_{\text{C=C}}$  в структурах типа кониферилового спирта [4] уменьшается при увеличении  $Q_{\text{г}}$ .

При озонировании древесины основное количество ЛГ разрушается при поглощении первых  $1,5$  ммоль/г<sub>а.с.д.</sub>. При более высоких значениях  $Q_{\text{г}}$  озон расходуется на окисление менее реакционно-способных соединений - продуктов окисления лигнина, что приводит к изменению состава карбонил- и карбоксилсодержащих соединений. Полученный результат позволяет выделить область расходов озона  $\leq 1,5$  ммоль/г<sub>а.с.д.</sub>, как наиболее оптимальную для проведения делигнификации древесины сосны.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mamleeva N.A. Degradation of Polysaccharides and Lignin in Wood Ozonation.[Text]/ Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V. // Russ.J.Bioorg.Chem.2016.Vol.42.No.7.pp.10-17.
2. Мамлеева Н.А. Деструкция лигнина при озонировании древесины сосны [Text] / Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Бабаева Н.А., Лунин В.В. // Ж.физ.химии. 2019. 93. №1. С.32-39.
3. Weiland J J. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy.[Text] /Weiland J.J., Guyonnet R. //Holz als Roh- und Werkstoff. 2003.Vol.61. pp.216–220.
4. Proniewicz L. M. FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper.[Text]/ Proniewicz L M., et al.//J. Mol. Structure.2002. Vol. 614. pp. 345–353.
5. Duca D. Fast measurement by infrared spectroscopy as support to woody biofuels quality determination.[Text] / Duca D., et al., J. Agric. Engineering. 2016, XLVII: Vol. 499. No.1. pp.17-21.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТОВ ПЛОДОВ ШИПОВНИКА

*И.А. Морозкова, Н.А. Кутакова, С.И. Третьяков  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

The analysis of the composition of rose hips growing in the Arkhangelsk region is carried out. The content of the main components: sugars, organic acids, ascorbic acid, flavonoids, anthocyanins, tannins determined. The dominant flavonoids hyperoside, quercetin and rutin, chlorogenic, gallic, caffeic and ferulic phenolic acids were found in the extracts.

В состав растительного лечебного сырья входят биологически активные вещества (БАВ) различного фармакологического действия [1].

Цель экспериментальной работы – исследовать состав БАВ в плодах шиповника (розы), произрастающего на Севере, с изучением состава экстрактов плодов. Плоды этого кустарника являются лекарственным сырьем, однако состав плодов северных регионов не исследован.

Образцы шиповника гибридного собраны в Дендросаде САФУ, лесного – в пригороде г. Архангельска, хранение – в морозильной камере. Перед проведением анализов плоды измельчали в ступе. Для извлечения ценных компонентов из лекарственного сырья предпочтительно использовать метод экстракции спиртовыми растворами. Экстрагирование плодов проведено методом настаивания 70 %-м этиловым спиртом.

В работе использовались общепринятые для лекарственного сырья методы анализов: определение свободных органических кислот, влажности, аскорбиновой кислоты, дубильных веществ, антоцианов, сахаров, флавоноидов [2]. Компонентный состав флавоноидов в составе экстрактов определен методом ВЭЖХ в ЦКП НО «Арктика» САФУ. Результаты определения содержания компонентов в плодах шиповника сбора 2016 г. (на абсолютно сухое вещество) приведены в таблице.

По литературным данным [3] в плодах шиповника содержание компонентов, мг/ 100 г: флавоноиды – 1400, витамин С – 600–800, каротин – 42; 13–19 % водорастворимых, 2–3% дубильных веществ, до 4 % пектинов и органических кислот, витамины В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>9</sub>, К<sub>1</sub>, Е, сахара и др.

Общая кислотность характеризует содержание яблочной, щавелевой, хлорогеновой и других органических кислот, которые влияют на биосинтез БАВ. В анализируемых образцах содержание кислот в 4 раза выше, чем по литературным данным, в особенности в плодах шиповника гибридного, однако содержание аскорбиновой кислоты крайне низкое – до 10,3 мг %.

Содержание наиболее ценных компонентов в плодах шиповника

Вид шиповника (розы)	Влажность, %	Органические кислоты, %	Аскорбиновая кислота, мг %	Дубильные вещества, %	Антоцианы, мг %	Сахара, %	Флавоноиды, %
Лесной	71,24	15,01	10,3	3,56	60,2	8,61	1,36
Гибридный-1	71,98	19,06	9,0	2,12	71,0	7,99	-
Гибридный-2	69,69	17,16	10,0	2,89	76,1	8,32	-

Плоды шиповника лесного отличаются повышенным содержанием дубильных веществ (2,9-3,5 %) по сравнению с гибридным. Наибольшее содержание антоцианов (71-76 мг%) обнаружено, наоборот, в плодах розы гибридной. Антоцианы входят в состав косметических композиций для защиты от неблагоприятных факторов и вирусных инфекций.

Содержание сахаров в плодах вдвое ниже, чем органических кислот, однако кислый вкус отсутствует. Максимум сахаров – 8,61% (роза лесная).



Суммарное содержание флавоноидов (витамин Р) в плодах лесного – 1,36 %, как и по литературным данным. В составе экстрактов обнаружены фенолокислоты, г/кг (в порядке убывания): хлорогеновая (0,86-4,21), галловая (0,43-0,70), кофейная (0,05-0,11), феруловая (0,02), а также гликозиды флавоноидов: гиперозид (0,33-1,30), рутин (0,08-0,33) и флавоноид кверцетин (0,41). В лесном шиповнике содержание флавоноидов выше, чем в гибридном; фенолокислоты преобладают в гибридном шиповнике, причем наиболее ценные хлорогеновая и кофейная.

По содержанию основных компонентов БАВ плоды шиповника и лесного, и гибридного следует считать лекарственным сырьем и выращивать как дополнительный источник витаминов в районах Европейского Севера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов С.Я. Фитотерапия и фитофармакология: Руководство для врачей. М.: Медицинское информационное агентство, 2000. 976 с.
2. Химический анализ лекарственных растений: учебное пособие для фармацевтических вузов/ Е.Я. Ладыгина, Л.Н. Сафронич, В.Э. Отряшенкова и др. Под ред. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. М.: Высш. школа, 1983. 176 с.
3. Ягоды шиповника – химический состав, целебные свойства, применение в медицине [Эл. ресурс] – Режим доступа: <https://health-medicine.info/yagody-shipovnika-ximicheskij-sostav-celebnye-svoystva-primenenie-v-medicine/> (дата обращения 28.02.2019).

#### **АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ НА КАЧЕСТВО СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ**

*Е.Д. Климова, И.В. Нагорнова*

*Московский политехнический университет*

The surface morphology features of the various type papers differed in fibers composition are presented in the study. Paper composition effect on the ink jet prints color characteristics was analyzed using modern methods.

В последнее время наблюдается тенденция увеличения использования цифровых печатных машин для выпуска разнообразной печатной продукции. Этому способствует изменение структуры рынка печатной продукции, выражающиеся в снижении тиражей, появление интереса к «печати по требованию», когда заказ может составлять 1 экземпляр, способствует расширению объемов производства продукции с использованием технологии струйной печати.

Качество печатной продукции во многом зависит от используемых материалов, свойства которых должны соответствовать специфическим требованиям технологического процесса. В настоящее время для печати на цифровых машинах струйной печати используется широкий ассортимент запечатываемых материалов, включающий как офисные бумаги, так и бумаги для офсетной печати. Волокнистый состав этих видов бумаги достаточно разнообразен.

Целью данной работы являлось исследование морфологии поверхности образцов бумаги различного состава волокон методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энерго-дисперсионным анализом (ЭДС) с помощью автоэмиссионного сканирующего микроскопа Jeol JSM 9500F, оснащенного детектором Oxford X-Max80 с программным обеспечением INCA, позволяющем визуализировать распределение элементов по площади анализа.

В качестве объектов исследования было выбрано три образца офисной бумаги, различающихся волокнистым составом, на которых методом струйной печати были получены оттиски, содержащие контрольные элементы оценки качества печати: на основе волокон эвкалипта - «Double A», производство KHAN-NA, Тайланд; на основе волокон хвойной целлюлозы - «IQ», производство Mondi, Австрия и «SvetoCory», производство Коряжма, Россия.

Как видно из приведенных СЭМ-изображений поверхности исследуемых образцов бумаги (рис. 1, *а*, *в* и *д*) и поперечных срезов оттисков на участке с трехкрасочным наложением (рис. 1 *б*, *г* и *е*), характер поверхности и структура у исследуемых образцов бумаги существенно различается, что может влиять на качество воспроизведения изображений.

При выборе образцов для исследования влияния волокнистого состава нужно было по возможности минимизировать различия в других свойствах, также влияющих на качество печати. Показатели свойств образцов бумаги, как правило, нормируемые для офсетной бумаги, представлены в таблице.

Показатели, характеризующие свойства бумаги

Наименование показателя	Значение показателя для образца бумаги		
	«DoubleA»,	IQ	SvetoCopy
Масса 1м <sup>2</sup> , г	80±	100±	80±
Гладкость, с	31±	47±	33±
Впитываемость по Кобб <sub>30</sub> , г/м <sup>2</sup>	41±	47±	51±
Координаты цвета CIE			
L	98,78	98,10	99,32
a	2,94	3,97	3,43
b	-10,71	-11,22	-8,82

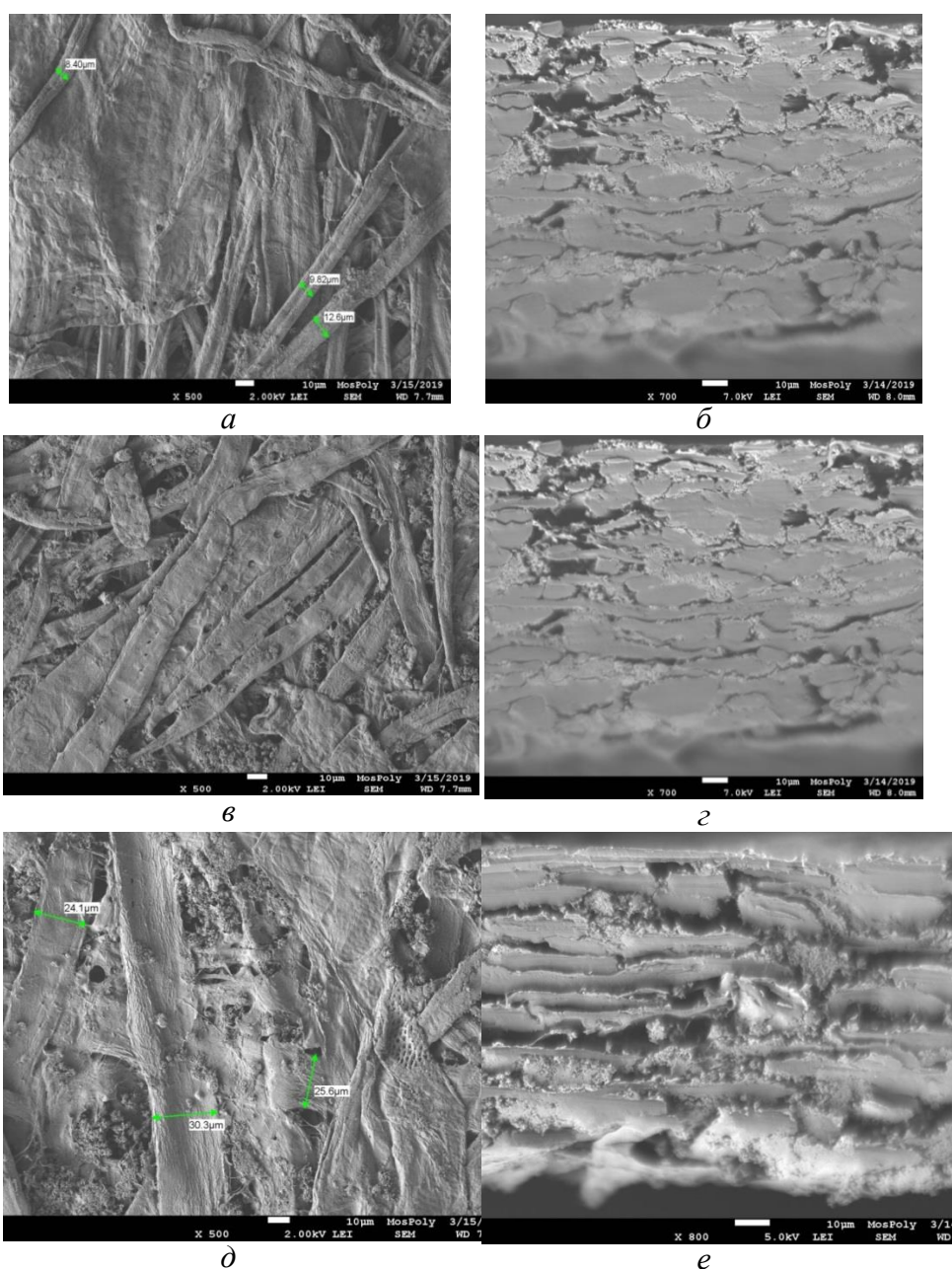


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности (а, в, д) и поперечных срезов (б, г, е) образцов бумаги: а, б - DoubleA, в, г - IQ, д, е - SvetoCopy

Следует отметить, что координаты цвета для исследуемых образцов бумаги отличаются от показателей для эталонной бумаги, установленными стандартом для офсетной печати, а именно  $L=94,8\pm 3$ ;  $a=-0,9\pm 2$ ;  $b=2,7\pm 2$  [1].

Печать тестовых изображений проводили на струйном принтере MG2440 Canon. В качестве тестовых элементов использовались шкалы, относительная площадь ( $S_{отн}$ ) которых составляла от 5 до 100%. Измерение цветовых параметров проводили на полях с  $S_{отн}=100\%$ . По полученным данным были определены цветовые охваты и рассчитаны показатели цветового различия  $\Delta E$  в сравнении с значениями подготовленного цифрового файла на поле с трехкрасочным наложением (СМУ) для каждого образца бумаги.

На диаграммах, представленных на рис. 2, видно, что значения показателя  $\Delta E$  значительно превышают допустимые значения для всех 3-х образцов бумаги и более всего заметны для бумаге из волокон эвкалипта. Наибольшие отличия наблюдаются по жёлтой и пурпурной краске, а также на полях с трехкрасочным наложением. Можно предположить, что такие отклонения обусловлены меньшей интенсивностью красок для струйной печати.

Для исследуемых образцов бумаги также были построены области цветового охвата, представленные на рис. 3. Как видно из рисунка, отклонения заметны в области желто-красных тонов. Несколько больше область цветового охвата наблюдается на бумаге «DoubleA» на основе эвкалиптовых волокон.

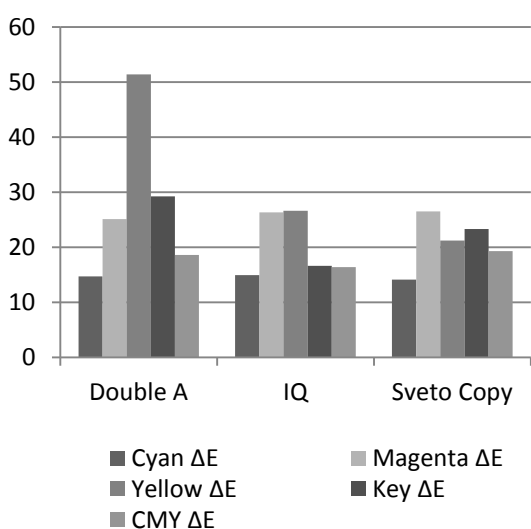


Рис. 2. Цветовые различия  $\Delta E$

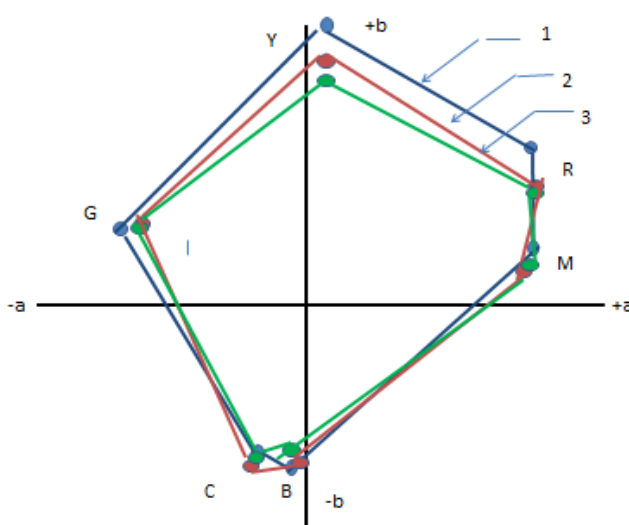


Рис. 3. Области цветового охвата: 1- бумага DoubleA; 2-бумага IQ; 3- бумага SvetoCopy

Основные различия у образцов наблюдаются в зоне желто-красных тонов. Большой цветовой охват наблюдается у бумаги «DoubleA», которая имеет менее слоистую структуру, что видно на микрофотографиях. Меньшую площадь цветового охвата наблюдается у бумаги «SvetoCory» с наиболее рыхлой слоистой структурой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 54766-2011. Технология полиграфии. Контроль процесса изготовления цифровых файлов, растровых цветоделений, пробных и тиражных оттисков. Часть 2. Процессы офсетной печати.

## АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

*А.Э. Паршина<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, А.С. Дружинина<sup>1</sup>, Д.В. Овчинников<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет имени

*М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

<sup>2</sup>Институт экологических проблем Севера, УрО РАН, г. Архангельск

<sup>3</sup>Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»

Complex of protein and polysaccharides of arctic brown algae *Fucus vesiculosus* was obtained. This complex mainly contains easily hydrolyzed polysaccharides, alginic acids, proteins and cellulose. Obtaining of this complex is about removing lipid-pigment complex and water-soluble components by water extraction. Complex of proteins and polysaccharides can become a medical drug with double effect (enterosorption and immunomodulation).

Комплекс азотсодержащих веществ бурых водорослей представлен двумя большими группами соединений – органические и неорганические. Среди органических можно выделить наиболее важные субстанции – это свободные аминокислоты и белки.

Исследование аминокислотного состава арктических бурых водорослей показало наличие в образцах 20 аминокислот, при этом были обнаружены все незаменимые аминокислоты в количестве до 42 % [1].

Белки остаются наименее изученным компонентом бурых водорослей. Большинство существующих технологий переработки макрофитов направлены на извлечение полисахаридной составляющей. При этом можно отметить диспропорциональность и в научной среде, где подавляющая часть исследований направлена на изучение полисахаридов и полифенолов бурых водорослей. Среди основных компонентов макрофитов остаются азотсодержащие органические соединения, исследования которых на данный момент являются весьма фрагментарными и недостаточными.

Выделить белок из биомассы бурых водорослей сложно ввиду присутствия в значительном количестве полисахаридов, которые образуют прочный комплекс клеточной стенки водорослей [2].

Следовательно, для ее разрушения и извлечения белка требуются определённые подходы, к которым относятся, например, ручная или механическая гомогенизация, микроволновая обработка [3], экстракция сверхвысокого давления, жидкостная экстракция под давлением [3], а также ультразвуковая обработка [4] и экстракция под воздействием импульсного электрического поля [5].

При этом чаще всего, извлечение белка из биомассы проводят экстракционными методами в щелочной среде. Для дальнейшей очистки белок избирательно осаждают с использованием солей, крепких кислот, а также органических растворителей.

Вместе с тем, выделение белка сильно осложняется присутствием полисахаридных компонентов, которые затрудняют процесс экстракции и дальнейшего осаждения из-за образования вязких растворов, что не позволяет эффективно и полно выделить белковые компоненты [6].

Если рассматривать данный комплекс как фармсубстанцию, то наибольший интерес представляют не сами белки, а продукты их деструкции - пептиды, которые обладают антиоксидантной, антипролиферативной, антигипертензивной, противомикробной активностью [7-10].

Суммируя все вышесказанное, можно предположить, что целесообразно будет не выделять белок из водоросли в чистом виде, а очистив массу от несвязанных компонентов, получить устойчивый образец комплекса белка со структурными полисахаридами бурых водорослей, обладающих энтеросорбционными свойствами.

Таким образом, целью исследования является разработка схемы выделения комплекса белка с полисахаридами из биомассы *Fucus vesiculosus*.

Объектом исследования являлись образцы бурых водорослей *Fucus vesiculosus*, которые были отобраны в 2017 году в ходе экспедиции «Арктический плавучий университет» в прибрежной зоне Соловецких островов акватории Белого моря.

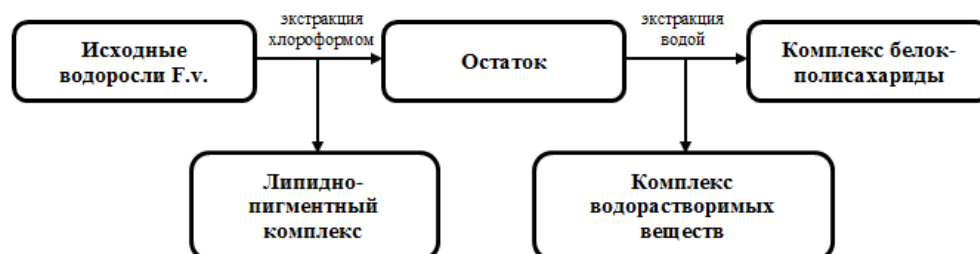


Схема выделения комплекса белка с полисахаридами

Первая стадия предлагаемой схемы заключается в удалении липидно-пигментного комплекса (ЛПК) хлороформом. Затем обезжиренную массу (остаток) подвергли водной экстракции (гидромуль 1:20, 60 °С, 1 час, 3 стадии) для извлечения полифенольных соединений, минеральных компонентов, а также легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП). Масса, оставшаяся после удаления липидно-пигментного комплекса и водорастворимых веществ, представляет собой сложный комплекс полисахаридов и белка, о чем свидетельствуют данные химического анализа образцов на всех этапах выделения (см. таблицу).

Компонентный состав образцов, полученных согласно предполагаемой схеме выделения белково-полисахаридного комплекса

Компонент	Содержание компонентов, %						
	Исх. сырье	ЛПК		Комплекс водораств. в-в		Комплекс белок-полисахариды	
		масс	отн*	масс	отн*	масс	отн*
Полифенолы	6,6-9,7	1,0-1,5	0,09-0,11	92-100	6,5-9,6	-	-
Липиды	3,5-4,1	68-74	2,4-3,0	-	-	-	-
Пигменты	0,08-0,20	90-100	0,08-0,21	-	-	-	-
Белки и АК	6,6-9,9	-	-	17-25	1,3-2,4	66-86	5,1-7,3
ЛГП	14-21	-	-	41-57	6,7-10,8	41-61	7,9-9,7
Альг. кислоты	23-28	-	-	-	-	91-100	23-27
Маннит	6,2-7,8	6,2-7,8	-	83-100	5,8-7,2	3,9-7,7	0,2-0,6
Мин. вещества	24-26	24-26	-	44-64	11-16	38-46	9,4-11,5

\* - относительно содержания в исходном сырье

При этом можно отметить, что основная масса белка не экстрагируется водой и в конечном продукте остается до 73 % белка, содержащегося в исходной бурой водоросли.

Как уже было установлено нами ранее, водорослевая клетчатка, которая представляет собой сложный комплекс на основе водорослевой целлюлозы, проявляет высокую сорбционную активность по отношению к ионам тяжелых металлов и бактериям [11]. Принимая во внимание тот факт, что пептиды, особенно состоящие из 4-8 аминокислотных остатков, обладают широким спектром биологической активности [12], перспективным является получение комплекса белка с полисахаридами, который в дальнейшем можно модифицировать путем ферментативного гидролиза белковой составляющей с получением биологически активных пептидов.

Для комплекса, где полисахариды являются активным носителем-матрицей белков, которые далее могут быть гидролизованы до пептидов, можно предположить проявление эффектов двойного действия: энтеросорбционного и иммуномодулирующего.

*Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.3273.2017/ПЧ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын, К.Г. и др. Исследование аминокислотного состава арктических бурых водорослей // Химия природных соединений. – 2013. – № 6. – 954-957 с.
2. Kadam S.U. et al. Extraction and characterization of protein from Irish brown seaweed *Ascophyllum nodosum* // Food Res Int. – 2016. – Vol. 99 – pp. 1021-1027.
3. Gilbert-Lopez, B. et al. Development of new green process for the recovery of bioactivities from *Phaeodactylum tricornutum* // Food Research International. – 2017. – № 99. – P. 1056-1065.
4. Garcia-Vaquero, M. et al. Assessment of the functional properties of protein extracted from the brown seaweed *Himantalia elongata* // Food Research International. – 2017. – № 99. – P. 971-978.
5. Polikovskiy, M. et al. Towards marine biorefineries: selective extractions from marine macroalgae *Ulva* with pulsed electric field // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2016. – № 37. – P. 194-200.
6. Yu, Y. et al. Composition and characteristics of continuous enzymatic hydrolysis products from *Kappaphycus striatum* // Journal of Applied Phycology. – 2017. – № 29. – pp. 1647-1656.



7. Stack, J. et al. Seasonal variation in nitrogenous components and bioactivity of protein hydrolysates from *Porphyra dioica* // Journal of Applied Phycology. – 2017. – № 29. – pp. 2439-2450.
8. Wang, Z., Zhang, X. Isolation and identification of anti-proliferative peptides from *Spirulina platensis* using three-step hydrolysis // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2017. – № 97. – pp. 918-922.
9. Olivares-Molina, A., Fernandez, K. Comparison of different extraction techniques for obtaining extracts from brown seaweeds and their potential effects as angiotensin I-converting enzyme (ACE) inhibitors // Journal of Applied Phycology. – 2016. – Vol. 28, iss. 2. – pp. 1295-1302.
10. Beulieu, L. et al. Characterization of antibacterial activity from protein hydrolysates of the macroalga *Saccharina longicruris* and identification of peptides implied in bioactivity // Journal of Functional Foods. – 2015. – № 17. – pp. 685-697.
11. Bogolytsin K.G. et al. Enterosorption properties of arctic brown algae fiber // RJAC. – 2017. – Vol. 90, No 11. – pp. 1819-1825.
12. Sun, Y. et al. Isolation and characterisation of an antibacterial peptide from hydrolysates of *Spirulina platensis* // European Food research Technology. – 2015. – № 242. – P. 685-692

## **НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ БИОРЕФАЙНИНГЕ ОПИЛОК ЛИСТВЕННИЦЫ**

*А.А. Пекарец<sup>1,2</sup>, Н.В. Виноградов, Ю.Г. Мандре<sup>1</sup>, Э. Л. Аким<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (СПб ГУПТuD).*

<sup>2</sup>*ООО «Лесная технологическая компания», Иркутская область, пос. Качуг*

The paper studies physico-chemical and chemical aspects of larch sawdust processing into vitrified wooden briquettes and their high-temperature biorefining in controlled gas environment. It was shown that directed change of wood polymer components relaxation conditions provides production of charcoal briquettes with unique consumer properties

Создание биотоплива нового поколения – остеклованных брикетов и пеллет, а также карбонизированных брикет и пеллет на их основе является

одним из динамично развивающихся направлений биорефайнинга древесины [1-4]. Инновационная технология получения топливных древесных и угольных брикетов из опилок древесины (в том числе лиственницы) базируется на направленном изменении релаксационного состояния полимерных компонентов древесины – лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз [5].

В данной статье с позиций структурной физикохимии древесины рассматривается механизм процессов, происходящих при осуществлении инновационной технологии получения из опилок древесины топливных древесных и угольных брикетов [6-8].

Реализованная на заводе ООО «Лесная технологическая компания» инновационной технологии получения из опилок древесины лиственницы топливных и угольных брикетов [6-8] позволяет получать древесные и древесноугольные брикеты для разных потребителей - топливо и восстановитель для металлургии, топливо для ВВQ и каминное топливо. Особенно перспективно использование древесноугольных брикетов как восстановителя для производства кремния. Как известно, в промышленности кремний технической чистоты получают, восстанавливая расплав  $\text{SiO}_2$  коксом при температуре около  $1800^\circ\text{C}$  в руднотермических печах шахтного типа.

Технология производства древесноугольного брикета включает (рис. 1, 2) ряд основных стадий, на которых происходит направленное изменение релаксационного состояния полимерных компонентов древесины: механическая подготовка древесины; подготовка сырья к прессованию – экструдированию; экструдирование брикета; охлаждение брикетов (их «остекловывание») и их нанизывание на стержни много стержневых станин тележек; «созревание» древесных брикетов; загрузка тележек в камеру карбонизации; карбонизация брикетов; выгрузка тележек; охлаждение тележек с угольными брикетами в «гасильных» камерах; упаковка карбонизированных брикетов в потребительскую и/или транспортную тару.

В печи происходит карбонизация древесных брикетов и получаются древесноугольные брикеты. Печь карбонизации работает за счет тепла экзотермической реакции термораспада древесины - пиролиза. Образующиеся в процессе пиролиза газы сжигаются и полученная от их сжигания тепловая энергия используется для сушки опилок.

В печи осуществляется термостабилизированный пиролиз брикетов за счет мощной принудительной циркуляции пиролизных газов, включая пары воды, образующиеся при сушке и пиролизе. Тем самым обеспечивается повышенный выход угля, низкое содержание смолы в пиролизных газах, высокая интенсивность работы.

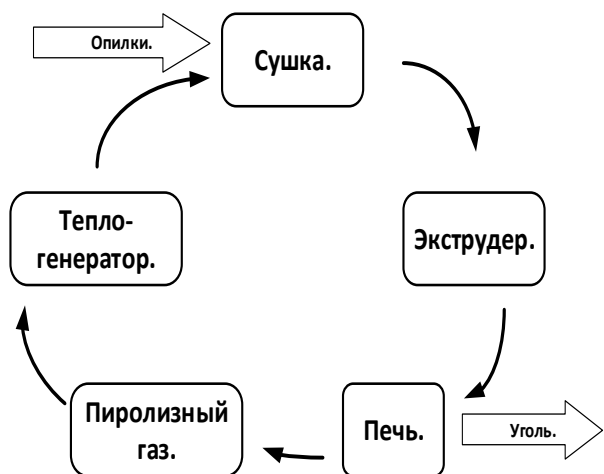


Рис. 1. Схема производства древесноугольных брикетов



Рис. 2. Карбонизированные брикеты на тележке

Рассмотрим более подробно каждую из стадий и изменение релаксационного состояния полимерных компонентов древесины на каждой из них. Сырьем для производства брикетов являются или опилки древесины лиственницы, получаемые при производстве пиломатериалов (влажность 30-50%), или микрощепа – щепа, нарубленная поперек волокон до размеров 2 мм.

В свежеприготовленной древесной микрощепе и в опилках полимерные компоненты древесины находятся в разных релаксационных состояниях. Целлюлоза, линейный аморфно-кристаллический полимер, основной полимерный компонент древесины, находится, благодаря наличию большого количества воды, в высокоэластическом состоянии. Макросетчатый трехмерный полимер лигнин находится в стеклообразном состоянии, однако при определенных условиях может быть переведен в вынужденное высокоэластическое и даже, в вынужденное вязко-текучее состояние. И, наконец, арабиногалактан, как основной гемицеллюлозный компонент древесины лиственницы, находится в жидком состоянии как комплекс «арабиногалактан-вода» - аква-комплекс арабиногалактана [2].

Изменение релаксационных состояний полимерных компонентов древесины можно проанализировать на рис. 3, 4. При направленном изменении влажности – на первой стадии с 50 % влажности до 1-2% - в кольцевой аэродинамической сушилке происходит застекловывание всех полимерных компонентов древесины; в результате их разрушение происходит по хрупкому механизму, при существенно меньших энергетических затратах. Последующее паровое увлажнение до средней

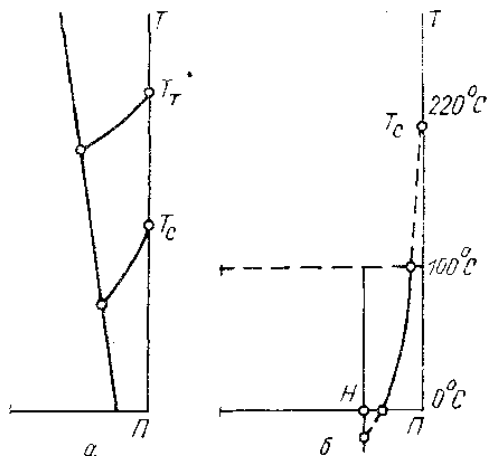


Рис. 3. Диаграмма релаксационных состояний бинарной системы полимер – растворитель в области ограниченного смешения для случаев температур переходов полимера: а – лежащих в интервале между температурами кипения и замерзания растворителя; б – вне этого интервала

влажности 3-4% приводит к тому, что система приобретает способность к экструдированию. При этом происходит расстекловывание полимеров, находящихся в поверхностных слоях материала; происходит восстановление капиллярно-пористой криптогетерогенной структуры материала. Кроме того, арабиногалактан в поверхностных слоях переходит в жидкое состояние как комплекс «арабиногалактан-вода» и частицы оказываются микро капсулированными, жидкий поверхностный слой служит своеобразной «жидкой смазкой» при экструзии, приводя к снижению расхода энергии. Особенно интересно изменение в этих условиях релаксационного состояния лигнина.

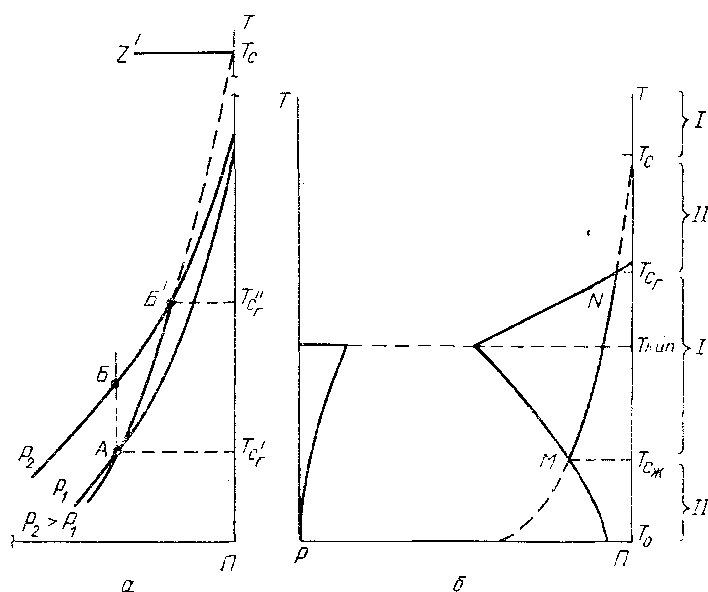


Рис. 4. Диаграмма релаксационных состояний бинарной системы: а – полимер – пластифицирующая газообразная среда; б – полимер – пластифицирующая среда; I – область высокоэластического состояния непластифицированного полимера; II – область стеклообразного состояния непластифицированного полимера; I' – область высокоэластического состояния пластифицированного полимера; II' – область стеклообразного состояния пластифицированного полимера;  $T_c$  – температура стеклования непластифицированного полимера;  $T_{c2}$  – температура стеклования полимера, пластифицированного газообразной средой;  $T_{cж}$  – температура стеклования полимера, пластифицированного жидкой средой

Под действием высокой температуры и сдвиговых напряжений в экструдере лигнин переходит в вынужденное вязкотекучее состояние. При выходе из экструдера вследствие охлаждения и удаления пластификатора – воды все полимерные компоненты застекловываются, образуя структуру остеклованного брикета, обладающего, в частности, и значительной водостойкостью. Однако, в результате резкого охлаждения в брикете остаются «замороженные» напряжения, на релаксацию которых уходит примерно сутки – за это время завершается процесс «созревания». Осуществление этого процесса приводит к повышению выхода угля при карбонизации такого брикета.

При карбонизации в брикете «размораживаются» замороженные деформации, реализуется криптогетерогенность, благодаря чему сам процесс карбонизации протекает в условиях раскрытой капиллярно-пористой структуры, которая фиксируется и в карбонизованном материале. За счет регулируемой газовой среды одновременно происходит и активация угля и полученные брикеты обладают свойствами активированного угля.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E.L. Akim in Book: E. Hansen, R. Panwar, R. Vlosky. «The Global Forest Sector: Changes, Practices, and Prospects» Taylor & Francis Group, 2017, NY, 462 p., ISBN: 978-1-4398-7927-6.
2. E. L. Akim. Biorefining of Wood // Fibre Chemistry, 2016. Vol. 48, No. 3, 181-190, September, (Russian Original No. 3, May-June, 2016).
3. J.-L. Wertz, M. Deleu, S. Coppee, A. Richel «Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries» Taylor & Francis Group, 2018.
4. Wood Energy in the ECE Region Data, trends and outlook in Europe, the Commonwealth of Independent States and North America, UNECE/FAO 2018.
5. Э.Л. Аким «Взаимодействие целлюлозы и других полисахаридов с водными системами» в кн. «Научные основы химической технологии углеводов» / [А.Г.Захаров и др.]; М. Издательство ЛКИ, 2008. 528с.
6. А.А. Пекарец. Патент РФ 2628602. 2017. Устройство для получения древесного угля.
7. Ю.Г. Мандре, А.А. Пекарец, Э.Л. Аким. Карбонизация и торрефикация древесины // «Леса России: политика, промышленность, наука, образование», СПбГТЛУ им. Кирова. Материалы конференции. 2018. т. 2 с. 109-111. ISBN 978-5-9239-1037-7.
8. Патент № 2596683 РФ. Комплекс для непрерывной термообработки твердых мелких частиц, преимущественно дисперсных древесных материалов, и способы термообработки, реализуемые с помощью данного комплекса. / Пекарец А.А. 2016.

# ИЗУЧЕНИЕ ЛИГНИНА КРАПИВЫ (*URTICA DIÓICA*) МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ НА ОСНОВЕ ОРБИТАЛЬНОЙ ИОННОЙ ЛОВУШКИ С ФОТОИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

*И.И. Пиковской, Д.С. Косяков, И.С. Шаврина, Н.В. Ульяновский  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

The orbital ion trap high-resolution mass spectrometry method with atmospheric pressure acetone-doped photoionization was first used to characterize the structure of lignins of herbaceous plants using the example of nettle (*Urtica dióica*) dioxane lignin. The obtained mass spectrum contains about 3,000 peaks of deprotonated molecules of lignin oligomers in the molecular mass range up to 1.6 kDa. The study of tandem mass spectra and the composition of monomers formed during the collision-induced dissociation of lignin macromolecules showed the special role of *p*-hydroxycinnamic acids in the formation of nettle lignin. Based on the results of tandem mass spectrometry, possible structures of nettle lignin oligomers, which are formed by the addition of guaiacyl- and syringylpropane units with their subsequent etherification with *p*-coumaric, ferulic and dihydroferulic acids, are proposed.

Лигнины являются наименее изученным классом природных высокомолекулярных соединений в силу крайней сложности и лабильности их структуры. Функциональный состав, соотношение структурных звеньев (S:G:H), а также распространенность различных димерных структур сильно зависят от природы лигнина и даже способа его выделения. В настоящее время наибольшее количество структурной информации накоплено для лигнинов наиболее распространенных пород хвойной и лиственной древесины, в то время как лигнины травянистых растений изучены крайне слабо. В частности, известно, что травяные лигнины отличаются повышенным содержанием структур H-типа, а также присутствием значительного количества остатков гидроксикоричных кислот (феруловой и *n*-кумаровой). Последние могут быть соединены с макромолекулой лигнина  $\alpha$ -O-4 и  $\beta$ -O-4 связями и вовлекаются в образование сложных эфиров с углеводами [1].

В последнее время в химии лигнина все большее внимание уделяется возможностям масс-спектрометрии, открывающей перспективы для экспрессной характеристики лигнинов и секвенирования отдельных олигомеров. Учитывая наличие в лигнинах большого количества изобарных соединений с одинаковыми номинальными массами, особое значение для их

изучения имеет применение масс-анализаторов высокого и сверхвысокого разрешения. Помимо приборов ионного циклотронного резонанса, для решения задач лигномики большими перспективами обладают масс-спектрометры с орбитальной ионной ловушкой (Orbitrap), разрешение и точность определения масс которых позволяют надежно определять элементные составы лигнинных олигомеров даже с молекулярными массами более 1 кДа. Сочетание Orbitrap MS с допированной ацетоном фотоионизацией при атмосферном давлении является одним из наиболее эффективных методов исследования лигнинов [2], позволяющим регистрировать сигналы тысяч депротонированных молекул лигнинных олигомеров.

Целью настоящего исследования является характеристика малоизученных лигнинов травянистых растений на примере малоизмененного препарата лигнина крапивы методом масс-спектрометрии на основе орбитальной ионной ловушки с фотоионизацией при атмосферном давлении.

**Масс-спектр лигнина крапивы.** Масс-спектр полученного препарата лигнина насчитывает порядка трех тысяч пиков депротонированных молекул  $[M-H]^-$  олигомеров с относительной интенсивностью более 0.1% (рис. 1, а). Пики в масс-спектре объединяются в группы, соответствующие

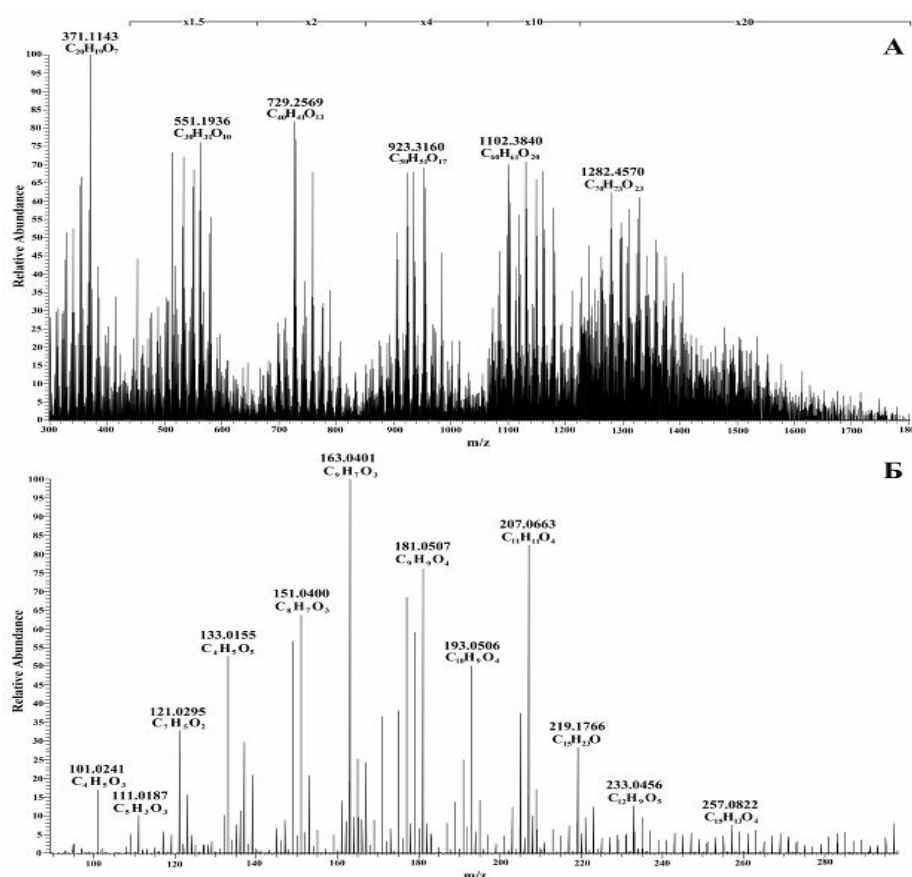


Рис. 1. Масс-спектр диоксанлигнина крапивы: а – в диапазоне  $m/z$  300-1800, б – в диапазоне  $m/z$  90-300

олигомерам с различной степенью полимеризации. Расстояние между группами пиков варьируется в диапазоне от 190 до 210 Да. Спектр в области малых масс (рис. 1, б), включает преимущественно пики мономерных ароматических кислот и фенолов. Обращает на себя внимание преобладание среди них коричневых кислот – п-кумаровой и феруловой ( $m/z$  163.0401 и 193.0506), а также, вероятно, 3,4-диметоксикоричной ( $m/z$  207.0663) и 3,4-дигидроксидигидрокоричной (дигидрокофейной) с  $m/z$  181.0506.

С целью наиболее полной характеристики выделенного препарата диоксанлигнина, с учетом определенных брутто-формулы для каждого иона в спектре, построена диаграмма ван Кревелена (рис. 2). Как и в случае с хвойным древесным лигнином [2], для основной массы олигомеров характерна область элементных составов  $H/C = 0.6-1.2$  и  $O/C = 0.2-0.6$ . Отличие лигнина крапивы заключается в присутствии значительного количества олигомеров с повышенным содержанием кислорода ( $O/C = 0.4-0.6$ ), характерным для ароматических кислот, а также присутствием некоторого количества сильноненасыщенных кислородсодержащих структур с  $H/C = 0.3-0.6$  при  $O/C = 0.2-0.6$ .

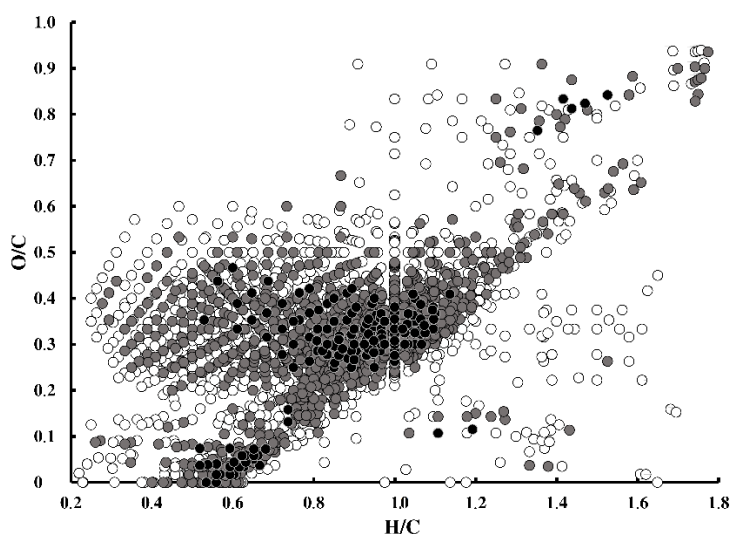


Рис. 2. Диаграмма ван Кревелена для диоксанлигнина крапивы. Цвет точек соответствует относительной интенсивности пиков в масс-спектре (белый 0,1-1%, серый 1-10%, черный > 10%)

**Применение тандемной масс-спектрометрии для изучения структуры лигнина крапивы.** Наиболее ценная информация о строении олигомеров лигнина может быть получена при изучении тандемных масс-спектров отдельных ионов-предшественников. В связи с этим, для экспериментов нами выбраны два иона с  $m/z$  371.1143 (димер  $[C_{20}H_{19}O_7]^+$ )



и  $m/z$  581.2024 (тример  $[C_{31}H_{33}O_{11}]^-$ ). Полученные МС/МС спектры (рис. 3) демонстрируют характерное для лигнинов отщепление метильных групп и формальдегида, а также разрыв связей между структурными единицами с высвобождением мономерных фрагментов. Их наиболее интенсивные пики с  $m/z$  163.0401 и 193.0506 соответствуют *p*-кумаровой и феруловой кислотам. На спектре тримера обнаруживается также интенсивный пик с  $m/z$  195.0662, который может быть отнесен к дигидроферуловой кислоте.

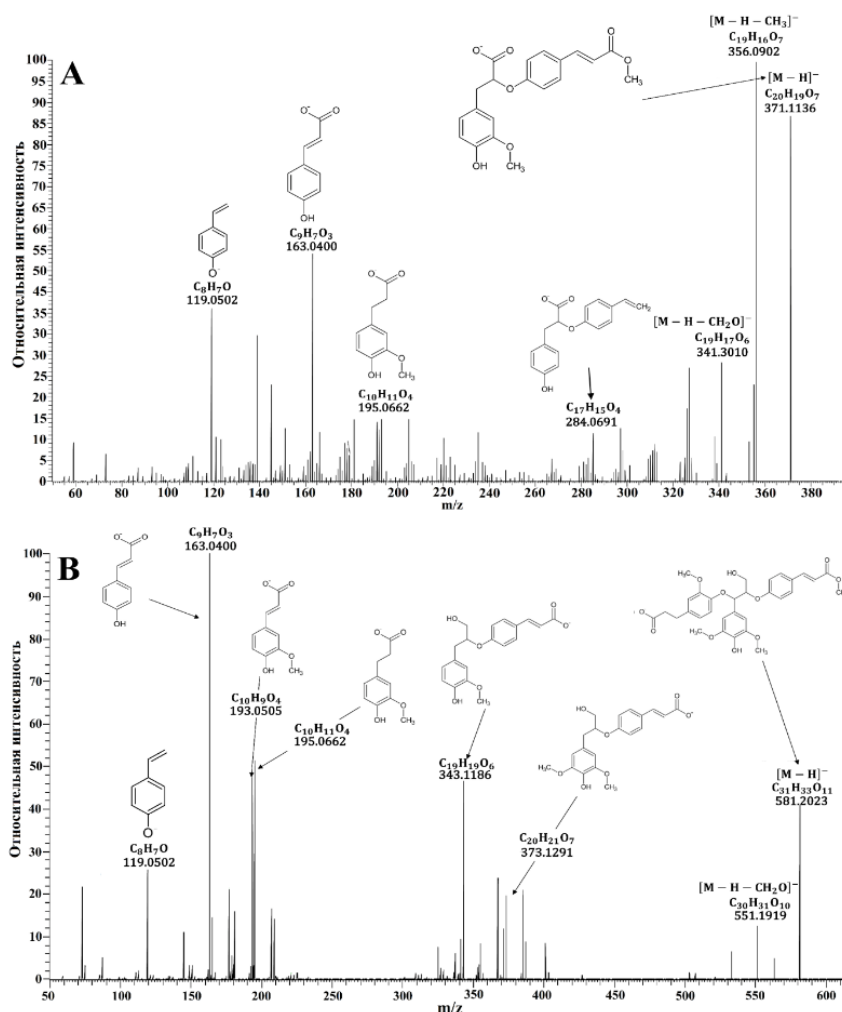


Рис. 3. Масс-спектры продуктов активированной соударениями диссоциации димера с  $m/z$  371 и тримера с  $m/z$  581 с предполагаемыми путями их фрагментации (энергия соударений 30 эВ)

Применение масс-спектрометрии высокого разрешения с орбитальной ионной ловушкой и допированной ацетоном фотоионизацией при атмосферном давлении позволяет получить ценную структурную информацию о лигнинах травянистых растений и их отличии от существенно более изученных древесных лигнинов.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 18-33-00705-мол-а с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета (идентификатор RFMEFI59417X0013).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lam T.B.T., Kadoya K., Iiyama K. Bonding of hydroxycinnamic acids to lignin: ferulic and *p*-coumaric acids are predominantly linked at the benzyl position of lignin, not the  $\beta$ -position, in grass cell walls // *Phytochemistry*. 2001. Vol. 57, N 6. P. 987–992.
2. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Anikeenko E.A., Gorbova N.S. Negative ion mode atmospheric pressure ionization methods in lignin mass spectrometry: A comparative study // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2016. Vol. 30, N 19. P. 2099–2108/

## **СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА(II) С АММИАКАТОМ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ**

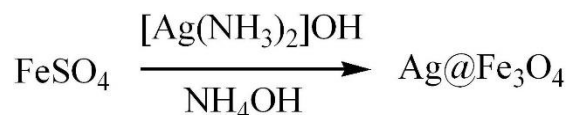
*В.А. Плахин, В.А. Вешняков, Ю.Г. Хабаров, Д.Г. Чухчин  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

Based on the redox interaction of iron(II) cations with  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$  in the presence of lignosulfonates, magnetoactive products have been synthesized. It was established that when the synthesis was carrying out in the presence of lignosulfonates, peptization of coarse particles occurred. By the method of scanning electron microscopy, it was found that in the solid phase there are particles of the nanoscale range (30...45 nm), as well as larger particles. There is iron, silver, oxygen in the composition of nanoscale particles. Larger particles consist mainly of silver.

Наноразмерные благородные металлы обладают уникальными свойствами и возможностями использования в катализе, микроэлектронике, хранении данных, доставке лекарственных средств, при создании

биодатчиков [1], [2]. Для их получения используют восстановление солей в присутствии стабилизаторов коллоидных частиц [3]. Наноразмерные каталитические системы на основе благородных металлов особенно эффективны, так как в этом случае металл используется наиболее полно. Доля поверхностных атомов металла может достигать 70...80 %. Повторное использование таких катализаторов затруднено тем, что наноразмерные коллоиды нельзя отделить фильтрованием или центрифугированием. Этот недостаток отсутствует у каталитических систем сложного состава, одним из компонентов которой является благородный металл, а другим – магнитоактивное соединение (МАС). Такие катализаторы легко регенерируются, так как их можно выделить из реакционной среды с помощью магнитной сепарации [4], [5], [6].

Синтез материалов состава  $Ag@Fe_3O_4$  обычно многостадийен и продолжителен во времени [7]. Одностадийный метод синтеза заключается в проведении редокс-реакции окисления  $2/3$  катионов  $Fe(II)$   $Ag(NH_3)_2OH$  [8]. В присутствии лигносульфонатов (ЛСТ) и гидроксидов тетраметиламмония или тетраэтиламмония сразу образуется магнитная жидкость, содержащая наноразмерные частицы  $Ag@Fe_3O_4$  [9]. В этих условиях в водно-аммиачной среде происходит образование МАС в виде устойчивого коллоидного раствора:



Цель исследований состояла в изучении синтеза МАС, содержащего металлическое серебро, образующегося при взаимодействии катионов железа(II) с аммиаком серебра в присутствии лигносульфонатов.

Синтез МАС проводили следующим образом: смешивали заданные объёмы предварительно приготовленных растворов сульфата железа(II) и лигносульфонатов. Затем добавляли заданный объём водно-аммиачного раствора нитрата серебра. Реакционную смесь перемешивали, после чего измеряли магнитную активность (МА) и объём образующегося осадка. Изучено влияние расхода  $Ag(I)$ , ЛСТ, продолжительности конденсации и температуры на магнитную активность продуктов реакции (таблица). Размер и состав продуктов реакции изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) с EDX-анализом. Перед записью SEM-снимков осадки были отделены от раствора и промыты водой. Объём выборки для оценки размеров частиц продуктов реакции составил примерно 60 частиц на один SEM-снимок.

Зависимость магнитной активности от условий синтеза

№	Температура конденсации, °С	Продолжительность выдержки, мин	Расход реагента на 1 мг Fe(II)		МА, мг
			Ag(I), мг	ЛСТ, мг	
1	20	25	0,39	0	362
2	20	90	0,39	0	396
3	20	25	0,78	0	237
4	20	90	0,78	0	272
5	20	90	1,17	0	5
6	20	25	0,39	0,71	1
7	20	60	0,39	0,71	4
8	20	1440	0,39	0,71	307
9	20	25	0,39	1,42	0
10	20	1440	0,39	1,42	8
11	100	10	0,39	0,71	450
12	100	25	0,39	0,71	422
13	100	10	0,39	1,42	170
14	100	25	0,39	1,42	129

Примечание: расход Fe(II) – 28 мг, аммиачной воды – 0,76 ммоль/мг Fe.

Обнаружено, что если синтез проводился при комнатной температуре, седиментация осадка начинается через 3 мин после смешения реагентов и завершается через 3 ч, объём осадка уменьшается до 3...3,5 мл. Затем начинается пептизация осадка, которая визуальнo проявляется размыванием верхней границы осадка, образовавшегося при конденсации реакционной системы.

Зависимость МА от продолжительности выдержки реакционной системы является сигмоидной: после периода медленного увеличения МА (2 ч) скорость её формирования возрастает и через 24 ч значения устанавливаются на одном уровне (500...550 мг). МА с максимальной скоростью начинает формироваться через 40...60 мин с момента начала конденсации и достигает 550 мг.

Увеличение температуры конденсации до 100 °С привело к тому, что МА продукта реакции достигла 450 мг уже на 10 мин, а пептизация осадка началась через 4 мин.

С помощью метода сканирующей электронной микроскопии установлено, что в твёрдой фазе имеются частицы как наноразмерного диапазона (30...45 нм), так и более крупные. Элементный состав этих фракций значительно различается. Элементный состав наноразмерных частиц представлен железом, серебром и кислородом, более крупные частицы в основном состоят из серебра.

*Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» (САФУ).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saha S., Pal A., Kundu S., Basu S., Pal T. Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26, N 4. – P. 2885-2893.
2. Semenova A.A., Goodilin E.A., Tretyakov Y.D. Direct preparation of anion-free pure silver hydrosols // *Mendeleev Commun.* – 2011. – Vol. 21, N 6 – P. 312-314. DOI: 10.1016/j.mencom.2011.11.006.
3. Kawasaki H. Surfactant-free solution-based synthesis of metallic nanoparticles toward efficient use of the nanoparticles' surfaces and their application in catalysis and chemo-/biosensing // *Nanotechnol. Rev.* – 2013. – Vol. 2, N 1, – P. 5-25. DOI: 10.1515/ntrev-2012-0079.
4. Lopes J.L., Marques K.L., Girão A.V., Pereira E., Trindade T. Functionalized magnetite particles for adsorption of colloidal noble metal nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – Vol. 475. – P. 96-103.
5. Tavares D.S., Daniel-da-Silva A.L., Lopes C.B., Silva N.J.O., Amaral V.S., Rocha J., Pereira E., Trindade T. Efficient sorbents based on magnetite coated with siliceous hybrid shells for removal of mercury ions // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – Vol. 1, N 28. – P. 8134-8143. DOI:10.1039/C3TA10914C.
6. Lopes C.B., Figueira P., Tavares D.S., Lin Z., Daniel-da-Silva A.L., Duarte A.C., Rocha J., Trindade T., Pereira E. Core-shell magnetite-silica dithiocarbamate-derivatized particles achieve the water framework directive quality criteria for mercury in surface waters // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2013. – Vol. 20, N 9. – P. 5963-5974. DOI: 10.1007/s11356-013-1615-z.
7. Ai L., Zeng C., Wang Q. One-step solvothermal synthesis of Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite as a magnetically recyclable catalyst for reduction of Rhodamine B // *Catalysis Communications*. – 2011. – Vol. 14, N 1. – P. 68-73.
8. Патент 2572418 РФ. Способ получения магнитоактивного соединения. Заявка № 2014141830 от 16.10.2014. Положительное решение от 22 сентября 2015 года / Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А., Рекун А.А., Патракеев А.А., Сырков Д.С. // *Бюл.* – 2016. – № 1.
9. Khabarov Y.G., Babkin I.M., Kuzyakov N.Yu., Veshnyakov V.A., Plakhin V.A., Orlov A.S., Chukhchin D.G., Varakin E.A. One-step synthesis of magnetoactive compound // *Mendeleev Communication*. – 2017. – Vol. 27, N 2. – P. 186-187. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.03.027.

## ИЗУЧЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ НПВО ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*А.Н. Романова, Д.Г. Чухчин, Я.В. Казаков  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

The dependence of the changes in the ATR IR spectra of cuts of wood and anisotropic bleached pulp samples in relation of the angle of orientation of the sample relative to the optical axis of the spectrometer was established. The method is proposed for measuring the degree of anisotropy and the orientation angle of fibers in a sample.

Материалы на основе растительных волокон являются анизотропными, сложными, гетерогенными по составу и структуре объектами исследования. Растительные волокна, формирующие структуру древесины, бумаги и картона, также являются объектами со сложной многоуровневой организацией, базовым элементом которых являются целлюлозные микрофибриллы, из которых сформирована клеточная стенка. Прочность волокнистых целлюлозных материалов в основном определяется прочностью химических и водородных связей: внутри и межмолекулярных в целлюлозных кристаллитах, межфибриллярных в стенке волокна и межволоконных в бумажном листе или древесине.

ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) позволяет оценивать энергию связей и долевое соотношение связей различных энергий, имеющих в целлюлозосодержащем образце, и формируемых в процессе биосинтеза целлюлозы и различных технологических обработок волокна при получении технической целлюлозы и изготовления бумаги. Результатом таких воздействий является изменение интенсивности и ширины полос поглощения спектра, а также изменение их положения [2].

Измерения проведены<sup>1</sup> на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) с приставкой НПВО GladiATR (Pike Tech., США). Материал кристалла НПВО – искусственный алмаз. ИК-излучение, попадающее на исследуемый образец имеет строгую поляризацию. Глубина его проникновения составляет 10-20 мкм. Диапазон записи спектров 4000-400 см<sup>-1</sup>, разрешение 4 см<sup>-1</sup>, 128 параллельных сканирований образца.

В качестве тестового объекта использованы полоски, шириной 15 мм, вырезанные из листов целлюлозно-бумажных материалов или радиальные срезы древесины, толщиной 0,1 мм.

Для обработки спектров использовали программное обеспечение, позволяющее проанализировать изменения в спектре и построить зависимости отношения интенсивности поглощения полос различных функциональных групп от условий проведения анализа [3].

Эксперименты с анизотропными образцами бумаги показали, что спектр зависит от угла ориентации образца по отношению к оптической оси спектрометра. Изменение условий анализа производили за счет поворота полоски образца на заданный угол между оптической осью спектрометра и продольной осью образца. Спектры снимали через каждые  $10^\circ$ . Сдвиг спектральных характеристик при повороте образца представлен на рис. 1.

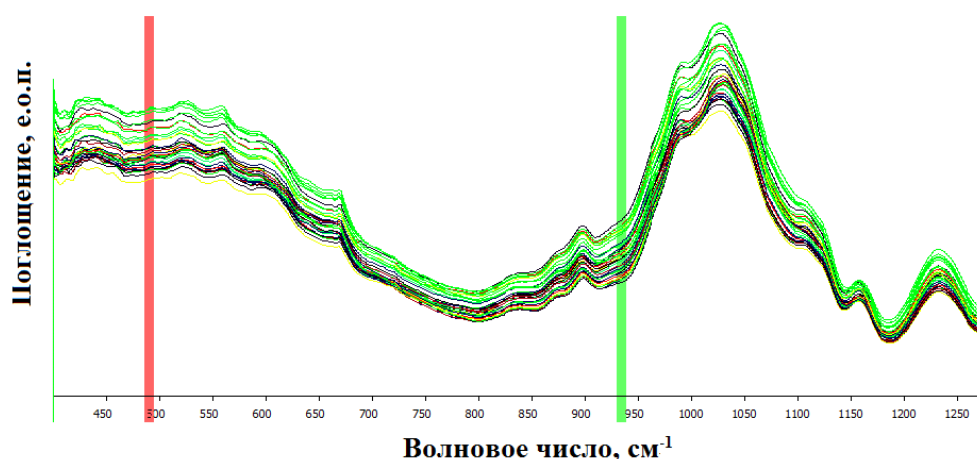


Рис. 1. Изменение ИК-спектра при повороте образца на угол  $\alpha$

Установлено, что наибольшую чувствительность к углу поворота образца имеет полоса при волновом числе  $933\text{ см}^{-1}$ , деформационные колебания С–О связи пиранозного кольца [1] (зеленая полоса на рис. 1), а наименьшую –  $489\text{ см}^{-1}$  (красная полоса на рис. 1). В качестве количественной характеристик наблюдаемых изменений приняли отношение этих оптических плотностей.

В эксперименте использовали анизотропные образцы целлюлозосодержащих материалов: товарная листовая сульфатная белая вискозная целлюлоза, лабораторные анизотропные отливки бумаги из белой листовой (80 %) и хвойной (20 %) сульфатной целлюлозы, изготовленные на динамическом листоотливном аппарате TechPar<sup>2</sup>; древесные радиальные срезы осины, березы и сосны.

Результаты представлены на рис. 2, которые подтверждают, что в спектрах происходят изменения, имеющие периодический характер. Наблюдаемые зависимости описываются гармониками вида

$$Y = A \sin(Bx + \varphi) + C,$$

где  $A$  – амплитуда;  $B$  – частота,  $B = 2$ ;  $C$  – смещение по  $Y$ ;  $\varphi$  – фаза.

Аппроксимация полученных зависимостей выполнена в MS Excel. Коэффициенты  $A$ ,  $C$ ,  $\varphi$  определены по критерию минимума квадратов отклонений с использование пакета оптимизации «Поиск решения», рис. 3.

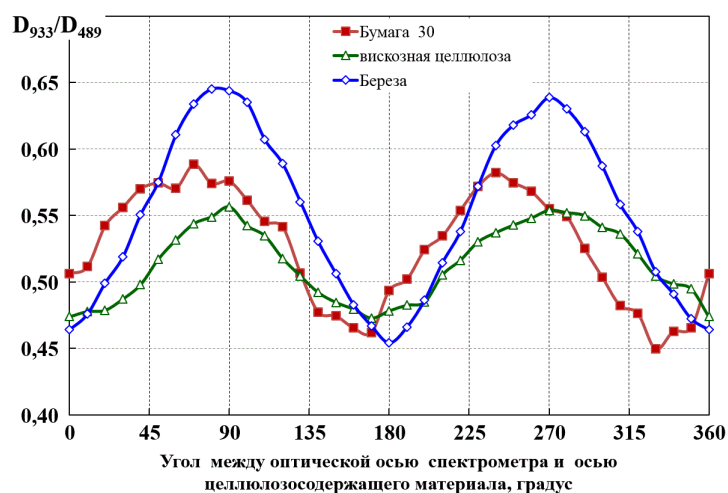


Рис. 2. Зависимость  $D_{933}/D_{489}$  от угла между оптической осью спектрометра и продольной осью образца

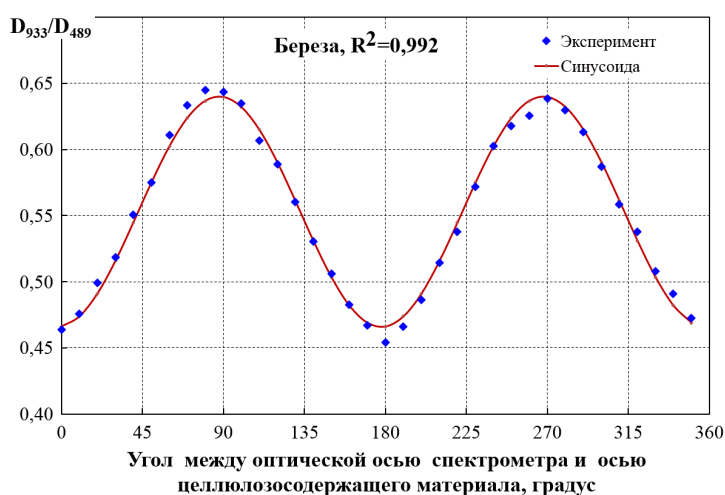


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальных данных гармоникой

Результаты представлены в таблице. Обнаружено, что величина коэффициента  $A$  (амплитуда) может быть использована для количественной оценки степени анизотропии образца. Коэффициент  $A$  для древесины выше,



чем у бумаги, и выше у лабораторных анизотропных образцов, чем у листовой товарной целлюлозы. Коэффициент  $\varphi$  (фаза) может быть использован для количественной оценки угла преимущественной ориентации волокон в образце: у древесины он близок нулю, а для вырезанных под углом 30 и 60° к машинному направлению анизотропных образцов имеют значения, близкие к углу вырезки.

Коэффициенты гармоник анизотропных образцов, вычисленные при анализе НПВО ИК-спектров

Материал	Образец	Коэффициенты гармоники			$R^2$
		A	$\varphi$	C	
Древесина	сосна	0,0847	4,0	0,639	0,947
	береза	0,0870	-4,6	0,553	0,992
	береза прессованная	0,0722	-1,5	0,515	0,996
	осина прессованная	0,0609	3,3	0,508	0,985
Целлюлоза и бумага	товарная вискозная целлюлоза прессованная	0,0368	-0,8	0,514	0,903
	отливка беленой целлюлозы, 30°к MD	0,0573	-46,5	0,527	0,932
	отливка беленой целлюлозы, 60°к MD	0,0772	-63,2	0,518	0,884

Заключение:

1) Разработана методика измерения НПВО ИК-спектров поглощения на анизотропных образцах древесины и бумаги с последующим определением и анализом изменений в спектрах.

2) Показано, что зависимость  $D_{933}/D_{489}$  от угла между оптической осью спектрометра и продольной осью образца описывается гармоникой, коэффициенты которой характеризуют структуру образца.

3) Предложенная методика позволяет количественно определить степень анизотропии образца и установить средний угол ориентации волокон в целлюлозосодержащем образце.

<sup>1,2</sup>Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» и ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и её производных. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.

2. Чухчин Д.Г., Майер Л.В., Казаков Я.В., Ладесов А.В. Применение ИК-спектроскопии для изучения напряженного состояния целлюлозных материалов / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. IV Междунар. науч.-техн. конф. (Архангельск, 14–16 сентября 2017 г.) // Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2017. С.86–91.
3. Свид. №2018661852. Российская Федерация. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Программа для корреляционного анализа серий ИК-спектров / Д.Г.Чухчин: заявитель и правообладатель ФГАОУ ВО САФУ (RU). №2018616255 заявл. 19.06.2018. опубл. 20.08.2018, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.

## **МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ПОЛИАМИДАМИ**

*Ю.Н. Сазанов*

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, СПб*

Polycaproamide films which were used for hotbed covering at the farms of Leningrad region were processed by hydrolytic lignin of Kirov chemicals plant using patent in methylpyrrolidone medium at initial component ratio 20:80 and 50:50.

Composite film material received as a result of reaction between polyamide amide groups and phenoxy lignin groups with a wide range of polydispersity. Fibre product synthesized shows the ability of carbon precursor getting which during its carbonization gives adsorbent with specific surface from 20 till 800 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.

Используя уникальные качества гидролизного лигнина (ГЛГ) (высокое содержание углерода, экологически безопасный продукт биологической природы, наличие огромных неиспользуемых запасов ГЛГ в виде отходов деревоперерабатывающей промышленности и сельского хозяйства, дешевизна ГЛГ и наличие ряда технологически приемлемых способов его активации) за последнее время появляются работы по сополимеризации ГЛГ с различными полимерами, содержащими в своей структуре реакционноспособные группы [1,2]. Наибольший интерес представляют собой композиты ГЛГ с азотсодержащими полимерами, в которых атомы азота играют определяющую роль в формировании

углеродных структур при карбонизации композитов [3]. При использовании полиакрилонитрила, полиамидокислот, поливинилпирролидона получены прекурсоры карбонизатов, на основе которых приготовлены волокнистые адсорбенты с высокими показателями по удельной ёмкости и широким набором полидисперсности. Ещё одним направлением применения ГЛГ при сочетании его с полимерами является модификация отходов полимерных материалов. Такими отходами являются деструктированные полимерные изделия (плёнки, волокна, профильные материалы) и другая продукция, подвергшаяся длительному воздействию окружающей атмосферы, гидросферы, радиационной эрозии и другими факторами природных явлений. Известно, что отработанные отходы полиолефинов (полиэтиленовая и полипропиленовая парниковая плёнка) при соответствующей компоновке, термообработке и формовании способны образовывать композитные материалы пригодные для формования новых изделий, используемых в сельском хозяйстве [4].

Использованный принцип «отходы для отходов» реализован в настоящей работе при сочетании отходов полиамидных материалов (поликапроамида, полигексаметиленсебацианамида, и полигексаметиленациламида). Взаимодействие полиамидов и частично деструктированных полимеров с ГЛГ проходит по механизму термоокислительной стабилизации, исследованному на примере поликапроамида при воздействии антиоксидантов фенольного типа. Наличие в ГЛГ достаточного количества феноксильных структур, которые располагаются на периферии ароматических ядер лигнина, способствует образованию композитных ассоциатов, устойчивых к растягивающим и сдвиговым напряжениям при изготовлении плёночного материала. Его испытание на свето- и термостабильность показало преимущество композитной плёнки по сравнению с полиамидными аналогами. Другим положительным качеством композитной плёнки заключается в закреплении в её составе значительных количеств углерода, позволяющее использовать её в качестве прекурсора активированных адсорбентов, аналогичных адсорбентам на основе пиролизованного лигнина. Наличие в структуре композита азотсодержащего скелета после термообработки и карбонизации придает прекурсоры достаточную прочность для формирования жёстких адсорбентов с хорошо развитой пористостью. Согласно технологической схеме получения композита углеродный адсорбент представляет собой волокнистый материал, полученный при карбонизации волокнистого прекурсора на основе гидролизованного лигнина Кировского БХЗ и поликапроамида при соотношении

компонентов 80:20 до 50:50 по массе с широким спектром полидисперсности от микро – до макропор с радиусом 2-300нм. В зависимости от технологических условий карбонизации удельная поверхность углеродных адсорбентов колеблется от 20 до 800 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Выход углеродного адсорбента относительно исходного прекурсора составляет 35-42 %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сазанов Ю.Н. // Лесн. журнал. 2014. Вып.5 С.153-172.
2. Дейнеко И.П. // Хим. раст. сырья. 2012 т.1. С.5-20.
3. Сазанов Ю.Н. Роль атомов азота в формировании углеродных структур. 2018. Изд. Политех. Ун-та. СПб. 136с.
4. Гуль В.Е., Курило М.С., Любешкина Е.Г.// Высокомолекул. соед. 1970. Т.12 А. С. 1829-1834.

#### ПРОМЫВКА СМЕШАННОГО СУЛЬФАТНОГО МЫЛА НЕЙТРАЛИЗОВАННОЙ КИСЛОЙ ВОДОЙ

*Е.В. Старжинская<sup>1</sup>, А.М. Кряжев<sup>2</sup>, С.И. Третьяков<sup>3</sup>, А.А. Глуханов<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>ООО «Техсервис», г. Новодвинск,*

*<sup>2</sup>ООО «Адвис Плюс», Санкт-Петербург,*

*<sup>3</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск.*

This article discusses the need for washing sulphate soap from mixed wood species, its effectiveness under various conditions, and also identifies the optimal process parameters in order to increase the yield of high quality indicators tall oil.

Сульфатное мыло является ценным побочным продуктом производства целлюлозы сульфатным способом, представляющим собой омыленные экстрактивные вещества древесины. При отстаивании образующегося при промывке целлюлозы щелока, мицеллы сульфатного мыла укрупняются и при всплытии могут увлекать с собой некоторое количество черного щелока, содержащего растворенный лигнин, а также примеси соединений кальция. Основным способом удаления черного щелока из сульфатного мыла является доотстаивание мыла от щелока

после его сбора перед переработкой. Рациональным и экономически выгодным является использование для промывки раствора солей, образующегося при разложении сульфатного мыла – т.н. кислой воды, нейтрализованной до  $pH = 8...14$ .

Для проведения данного эксперимента использовали сырое сульфатное мыло (СМ) и в качестве промывного раствора нейтрализованную кислую воду (НКВ) в количестве 10%; 20%; 30% от объема сульфатного мыла. СМ и НКВ были взяты с установки разложения сульфатного мыла Архангельского ЦБК. Образцы мыла и НКВ термостатировали при температуре 20°C, 40°C, 60°C, 80°C. После достижения требуемой температуры НКВ приливали к сульфатному мылу и интенсивно перемешивали в течение 1 мин, затем перемешивание прекращали и замеряли объем отстоявшейся жидкости (НКВ и черный щелок) каждые 30 минут до прекращения изменения объема всплывшего мыла.

Исходное и отстоявшееся сульфатное мыло анализировали по следующим показателям: содержание массовой доли воды, лигнина, СЖН, общей щелочности. В НКВ определяли pH, содержание лигнина и взвешенных частиц. Мыло обрабатывали серной кислотой, получали талловое масло и определяли его выход, содержание суммы СЖН, смоляных кислот и кислотное число.

НКВ после промывки по pH и содержанию лигнина приблизилась к черному щелоку, а в сульфатном мыле содержание общей щелочи и лигнина снизилось, следовательно, можно констатировать, что компоненты щелока перешли в раствор НКВ.

По сравнению с исходным мылом, сумма СЖН увеличивается на 3...8%. Наилучший результат по СЖН дает промывка при 40°C. Содержание лигнина снижается на 0,3...0,6% абс. (приблизительно в 1,5 раза) по сравнению с содержанием в исходном мыле. При 20, 40 и 60 °C происходит примерно равное снижение содержание лигнина.

По результатам эксперимента отмечено, что промывка независимо от температуры процесса положительно влияет на выход масла. Выход возрастает на 2% от выхода масла из исходного непромытого мыла. Данные по выходу таллового масла согласуются с данными содержания лигнина в мыле: чем меньше лигнина в сульфатном мыле, тем больше выход из него таллового масла. Следует отметить, что в температурном диапазоне промывки 20-60°C выход увеличивается в несколько большей степени, чем в диапазоне 60-80°C.

Содержание СЖН в сыром талловом масле (ТМ) в результате промывки увеличивалось на 1,5...4%. Рост содержания СЖН наблюдается

при всех расходах НКВ (от 10% до 30%) и во всём диапазоне температур (от 20°C до 80°C). Повышение температуры от 20 до 60°C позволяет увеличить содержание СЖН на 1,5...2,0%, а при увеличении с 60 до 80 °C на 3,5 % по сравнению с исходным.

Установлено, что с увеличением расхода НКВ наблюдается рост кислотного числа ТМ на 1-4 единицы. Повышение температуры от 20°C до 80°C, наоборот снижает величину кислотного числа. По нашему мнению, рост КЧ может происходить за счет снижения расхода серной кислоты на нейтрализацию щелочности (ЧЩ), т.е. КЧ растет благодаря увеличению содержания свободной серной кислоты после разложения мыла.

Содержание смоляных кислот увеличивается при снижении как температуры промывки, так и расхода НКВ. При расходе НКВ от 10 до 20% содержание смоляных кислот увеличивается на 2%, а увеличение ее расхода более 20% снижает содержание СК на 3%. По-видимому, при повышенной температуре и сильном разбавлении мыла соли смоляных кислот, в отличие от жирных, переходят в молекулярно-растворенное состояние, для стимулирования образования мицелл необходимо понижение температуры.

Исходя из результатов эксперимента, рекомендуются оптимальные параметры промывки сульфатного мыла - температура 40°C; расход НКВ – 20% (от объема СМ).

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНИНОВ В ОРГАНО-ВОДНЫХ СРЕДАХ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

*Н.Н. Толкачев<sup>1,2</sup>, А.Е. Коклин<sup>2</sup>, В.В. Лунин<sup>1,2</sup>, В.И. Богдан<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы 1*

*<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва,  
Ленинский проспект 47*

Методами динамического рассеяния света (ДРС) и гель-проникающей хроматографии (ГПХ) проведено исследование размера частиц лигносульфоната

натрия и лигнина гидролизного в водно-этанольной смеси и изменений, происходящих при температурах 115 – 440°C (13 МПа). Показано, что диаметр частиц лигнинов составляет менее 6 нм. Оптимальная температура для получения малых частиц составляет 275°C. Как кислотная, так и щелочная среда приводит к увеличению концентрации экстрагированного лигнина гидролизного и к уменьшению размера частиц.

Деполимеризация лигнина с целью получения олигомеров и мономеров является привлекательной и важной, в первую очередь, для развития направления «Biorefinery», призванного получать углеводороды, аналогичные нефтяным. Размер частиц лигнина (наряду с молекулярным весом) может служить универсальным и весьма чувствительным индикатором эффективности процесса деполимеризации, особенно на начальных её стадиях, целенаправленный контроль над протеканием которых может позволить направлять дальнейший процесс превращения лигнина в нужном направлении.

Для увеличения растворимости ароматического каркаса лигнина при делигнификации используют водно-органические смеси (органосольвентные). Наиболее эффективными органическими компонентами таких смесей можно рассматривать диоксан, этанол, бутанол, ацетон и некоторые другие органические растворители. Наиболее перспективными с точки зрения практического применения представляются этанол и бутанол, поскольку эти спирты могут быть относительно легко получены из растительного сырья методами биологической переработки (т.н. биоэтанол и биобутанол).

Целью настоящей работы было проведение исследования размеров частиц водорастворимых лигносульфонатов натрия, являющихся отходом производства ЦБК и анализ изменений размера частиц, происходящих при повышенных температурах в органосольвентной среде. Кроме того, были исследовано влияние pH и температуры на эффективность экстракции и размер образующихся частиц лигнина гидролизного в растворе.

Превращения лигнинов проводили в интервале температур 150–450°C в водно-этанольной среде (20% : 80 об.%). Исследованы два типа лигнинов: лигносульфонат натрия (ЛС, произведён на Соликамском целлюлозно-бумажном комбинате, Россия) и лигнин гидролизный (ЛГ, производство «Топливо-технологический комплекс», Беларусь). Образцы лигнина гидролизного получали экстракцией водно-этанольной смесью при 70°C – 250°C и давлении 1 – 6,5 МПа. Образцы ЛС готовили растворением соответствующего количества ЛС в водно-этанольной среде. Конверсию лигнинов изучали в цилиндрическом реакторе из

нержавеющей стали с внутренним диаметром 10 мм, обогреваемом электрической печью. Субстраты подавали в реактор с помощью насоса для жидкостной хроматографии высокого давления, скорость потока составляла 1 мл/мин ( $5 \text{ ч}^{-1}$ ). Давление в реакторе контролировалось автоматическим клапаном, все эксперименты проводили при 13 МПа.

Реагенты и продукты были изучены методом динамического рассеяния света (ДРС), эксклюзионной хроматографии (SEC), УФ-вид. и ИК-спектроскопией. SEC, осуществляли на хроматографе Agilent 1100, оборудованном аналитической колонкой PSS MCX 1000Å и УФ-детектором (210 нм), элюент: 0,05 М  $\text{NaNO}_3$  в воде. УФ-вид. спектры поглощения измеряли для высушенных экстрактов, нанесенных на сапфировое стекло. Растворитель удаляли выпариванием при 60°C. ИК-спектры поглощения измеряли аналогично УФ-вид. спектрам, образцы наносили на стекло КРС-5.

Методом ДРС показано, что более 94% растворённых частиц имеют диаметр ~4 нм для ЛГ и ЛС. Также была обнаружена небольшая часть частиц размером 100-130 нм. Средствами SEC показано, что в экстрактах присутствуют частицы с размерами 1,6 – 5,5 нм (рис 1). Средствами ИК-спектроскопии было показано, что увеличение температуры обработки выше 275°C приводит к уменьшению в растворимой части лигносульфоната натрия удельного количества следующих групп: -ОН, - $\text{SO}_3$ , эфирных -С-О-Аг, при этом, удельное количество метоксильных групп - $\text{OCH}_3$  остаётся без существенных изменений, а удельное количество алифатических групп - $\text{CH}_2$ -, - $\text{CH}_3$  несколько увеличивается.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что температура для контролируемой деполимеризации лигнинов должна быть ниже 300°C, поскольку пиролиз лигнина происходит при более высоких температурах. Пиролиз приводит к частичному распаду лигнина при 300 – 350°C и образованию коксоподобных тяжелых продуктов при температурах выше 350°C, что сопровождается образованием газообразных продуктов. Наиболее стабильными при повышенных температурах являются частицы размером около 2,2 нм, более крупные частицы продемонстрировали меньшую стабильность.

Показано, что увеличение температуры экстракции с 70 до 250°C приводит к увеличению концентрации лигнина гидролизного в растворе с 1,5 до 3,4 г/л. Добавки щавелевой кислоты (ЩК) и NaOH в экстрагирующий раствор увеличивают концентрацию ЛГ в несколько раз (рис. 2) и могут позволить достичь концентраций, приемлемых для



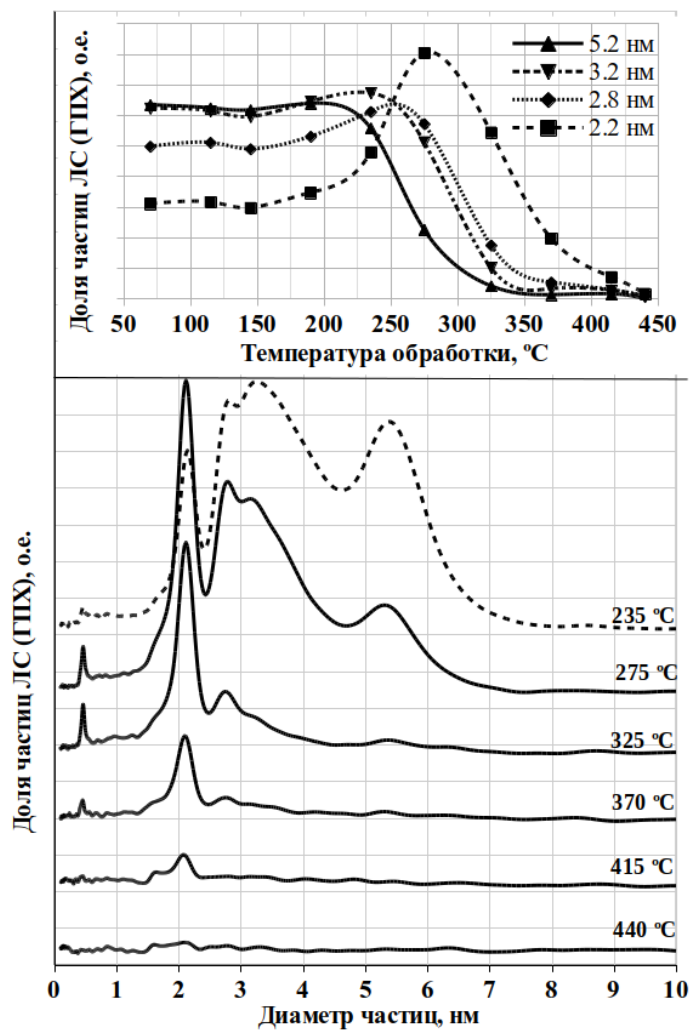


Рис. 1. Влияние температуры на размер частиц ЛС

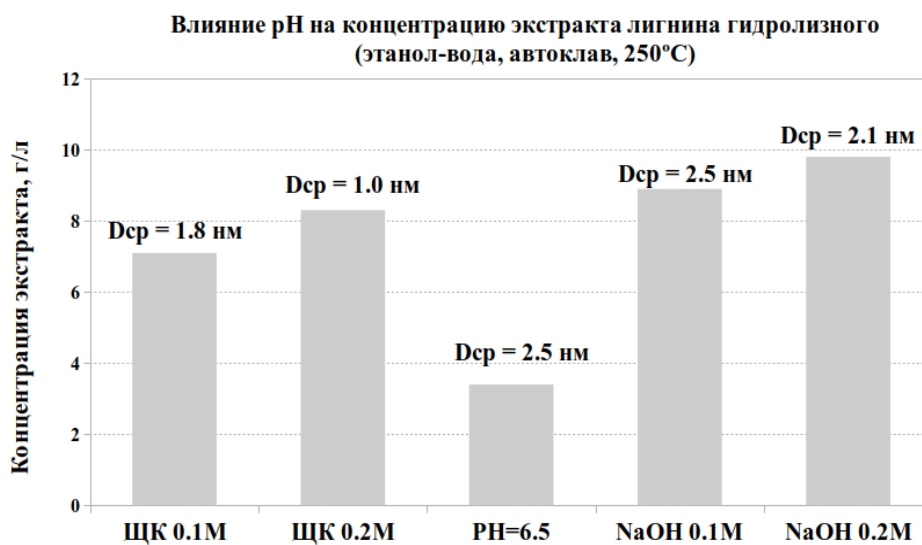


Рис. 2. Влияние pH на концентрацию экстракта и размер частиц ЛГ

дальнейшей промышленной переработки. Как кислотные, так и щелочные добавки уменьшают размер экстрагированных частиц и одновременно приводят к получению мономерных продуктов за счёт интенсификации процесса гидролиза.

## **СКРИНИНГ ТРИТЕРПЕНОИДОВ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В РЕЖИМЕ СКАНИРОВАНИЯ ИОНОВ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ**

*Д.И. Фалёв, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, Д.В. Овчинников, А.В. Фалёва  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

Pentacyclic triterpenoids (PCT) and saponins, being the secondary metabolites of plants, are of great interest as biologically active substances and raw materials for obtaining a wide range of drugs. In the present study, a method is proposed for targeted screening and relative quantitative analysis of PCT and saponins in plant extracts. The approach is based on a combination of tandem mass spectrometric detection and chromatographic separation using the precursor ion scanning mode with the characteristic triterpenoid ion product  $m/z$  95. The developed approach has been tested on real objects - extracts of the cranberry peel, apple, bark and licorice root.

Пентациклические тритерпеноиды (ПЦТТ) и сапонины, являясь вторичными метаболитами растений, обладают ценными биологически активными свойствами (иммуностимулирующими, антиоксидантными, гепатопротекторными, противовоспалительными, противоопухолевыми и антивирусными) и представляют исключительный интерес для фармацевтической, косметической и пищевой промышленности. Таким образом, количественная оценка различных биологически активных тритерпеноидов и сапонинов в различных растениях является актуальной и важной задачей.

В последнее время количественный анализ ПЦТТ и сапонинов в различных растениях в основном проводится методом ВЭЖХ-МС/МС в режиме мониторинга заданных реакций (МЗР), который обеспечивает высокую чувствительность и точность. Однако МЗР был применен только

для известных и стандартных доступных соединений. В то время как подлинные стандарты отсутствовали, другой режим сканирования, сканирование ионов предшественников (СИП), мог бы предложить мощную альтернативу для быстрого селективного обнаружения аналитов, имеющих сходные фрагменты. Многие ПЦТТ и сапонины имеют схожую структуру, поэтому по СИП возможно проводить целевой скрининг на основе характерных ионов-фрагментов.

В данной работе подход к целевому скринингу и относительному количественному анализу тритерпеноидов и сапонинов в экстрактах различных растений был разработан с применением метода ВЭЖХ-МС/МС в режиме СИП.

### **Фрагментация ПЦТТ**

Для обнаружения характерных продукт-ионов для тритерпеноидов и сапонинов, родительские ионы девяти стандартных ПЦТТ были подвергнуты фрагментации (при энергиях соударения от 5 до 60 В) и полученные МС<sup>2</sup> спектры были проанализированы с использованием ПО Marker View. Выявлено что характерными для ПЦТТ являются продукт-ионы 81, 95, 109, 123, 137 m/z, которые отличаются на 14 m/z (-CH<sub>2</sub>-). При этом продукт-ион 95 m/z является наиболее интенсивным (при энергии соударения 40 В). Таким образом фрагментный ион 95 m/z, при энергии соударения 40 В, можно использовать в качестве диагностического иона для идентификации ПЦТТ.

### **Сканирование ионов-предшественников ПЦТТ в экстрактах растений**

Основываясь на описанном выше методе фрагментации, применяли метод СИП с продукт ионом 95 m/z для скрининга экстрактов растений, полученных методом субкритической экстракции [1]. Было обнаружено 26 соединений, результаты идентификации представлены в таблице.

### **Количественная оценка точности девяти стандартных ПЦТТ в режиме СИП**

Калибровочные кривые девяти стандартных ПЦТТ в режиме СИП показали хорошую линейность ( $r^2 > 0.999$ ) в пределах определяемых концентраций. Значения предела обнаружения (ПО) находились в диапазоне 0.09-0.18 мг/л. Содержание девяти ПЦТТ в экстрактах растений было определено в режиме СИП, и сравнивали с результатами, полученными в режиме МЗР [2]. Точность метода СИП находится в диапазоне 99.62-115.27 %, что подтверждало способность количественного определения ПЦТТ с использованием режима СИП с продукт-ионом 95 m/z.

## Идентификация, содержание ПЦТТ и сапонинов в образцах, мг/г

№	Время. мин	Соединение	Кора березы	Кожура яблока	Кожура клюквы	Корень солодки
1	1.398	Glycyrrhizinic acid	-	-	-	9,33
2	1.657	Glycyrrhizinic acid isomer	-	-	-	1,12
3	7.753	Annurcoic acid	-	1,09	-	-
4	9.065	1-Hydroxy-3-oxours 12-en-28-oic acid	-	0,38	-	-
5	9.300	Maslinic acid	-	4,32	0,09	-
6	9.612	Corosolic acid	-	1,68	0,6	-
7	9.878	Enoxolone	-	-	-	0,29
8	12.051	ПЦТТ кожуры клюквы	-	-	0,31	-
9	12.542	Betulinic acid	19,2	0,88	-	0,2
10	12.837	Oleanolic acid	9,62	12,7	6,32	-
11	12.941	Ursolic acid	-	48,7	20,1	-
12	13.094	Betulin	319	-	-	-
13	13.55	Betulin-3-Caffeate	2,6	-	-	-
14	13.822	ПЦТТ бересты	1,39	-	-	-
15	14.068	Erythrodiol	4,56	-	-	-
16	14.152	Uvaol	-	1,13	-	-
17	14.184	ПЦТТ кожуры клюквы	-	-	0,9	-
18	14.340	ПЦТТ кожуры клюквы	-	-	0,99	-
19	14.634	ПЦТТ бересты	0,95	-	-	-
20	14.756	Oleanolic acid 3-acetate	1,39	-	-	-
21	15.045	ПЦТТ бересты	5,31	-	-	-
22	15.686	ПЦТТ кож яблока	-	0,85	-	-
23	16.931	ПЦТТ кож клюквы	-	-	0,48	-
24	19.361	Lupeol	7,21	-	-	-
25	21.143	b-Amyrin	-	-	-	-
26	22.008	a-Amyrin	-	-	-	-
сумма ПЦТТ			371	71,7	29,8	10,9

**Относительный фактор отклика ПЦТТ в режиме СИП**

Для некоторых ПЦТТ и родственных им соединений, например сапонинов, не имеющих достоверных стандартов, метод относительного количественного определения является приемлемой альтернативой.

Чтобы определить количество других аналитов в экстрактах растений, был рассчитан относительный фактор отклика ПЦТТ. Относительные факторы отклика девяти стандартных ПЦТТ (**9** бетулиновая кислота, **10** олеаноловая кислота, **11** урсоловая кислота, **12** бетулин, **15** эритродиол, **16** уваол, **24** лупеол, **25** β-амирин и **26** α-амирин) были проанализированы с использованием эталонных стандартов. Каждый ПЦТТ был выбран в

качестве эталона, а затем рассчитывали фактор отклика других восьми соединений. Как показывали результаты, относительные факторы отклика многих ПЦТТ были очень близки. Наименьшую разницу имел фактор отклика для бетулина (разница была не более чем в 2 раза). Следовательно, для количественного определения был применен метод относительного фактора отклика, и бетулин был выбран в качестве эталона для дальнейшего эксперимента.

### **Применение относительного факторы отклика для определения других 17 ПЦТТ и сапонинов в экстрактах растений**

Предложенный подход был применен к экстрактам растений. Двадцать пять тритерпеноидов и сапонинов были определены количественно. Среди них семь ПЦТТ были определены с точной количественной оценкой с использованием достоверных стандартов, а остальные 17 определены с относительной количественной оценкой с помощью метода относительного фактора отклика, предположили что их фактора отклика к бетулину составлял 1.00. Относительные концентрации тритерпеноидов и сапонинов в экстрактах растений представлены в таблице.

Таким образом, был разработан универсальный подход для одновременного целевого скрининга и относительного количественного определения ПЦТТ и сапонинов в экстрактах растений с помощью ВЭЖХ-МС/МС. Скрининг ПЦТТ осуществляется с помощью метода СИП при характерном продукт-ионе 95 m/z, который был использован и в качестве показателя для относительного количественного определения. По сравнению с традиционным количественным методом режим СИП был приемлемым и простым, ПО находились в диапазоне 0.09-0.18 мг/л. Была проведена апробация разработанного подхода на реальных объектах. Полученные результаты открывают новые перспективы для анализа разнообразного растительного сырья.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета. Уникальный идентификатор RFMEFI59417X0013.*

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Falev D.I., Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Ovchinnikov D.V., Shestakov S.L. Subcritical extraction of birch bark pentacyclic triterpenes // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2017. Vol. 66, N 5. pp. 875–881.

2. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Falev D.I. Determination of Triterpenoids from Birch Bark by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. 2014. Vol. 69, N 13. pp. 50–55.

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЧАСТИЧНОГО ОСАЖДЕНИЯ ЛИГНИНА ИЗ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА КАК ОДНОГО ИЗ НАПРАВЛЕНИЙ БИОРЕФАЙНИНГА ДРЕВЕСИНЫ**

*О.В. Федорова, Э.Л. Аким*

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

Some aspects technology for precipitation sulphate lignin from black liquor analyzed. The process of separation of kraft lignin from black liquor was studied with regard to the technology of obtaining. Work on the study of samples lignin was began and optimal release parameters were selected. Improving of technology for obtain higher purity of these products is continuing.

Одно из направлений комплексной переработки древесины, которое в настоящее время успешно развивается в мире - это частичный вывод лигнина из черного щелока путем его выделения диоксидом углерода и/или серной кислотой [1-4]. Хотя такой метод используется с середины прошлого века, он рассматривается как одно из перспективных направлений биорефайнинга древесины [1,4]. Еще в 1968 году на Соломбальском ЦБК, по разработкам проблемной лаборатории Архангельского лесотехнического института (Б.Д.Богомолов, Е.Д.Гельфанд и др.) [3] было пущено опытно-промышленное производство сульфатного лигнина, осаждаемого из черного щелока серной кислотой; получаемый лигнин использовался как усилитель в резиновых изделиях.

В последние годы в мире успешно развивается процесс LignoBoost, в котором применяется осаждение лигнина диоксидом углерода; получаемые при этом продукты могут являться и основой для получения лигносульфонатов [4-6]. В 2013 году сообщалось, что технология

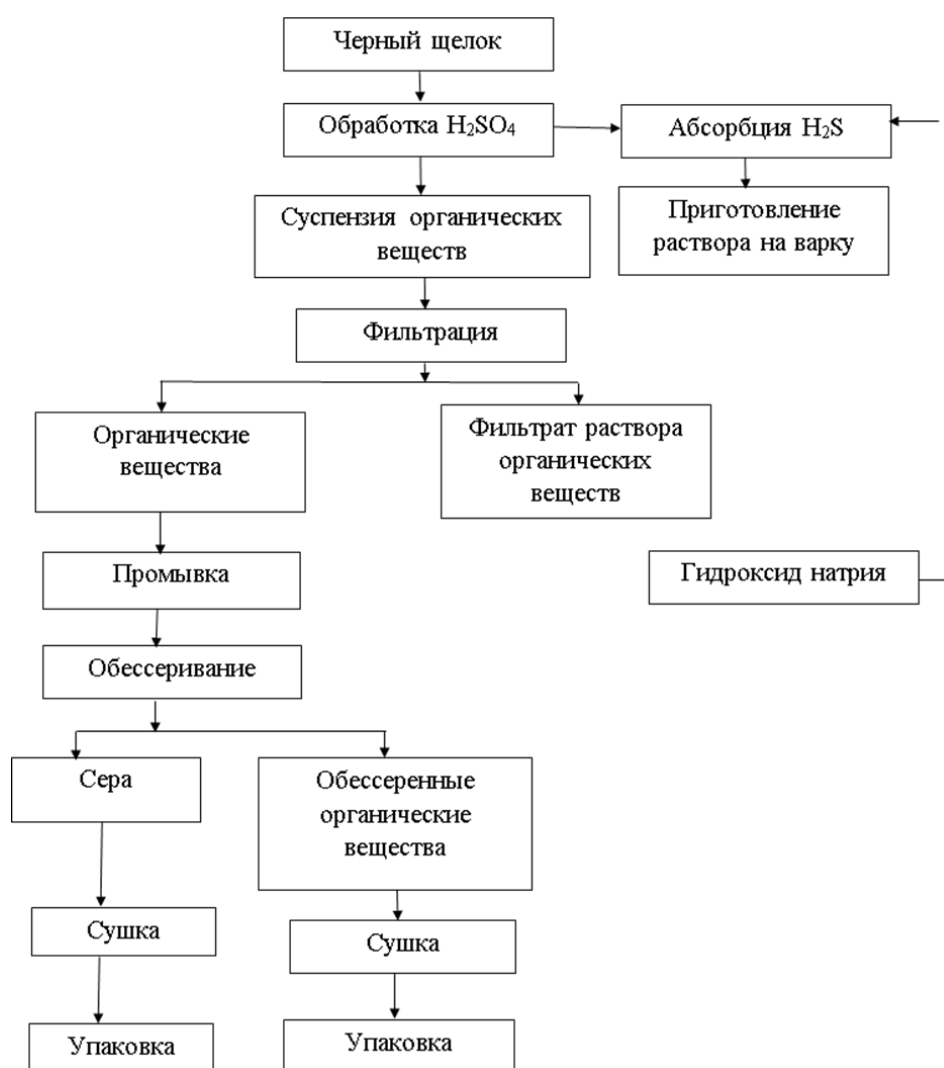
компания Metso по получению лигнина в промышленных масштабах (LignoBoost) успешно запущена на заводе компании Domtar в Северной Каролине, США.

Это – первое в мире применение в коммерческих масштабах технологии LignoBoost. Завод, работающий по технологии LignoBoost, интегрирован с целлюлозным заводом и для своей работы отбирает лигнин из черного щелока. Лигнин является высококачественной альтернативой традиционным ископаемым топливам. Отбор лигнина в процессе варки также позволяет разгрузить регенерационный котел и произвести дополнительный объем целлюлозы, что ведет к увеличению производственной мощности предприятия. Производство лигнина компанией Domtar (по технологии BioChoice) началось в феврале 2013 г. на уровне 75 тонн в день. Широкий спектр направлений использования и рынков для лигнина представлен, прежде всего, производством топлива, резины и термопластиков. Обладая большими количествами высококачественного лигнина, компания Domtar заявила, что будет способствовать развитию будущего рынка лигнина для промышленности. Технология была разработана шведской компанией Innventia, совместно с Технологическим университетом в Чалмере. Компания Metso приобрела эту технологию и усовершенствовала ее.

ВШТЭ СПб ГУПТД традиционно занимается разработками способов получения щелочного лигнина из отработанного щелока сульфатной или натронной варки целлюлозы. Так, в 2008 году был предложен способ [7], по которому сульфатный или натронный щелок с температурой 40-95°C и концентрацией 7-40% по сухому веществу обрабатывают под давлением 3,0-7,0 атм жидкостью, насыщенной диоксидом углерода. Обработку осуществляют в дросселирующем устройстве, преимущественно в эжекторе с получением на выходе вспененного щелока. Выделившийся щелочной лигнин отделяют от жидкой фазы с флотацией. В качестве жидкости, насыщенной диоксидом углерода, может быть использован отработанный щелок от сульфатной или натронной варки целлюлозы с концентрацией 14-17% или сточная вода с концентрацией сухих веществ 3-7% от промывки целлюлозы сульфатной или натронной варки. Используют газовую смесь, содержащую диоксид углерода, в количестве от 3,0 до 99,9% от общего ее состава. Диоксид углерода отбирают из потока вспененного щелока при его выходе из эжектора и используют повторно. Предлагаемый способ позволяет исключить из процесса отстаивание щелока после обработки его углекислотой и

отфильтровывания осадка щелочного лигнина, а также обеспечивает возможность использования оборудования проточного действия.

Проведенный анализ существующих и разрабатываемых схем частичного выделения лигнина из черного щелока позволил СПб ГУПТД предложить схему (см. рисунок) частичной переработки черного щелока, в основе которой лежит вывод части лигноуглеводного комплекса из слабого раствора черного щелока путем его подкисления серной кислотой с последующей регенерацией каустической щелочи [8-13].



Частичная переработка слабого черного щелока

С научной точки зрения также представляет интерес снижение содержания общей серы в твердой части получаемых при осаждении органических соединений [9], основанное на последовательном удалении элементарной серы, тиола, тирана, сульфидных и сульфоксидных групп



лигнина путем обработки в бензоле, сульфите натрия и смеси 60% хлорной кислоты и уксусного ангидрида. Содержание общей серы в очищенных образцах модифицированного лигнина было снижено с 21000 - 28000 ppm до 235-855 ppm (89%). В результате проведенных исследований получены образцы лигноуглеводного комплекса с содержанием серы и, практически, без нее.

Определение теплоты сгорания полученного лигноуглеводного комплекса показало, что она близка к теплоте сгорания древесного угля. Это позволяет рекомендовать полученный продукт в качестве биотоплива. Разница в теплотах сгорания образцов, в которой присутствует сера и из которой сера была выделена, не значительна.

Как известно, лигнин в определенных условиях обладает термопластичностью [14-15]; это позволяет использовать его и как связующее при экструдировании древесных композиций. Таким образом, помимо возможности использования полученного лигнина в качестве биотоплива самостоятельно, он может быть использован как один из компонентов древесных и древесноугольных брикетов.

Особое место занимают аспекты осаждения лигнина из черного щелока при варке лиственницы, рассматриваемые, в частности, в докладе И.А. Карпова и др. на данной Конференции [16].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аким Э. Л. Биорефайнинг древесины / Э. Л. Аким // Химические волокна. - 2016. - №3. – С. 4-13.
2. The Global Forest Sector: Changes, Practices, and Prospects / E. Hansen, R. Panwar, R. Vlosky. - NY: Taylor & Francis Group, 2017. - 462 p.
3. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина / М.: Лесн. пром-сть. - 1983. - 200 с.
4. Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries / J.-L.Wertz, M. Deleu, S. Coppee [et al]. - Taylor & Francis Group, 2018. - P. 195-196.
5. Rafael Medeiros, Guilherme Mayer. Valmet. Latest Developments in Fiberline Technology AFSP May 13, 2015
6. RISI Mills and Technology, 30.04. 2013
7. Пат. №2338821 РФ. Способ получения щелочного лигнина / Ю.Г. Мандре, М.Н.Смирнов, Р. Калчев, Э.Л.Аким. Опубл. 20.11.2008. Бюлл. №32.
8. Федорова О. В. Модернизация технологического процесса переработки черных щелоков сульфатной целлюлозы/ О. В. Федорова, П. В. Луканин, В. Г. Казаков, Д.Е. Самойленко. //Журнал Прикладной химии -- Т.89. вып.5. - 2016.- СПб: изд-во «Наука». - С. 654-659.

9. O. Fedorova, A. Evdokimov and others, Desulfurization of kraft lignin/ // Journal Wood Science and Technology - №4. - 2018. – Germany: Springer (Berlin, Heidelberg). - P. 1165-1174.
10. Пат. 2634380 РФ Переработка черных щелоков в производстве целлюлозы / О. В. Федорова, В. Г. Казаков, П. В. Луканин. Заявка 2016122500. Оpubл. 26.10.2017.
11. Пат. 2651412 РФ Способ упаривания щелоков в производстве целлюлозы / О. В. Федорова, В. Г. Казаков, П. В. Луканин, К. О. Субботина. Заявка 2017122502. Оpubл. 19.04.2018.
12. Пат. 2670855 РФ Способ варки технологической щепы в производстве целлюлозы / О. В. Федорова, В. Г. Казаков, П. В. Луканин, К. О. Субботина. Заявка 2017122501. Оpubл. 25.10.2018.
13. Федорова О. В., Влияние технологических параметров на извлечение органических соединений из растворов черного щелока производства сульфатной целлюлозы/ О. В. Федорова, П.В. Луканин, В.Г. Казаков, К.О. Субботина, Д.Е. Самойленко // Вестник СПГУТД - № 4. – 2016. – СПб: изд-во ун-та Технологии и дизайна.– С. 49-52.
14. Физическая химия лигнина / Под ред. К.Г. Боголицына. В.В. Лунина. М.: Академика / Учебник. - 2010. - 492 с.
15. Лигнины. Структура, свойства и реакции /Под ред. К.В. Сарканена. К.Х. Людвиг. Пер. с англ. М.: Лесн. пром-сть. - 1975. - 632 с.
16. И.А. Карпов, А.Д. Сергеев, М.В. Коваленко, Э.Л. Аким. Выделение смесей арабиногалактана и сульфатного лигнина из черного щелока. Данный сборник.

## **ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ СВОЙСТВ ХВОЙНЫХ И ЛИСТВЕННЫХ ЛИГНИНОВ**

*С.С. Хвиузов<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, А.С. Волков<sup>2</sup>, Г.Д. Копосов<sup>2</sup>, М.А. Гусакова<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова РАН, Архангельск, Россия*

*<sup>2</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия*

The electrophysical properties of lignins were investigated by the method of dielectric spectroscopy in the range of electric field frequencies from  $10^{-2}$  to  $10^7$  Hz. The differences of

the conductivity values of lignins are manifested in the low frequency region of the alternating electric field. The differences of the structure and functional composition of coniferous and deciduous lignins determine the different contributions of low-frequency relaxators to the change of the components of the complex dielectric permittivity.

В настоящее время значительный интерес проявляется к исследованию электрофизических свойств полиароматических соединений и материалов, полученных на их основе. Лигнинные полимеры за счет особенностей полифункциональной природы, наличия в макромолекулах реакционноактивных центров, обладающих кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами, групп с донорно-акцепторными свойствами, сопряженной ароматической структурой, обладают наиболее выраженными электропроводными свойствами среди биополимеров [1].

В качестве объектов исследования выбраны 12 препаратов малоизмененного диоксанлигнина, выделенные методом Пеппера из образцов хвойной – ели обыкновенной (*Picea abies*) и можжевельника обыкновенного (*Juniperus communis*) и лиственной древесины – осины обыкновенной (*Populus tremula*). Элементный анализ лигнинов охарактеризован с помощью элементного CHNS анализатора EA-3000 («EuroVector», Италия), функциональный состав лигнина определен по стандартным методикам [2]. ИК-спектры лигнинов записаны на ИК-Фурье-спектрофотометре IRAffinity-1 («Shimadzu», Япония) при разрешении  $2 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$  в запрессовках с бромидом калия.

Методом широкополосной диэлектрической спектроскопии с помощью спектрометра BDS Novocontrol Concept 80 (Германия) исследованы электрофизические свойства препаратов лигнина, предварительно высушенных под вакуумом. Исследования проводились в диапазоне частот переменного электрического поля от  $10^{-2}$  до  $10^7$  Гц при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Определены значения удельной электрической проводимости  $\sigma$ , действительной  $\varepsilon'$  и мнимой  $\varepsilon''$  частей комплексной диэлектрической проницаемости:  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ .

Выход малоизмененных препаратов диоксанлигнина составил 24-27% от содержания лигнина в исходной древесине. Данные элементного и функционального состава лигнинов представлены в табл. 1, эмпирические формулы фенилпропанового структурного звена лигнинов – в табл. 2.

Таблица 1. Элементный и функциональный состав лигнинов

Лигнин	Элементный состав, %			Функциональный состав, %			
	С	Н	О	ОН <sub>фен</sub>	СО	СООН	ОСН <sub>3</sub>
ДЛЕ	62.1-63.4	6.4-6.6	30.1-31.5	2.1-3.0	3.4-3.9	0.7-0.9	15.1-15.8
ДЛМ	62.5-63.4	6.2-6.7	29.9-31.1	2.1-2.9	3.5-4.3	0.7-1.1	16.5-17.2
ДЛО	58.4-60.5	6.4-6.8	32.7-35.1	2.0-2.8	3.0-3.8	0.6-0.7	18.2-18.6

ДЛЕ, ДЛМ, ДЛО – диоксанлигнин ели, можжевельника, осины.

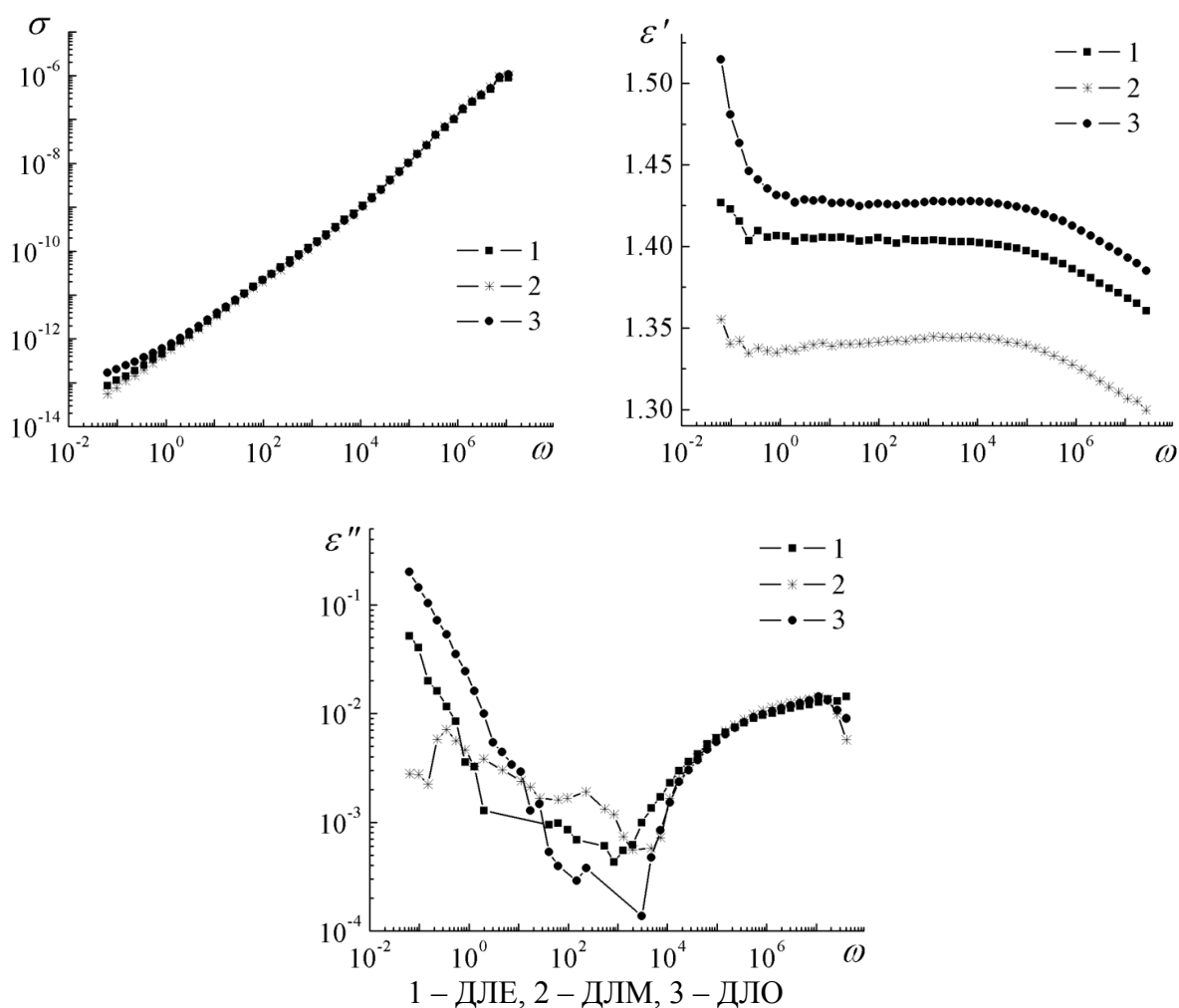
Таблица 2. Эмпирические формулы фенилпропанового структурного звена лигнина

Лигнин	Эмпирическая формула
ДЛЕ	$C_9H_{9.07-9.31}O_{1.98-2.27}(OCH_3)_{0.93-0.97}(OH_{фен})_{0.24-0.33}(O_{CO})_{0.23-0.26}(OON_{COOH})_{0.03-0.04}$
ДЛМ	$C_9H_{8.66-9.38}O_{1.89-2.12}(OCH_3)_{0.99-1.04}(OH_{фен})_{0.23-0.32}(O_{CO})_{0.22-0.30}(OON_{COOH})_{0.03-0.04}$
ДЛО	$C_9H_{9.35-9.94}O_{2.30-2.70}(OCH_3)_{1.19-1.27}(OH_{фен})_{0.24-0.33}(O_{CO})_{0.21-0.28}(OON_{COOH})_{0.03}$

Основные различия функционального состава хвойных и лиственных лигнинов выражены в содержании метоксильных групп, что вызвано различием образующих их фенилпропановых структурных единиц. Анализ характеристической полосы поглощения на ИК-спектре лигнина при  $1510\text{ см}^{-1}$  методом деконволюции показал, что данная полоса является суперпозицией полос поглощения при  $1514$  и  $1502\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям гваяцильных и сирингильных структур соответственно [3]. Относительное содержание данных структур определено по соотношению площадей их полос поглощения: в лигнине осины преобладают сирингильные структуры 70-81%, в лигнине можжевельника их содержание составляет 15-18%, в образцах лигнина ели сирингильных структур не обнаружено.

При взаимодействии с электрическим полем происходит дипольная поляризация полярных функциональных групп лигнина – фенольных и алифатических гидроксильных, карбонильных, карбоксильных. Частотные зависимости величин  $\sigma$ ,  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  препаратов лигнина представлены на рисунке. Полученные данные свидетельствуют о наличии выраженной частотной зависимости  $\sigma$  лигнинов. Методом экстраполяции путем предельного перехода зависимостей при частоте внешнего электрического поля  $\omega \rightarrow 0$  и  $\omega \rightarrow \infty$  рассчитаны характеристические параметры: статическая и высокочастотная удельная электропроводность  $\sigma_S$  и  $\sigma_\infty$  лигнинов. Для исследуемых лигнинов  $\sigma_\infty \approx 10^{-6}$  См/м, для хвойных лигнинов  $\sigma_S \approx 10^{-16}$  См/м, для лигнинов осины  $\sigma_S \approx 10^{-14}$  См/м, различие между величинами  $\sigma_S$  и  $\sigma_\infty$  составляет 10-12 порядков. Для хвойных и лиственных лигнинов наибольшие различия в величинах  $\sigma$  проявляются в области низких частот,

в области средних и высоких частот различий практически не наблюдается.



Частотные зависимости  $\sigma$ ,  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  хвойных и лиственных лигнинов

В исследуемом частотном диапазоне величины  $\epsilon' > 1$ , что свидетельствует о наличии поляризации различных типов релаксаторов электронной и ионной природы – отдельных зарядов или систем зарядов в структуре вещества, которые при воздействии внешнего переменного электрического поля изменяют положение в пространстве [4]. Так, на зависимостях  $\epsilon'(\omega)$  прослеживается не менее двух типов релаксаторов, проявляющихся в области высоких и низких частот исследуемого диапазона. Первая группа релаксаторов проявляется в высокочастотной области ( $\omega > 10^5$  рад/с) и обусловлена сопряженной системой  $\pi$ -электронов ароматического кольца. В области меньших частот в качестве релаксаторов, наиболее вероятно, следует считать метоксильные и

фенольные гидроксильные группы. Метоксильные  $\text{OCH}_3$ -группы имеют значительно большую массу и дипольный момент по сравнению  $\text{OH}$ -группой, поэтому данный тип релаксаторов должен проявляться при меньших частотах. Низкочастотный релаксатор в большей мере проявляется для образцов ДЛО с наибольшим содержанием метоксильных групп при  $\omega > 1$  рад/с.

Наиболее выраженные различия для хвойных и лиственных лигнинов наблюдаются на зависимостях  $\varepsilon''(\omega)$ . В области частот  $\omega < 10^3$  рад/с нет четко выраженных максимумов  $\varepsilon''$ , при этом наличие различающихся по частоте экстремумов свидетельствует о проявлении других типов релаксаторов, вероятнее всего, гидроксильных групп лигнина. В сиригильных структурах метоксильная группа в 4-м положении бензольного кольца, обладающая (+)M-мезомерным и относительно меньшим (-)I-индуктивным эффектом, проявляет электронодонорные свойства и незначительно увеличивает электронную плотность на атоме кислорода фенольной группы, что приводит к различиям поляризации фенольных гидроксильных групп в сиригильных и гваяцильных структурах, и как следствие, обуславливает различие зависимостей  $\varepsilon''(\omega)$  хвойных и лиственных лигнинов в области частот  $\omega < 10^3$  рад/с. К релаксаторам, обусловленным гидроксильными группами лигнина, можно добавить релаксаторы, связанные с адсорбированной водой на поверхности гранул порошка лигнина.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00672 А и ФАНО России проект № АААА-А18-118012390231-9 с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА РАН).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига. 2010. 492 с.
2. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне. 1987. 230 с.
3. Bogolitsyn K.G., Khviuzov S.S., Gusakova M.A. et al. The differences between acid-base and redox properties of phenolic structures of coniferous and deciduous native lignins // Wood Sci. Techn. 2018. Vol. 52. P. 1153–1164.
4. Боголицын К.Г., Хвиузов С.С., Волков А.С. и др. Широкополосная диэлектрическая спектроскопия лигнина // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. №2. С. 307-312.

## КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

*П.А. Чернавский, Г.В. Панкина  
МГУ им. М.В. Ломоносова*

The use of carbon carriers as a basis for metal-supported Fischer-Tropsch synthesis catalysts (FTS) is considered. Using the example of artificial (Sibunit, carbon nanotubes) and natural (activated carbon, pyrolyzed glucose) carbon materials, the advantages of the used carriers in the synthesis of iron-supported catalysts are shown. In situ magnetometry has investigated topochemical reactions occurring both in the synthesis of catalysts and in the FTS reaction.

Металл-нанесенные катализаторы широко распространены в химической промышленности. В качестве носителей чаще всего используются материалы, обладающие развитой поверхностью и сравнительно инертные по отношению к нанесенным металлам. Тем не менее, в ряде случаев металл или его оксиды могут в процессе приготовления катализатора взаимодействовать с носителем, образуя каталитически неактивные соединения. Так при нанесении солей железа на широко распространённый носитель силикагель ( $\text{SiO}_2$ ) в процессе термолиза соли происходит частичное взаимодействие образующегося оксида с силикагелем с образованием силиката. Аналогичный процесс наблюдается при нанесении солей металлов на оксид алюминия, который также часто используется в качестве носителя. Образующиеся алюминаты не обладают каталитической активностью в СФТ и восстанавливаются до металла только при высоких температурах. Перечисленные явления мы называем оксид-оксидным взаимодействием, которое приводит к частичной потере каталитически активного металла из-за его взаимодействия с носителем.

Углеродные носители обладают безусловным преимуществом из-за относительной инертности по отношению к солям металлов и их оксидам и в ряде случаев способствуют восстановлению оксидов металлов. Так нами показано, что в процессе термолиза нитрата железа нанесенного на активированный уголь происходит частичное восстановление гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) до магнетита. Динамику этой реакции можно наблюдать, непрерывно измеряя намагниченность в процессе прокаливания

нанесенного на активированный уголь нитрата железа. На рис. 1 приведены результаты изотермического термолиза ( $T=350^{\circ}\text{C}$ ) нитрата железа нанесенного на активированный уголь и промотированного нитратом калия. Калий часто используется в качестве промотора в катализаторах СФТ. Наблюдается рост намагниченности, причем присутствие калия ускоряет процесс. Последующий термомагнитный анализ показывает, что намагниченность растет благодаря появлению в системе магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

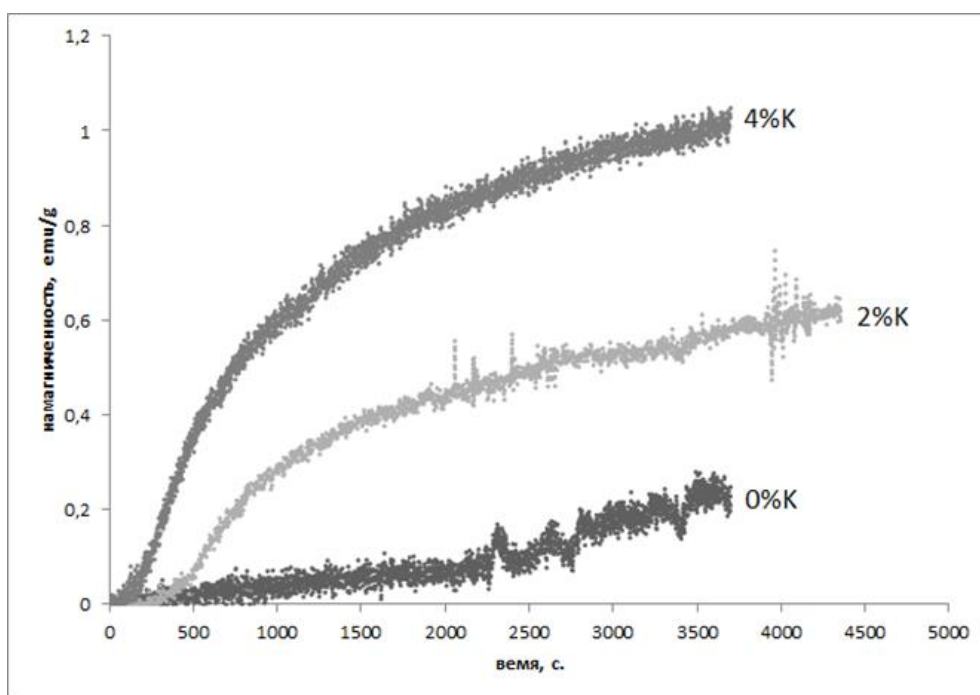


Рис. 1. Зависимость намагниченности от времени в процессе прокаливании катализаторов FeK/Cac с различным содержанием промотора калия.

Во многом аналогичную картину можно наблюдать и при термолизе нитрата железа на сибуните, а также на углеродных нанотрубках. Особый интерес представляет процесс активации катализатора, который включает в себя реакцию восстановления катализатора непосредственно перед каталитическим процессом. Активацию катализаторов СФТ проводят как правило в токе синтез-газа ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) при температуре около  $400^{\circ}\text{C}$ . На рис. 2 показано изменение намагниченности в процессе активации катализатора в токе синтез-газа.

Для интерпретации приведенных на рис. 2 данных необходимо иметь в виду, что изменение намагниченности может происходить по двум причинам. Это химические превращения в результате которых происходит



появление или исчезновение той или иной магнитной фазы и изменение намагниченности с ростом температуры. Второй процесс обусловлен падением намагниченности по мере приближения температуры к точке Кюри. Рост намагниченности с увеличением температуры свидетельствует о появлении новой магнитной фазы, т.е. о протекании химической реакции. Так из рис. 2 следует, что рост намагниченности в интервале температур от 300 до 350°C свидетельствует о росте концентрации магнитной фазы, в данном случае магнетита и карбида железа. Последующий рост намагниченности в диапазоне температур от 450 до 500°C указывает на превращение магнетита в карбид с более высокой чем у магнетита удельной намагниченностью. Последующее охлаждение в токе синтез-газа показывает, что результатом активации является образование карбида Хегга ( $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ). Последний, как принято считать на сегодняшний день, является активной фазой в СФТ.

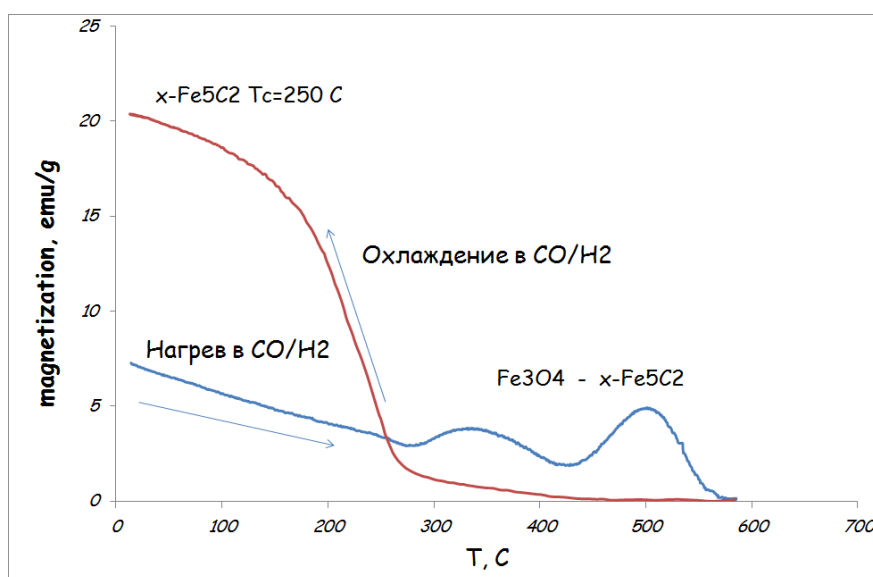


Рис. 2. Зависимость намагниченности от температуры в процессе активации катализатора Fe/Cac

Несколько отличный результат можно наблюдать при активации катализатора Fe/Sibun. На рис. 3 приведена зависимость намагниченности от температуры в процессе активации катализатора железо на сибуните. В этом случае также образуется карбид Хегга, однако присутствие калия несколько уменьшает интенсивность роста намагниченности при активации, но увеличивает концентрацию карбида в активированном катализаторе.

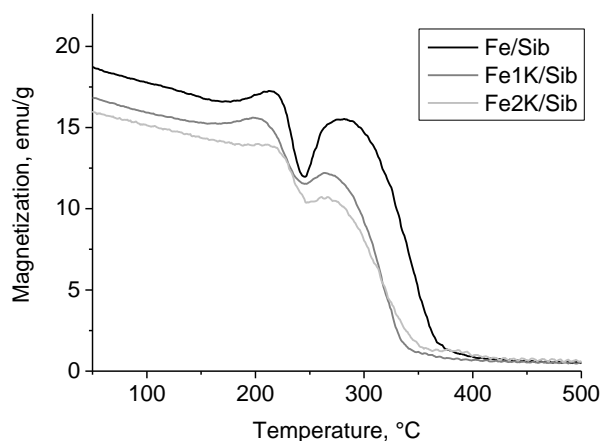


Рис. 3. Зависимость намагниченности от температуры в процессе активации катализатора железа на сибуните

Использование природных углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов СФТ открывает широкие возможности для варьирования свойств катализаторов благодаря разнообразию структурных свойств носителей полученных пиролизом различных материалов растительного происхождения.

## СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЛИГНИНА

*Д.Г. Чухчин<sup>1</sup>, К.С. Болотова<sup>1</sup>, А.В. Малков<sup>2</sup>, И.В. Выдрина<sup>1</sup>, А.В. Белесов<sup>1</sup>,  
И.С. Шаврина<sup>1</sup>, О.С. Бровко<sup>2</sup>, И.А. Паламарчук<sup>2</sup>, Е.В. Новожилов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет

имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>ФГБУН ФИЦКИА РАН

The degree of lignin crystallinity was determined quantitatively. The lignin crystallinity values are compared with the crystallinity of various crystalline and amorphous components.

### Введение

В природе не существует идеально аморфных и идеально кристаллических макротел. Любой кристалл имеет дефекты, понижающие

кристалличность, и любые аморфные тела имеют некоторую степень упорядоченности. Аморфное строение макромолекулы лигнина вызвано тем, что при биосинтезе химическая связь между фенилпропановыми структурными единицами (ФПЕ) может образовываться при рекомбинации радикалов, свободно дрейфующих по сопряженным связям в молекуле. Чем больше таких положений в молекуле ФПЕ, тем разнообразнее структура макромолекулы лигнина. Наличие метоксильных групп в ФПЕ уменьшает разнообразие и повышает упорядоченность структуры макромолекулы. Лиственный лигнин, содержащий значительное количество сиригильных ФПЕ, должен быть более упорядоченным, чем хвойный лигнин, содержащий, в основном, гваяцилпропановые ФПЕ. Кроме природных лигнинов, в промышленных условиях образуются технические лигнины, которые подверглись химической и термической модификации при их получении. Таким образом, разные образцы лигнинов должны отличаться по степени упорядоченности и, соответственно, кристалличности. До сих пор не предпринималось попыток количественной оценки степени аморфности-кристалличности лигнинов.

Целью данной работы является количественная оценка степени кристалличности различных образцов лигнинов по данным рентгеновской дифрактометрии.

Оценку степени кристалличности проводили с использованием нового метода расчета, который позволяет с высокой точностью определять кристалличность веществ и их смесей, исключая различные субъективные факторы [1]. В отличие от других методов, данный расчет ведется по всему диапазону углов сканирования. Корректность метода подтверждена тем, что на трех субстанциях, содержащих известные доли аморфной и кристаллической составляющих (аморфный углерод – графит, кварцевое стекло – горный хрусталь, лигнин - целлюлоза) показана линейная зависимость ( $R^2 > 0,99$ ) между заданным соотношением кристаллической и аморфной частей и вычисленным показателем кристалличности.

#### Материалы и методы

Диоксанлигнины березы и ели были выделены по методу [2]. Сульфатный лигнин получен подкислением черного щелока и последующей отмывкой от водорастворимых веществ. Лигносульфат натрия получен в результате сульфитной делигнификации древесины ели на ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжме. Очистку от низкомолекулярных примесей проводили методом ультрафильтрации [3] на лабораторной

установке ФМ 02-1000 с перемешиванием. Условия процесса: температура  $20 \pm 2$  °С, давление в системе 0,4 МПа, газ – азот, тип мембраны – полисульфовая ПС-100. Молекулярная масса лигносульфоната натрия – 90 кДа. Лигносульфонат цезия получен ионным обменом из лигносульфоновой кислоты и CsCl с помощью анионообменной колонки (анионит АВ-17-8).

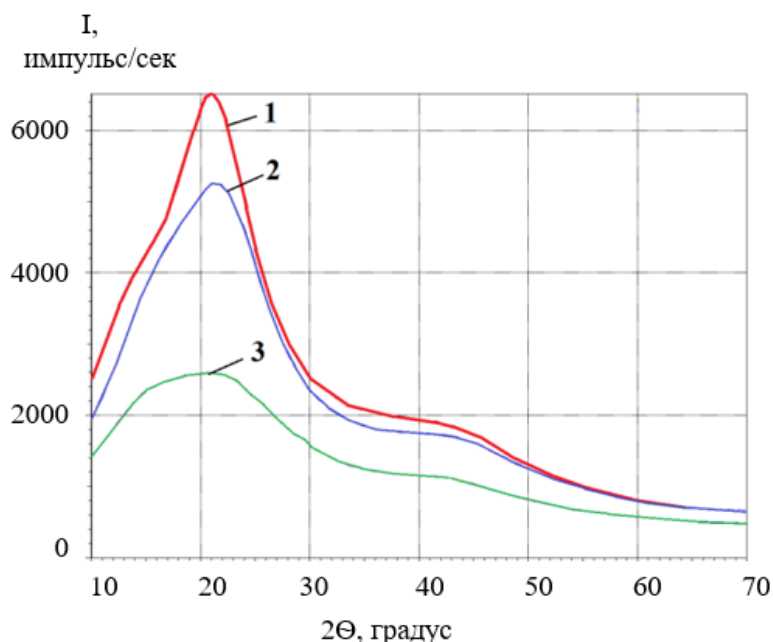
По нашему методу расчета [1], степень кристалличности может быть выражена в обратных миллиградусах или в процентах кристалличности от выбранного эталонного вещества. Сопоставлять полученные величины можно только при условии совпадения всех параметров записи дифрактограмм. В работе использовали дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Япония), оборудованный приставкой для вращения образца и системой поликапиллярной оптики. Оптическая схема гониометра  $\theta-\theta$ , детектор сцинтилляционный, с монохроматором с длиной волны 1,5406 Å (линия CuK $\alpha$ 1). Рентгеновские дифрактограммы подготовленных образцов были записаны с использованием неотражающего прободержателя со скоростью вращения 30 об./мин. Параметры работы рентгеновской трубки: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток 30 мА, материал мишени – Cu. Диапазон сканирования по углу  $2\theta$ :  $10^\circ-70^\circ$ , скорость сканирования 0,5 град/мин, шаг  $0,02^\circ$ . Расчет проведен по алгоритму [1] программой расчета степени кристалличности различных веществ по данным рентгеновского дифрактометрического анализа [4].

#### Результаты и обсуждение

Проведен сравнительный анализ кристалличности природных и технических лигнинов (диоксанлигнина ели, диоксанлигнина березы, сульфатного лигнина, лигносульфоната натрия, лигносульфоната цезия), а также, для сравнения, кристалличности целлюлозы, ксилана, золота, ртути и подложки из аморфного кремния. Дифрактограммы некоторых образцов лигнинов представлены на рисунке. В таблице представлены степени кристалличности образцов лигнинов, а также других аморфных и кристаллических веществ, выраженные в обратных миллиградусах и в процентах по отношению к кристалличности золота. Все препараты лигнинов имеют меньшую кристалличность по сравнению с жидкой ртутью, веществом, которое не имеет кристаллической решетки по определению.

Лигносульфонаты менее кристалличны даже по сравнению с эталонной подложкой из аморфного кремния. Сравнение кристалличности лигносульфонатов натрия и цезия позволяет сделать

вывод о том, что на результат определения кристалличности влияет кристалличность кремниевой подложки. Образцы веществ, состоящие из элементов с малой массой прозрачны для рентгеновского излучения, в результате в отражение вносит вклад материал подложки.



Дифрактограммы образцов: 1 – диоксанлигнин березы; 2 – диоксанлигнин ели; 3 – лигносульфонат натрия

Сравнение степени кристалличности препаратов лигнинов с другими кристаллическими и аморфными веществами

Образец	Степень кристалличности, $10^{-3} \text{ град}^{-1}$	Степень кристалличности, % <sub>Au</sub>
Золото	25,85	100
Диоксанлигнин березы	1,37	5,26
Диоксанлигнин ели	1,22	4,72
Сульфатный лигнин	1,09	4,22
Лигносульфонат натрия	0,82	3,17
Лигносульфонат цезия	0,70	2,70
Микрокристаллическая целлюлоза (Sigma-Aldrich)	5,02	19,42
Ксилан бука (Megazyme)	2,63	10,18
Жидкая ртуть	1,95	7,54
Неотражающая кремниевая подложка	1,09	4,22
Жидкая H <sub>2</sub> O	0,71*	2,63

\*величина получена экстраполяцией значений кристалличности системы бактериальная целлюлоза-вода на нулевую концентрацию целлюлозы

Препарат сульфатного лигнина образуется при сульфатной варке, что приводит к деметоксилированию и, соответственно, увеличению количества мест локализации радикалов, что снижает кристалличность.

На кристалличность технических лигнинов может повлиять изменение молекулярно-массового распределения, а также изменения химического состава. Влияние этих факторов требует дополнительного изучения.

#### Выводы

Впервые дана количественная оценка степени кристалличности различных препаратов лигнинов. Подтверждено, что лигнины в природном состоянии являются более аморфными, чем такие полимеры растительного происхождения как целлюлоза и ксилан. Диоксанлигнины лиственных видов древесины с большим содержанием сирингилпропановых структурных единиц имеют более высокую степень кристалличности. Технические лигнины менее упорядочены, чем природные.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» ЦКП НО «Арктика» САФУ.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чухчин, Д.Г. Способ дифрактометрического определения степени кристалличности веществ [Текст] / Д.Г. Чухчин и [др.] // Кристаллография. – 2016. – Т. 61, № 3. – С. 375–379.
2. Pepper, J.M. Wood P.D.S. [Text] / J.M. Pepper // Canad. J. Chem. –1962. – Vol. 40. – P. 1026.
3. Вишнякова, А.П. Применение ультрафильтрации для очистки, концентрирования и фракционирования лигносульфонатов сульфитного щелока [Текст] / А.П. Вишнякова, О.С. Бровко // Экология и промышленность России. – 2009. – №8. – С. 37–39.
4. Свид. 2018661836 Российская Федерация. Программа для расчета степени кристалличности различных веществ по данным рентгеновского дифрактометрического анализа [Текст] / Д.Г. Чухчин, К.С. Болотова; заяв. и правообладатель Федер. гос. автоном. образоват. учреждение высш. проф. образования «Сев. (Аркт.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова». – № 2018616255; заявл. 19.06.2018; опубл. 19.09.2018. Реестр программ для ЭВМ. 1 с.

## ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТАЛАТОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ / ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*А.С. Амосов, Д.В. Овчинников, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, Архангельск*

In this paper, we proposed a fundamentally new method for determining the ten most frequently encountered phthalates by supercritical fluid chromatography / tandem mass spectrometry. During the work, the optimum stationary phase was selected, the effect on the separation of the eluent composition, temperature, pressure was studied; mass spectrometry detection conditions were optimized. The limits of quantitation were 1.0–5.0 µg/l. The technique was tested on various paper samples.

Сложные эфиры фталевой кислоты, или фталаты – вещества, широко применяющиеся в качестве пластификаторов при производстве различных полимерных материалов промышленного, бытового, пищевого и медицинского назначения. Они присутствуют, например, в одежде и обуви из кожи, изделиях из эластичного поливинилхлорида (ПВХ) и продукции целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП). Установлено, что эти соединения могут проникать в организм человека через кожу или с пищей, которая хранилась упаковке, содержащей фталаты.

Токсичность фталатов зависит от их структуры и физико-химических свойств, в частности, снижается с увеличением длины алкильных цепочек. При остром воздействии фталаты относительно безопасны, но в условиях длительного поступления в организм они накапливаются в нём и приводят к развитию хронических заболеваний. В частности, установлено, что фталаты оказывают негативное влияние на мужскую репродуктивную систему.

В связи с этим, несомненную актуальность приобретают работы по созданию подходов к определению фталатов, обладающих высокой чувствительностью, экспрессностью, селективностью и позволяющих исследовать исключительно сложные по составу объекты.

С этой точки зрения перспективным представляется использование сверхкритической флюидной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (СФХ-МС/МС). К настоящему моменту уже показана применимость СФХ для разделения фталатов, в частности, в

работе [1] представлен метод определения 11 фталатов на октадецильной неподвижной фазе за 7 минут, фотометрическое детектирование позволило достичь пределов количественного определения на уровне 5-10 мкг/л. Тем не менее, нам не удалось найти публикаций, посвященных анализу фталатов с использованием масс-спектрометрического детектора, за исключением ранней работы [2], посвященной сопряжению капиллярной СФХ-системы и масс-спектрометра.

В связи с этим, целью данной работы является разработка подхода для экспрессного высокочувствительного определения важнейших представителей фталатов методом СФХ-МС/МС.

Эксперименты осуществлялись с использованием хромато-масс-спектрометрической системы, состоящей из СФХ-системы Acquity UPC<sup>2</sup> (Waters, США), хроматографического насоса для введения дополнительного соразтворителя (Thermo, США) и гибридного тройного квадрупольного масс-анализатора 3200 QTrap (ABSciex, Канада). Жидкостная экстракция под давлением проводилась с использованием системы ускоренной экстракции растворителями ASE-350 (Dionex, США)

В качестве компонентов подвижной фазы использовались диоксид углерода и метанол. Метанол использовался также и в качестве экстрагента. В качестве объектов исследования использовались диметилфталат, диэтилфталат, дипропилфталат, диизопропилфталат, дибутилфталат, диизобутилфталат, бензилбутилфталат, дифенилфталат, ди-н-октилфталат и бис(2-этилгексил)фталат.

В ходе работы была подобрана оптимальная неподвижная фаза, изучено влияние на разделение состава элюента, температуры, давления; были оптимизированы условия масс-спектрометрического детектирования. Разработанный подход позволяет проводить определение десяти основных представителей фталатов за 5 минут с пределами количественного определения на уровне 1.0-5.0 мкг/л и был апробирован на различных образцах бумаги.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. Lou, D. Guo, K. Zhang, C. Wu, P. Zhang, Y. Zhu. Simultaneous determination of 11 phthalate esters in bottled beverages by graphene oxide coated hollow fiber membrane extraction coupled with supercritical fluid chromatography. *Analytica Chimica Acta*. 2018. V.1007. P. 71-79.
2. K. Matsumoto, S. Tsugee, Y. Hirata. Development of Directly Coupled Supercritical Fluid Chromatography-Mass Spectrometry with Self-Spouting and Vacuum Nebulizing Assisted Interface. *Analytical Sciences*. 1986. V. 2. P. 3-7.



# СКРИНИНГ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ

*Е.А. Аникеенко, О.Ю. Хорошев, Д.И. Фалев, Д.С. Косяков  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным  
оборудованием «Арктика», г. Архангельск.*

Developed an approach to express screening of pentacyclic triterpenoids, based on a combination of accelerated extraction of plant materials under pressure and MALDI mass spectrometric analysis of the extracts obtained on targets with a carbon coating without additional sample preparation.

В качестве одной из наиболее перспективных разновидностей МАЛДИ можно рассматривать лазерную десорбцию/ионизацию, активированную графитом. Графит, наряду с дешевизной и доступностью препаратов высокой чистоты, обладает высоким светопоглощением в широком диапазоне длин волн, а также простой пробоподготовкой.

Нами разработан подход к экспрессному скринингу ПЦТТ (рис. 1), основанный на сочетании ускоренной экстракции растительного сырья под давлением и МАЛДИ масс-спектрометрического анализа получаемых экстрактов на мишенях с углеродным покрытием без дополнительных операций пробоподготовки.



Рис. 1. Схема скрининга пентациклических тритерпеноидов методом масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией, активированной углеродом

Методом ВЭЖХ – МС определен компонентный состав метанольных экстрактов коры березы, кожуры ягод клюквы и брусники, а также яблок сортов голд и красные. В экстракте коры березы *Betula Pendula* преобладает бетулин, более 50%, также содержится бетулиновая кислота около 4%. В экстрактах яблок и ягод содержатся кислоты урсоловая от 12 до 22% и олеаноловая до 5%.

В масс-спектрах МАЛДИ стандартных соединений ПЦТТ с использованием в качестве матрицы углеродного нанопокрyтия в диапазоне от 400 до 500 Да при энергии лазерного импульса 40 мкДж в положительном режиме обнаружены следующие фрагменты для бетулина, эритродиола, уваола, лупеола,  $\alpha$  и  $\beta$ -амирина:  $[M+Li-H_2O]^+$ ;  $[M+Li]^+$ ;  $[M+Li+H_2O]^+$ . Для олеаноловой и урсоловой кислот:  $[M+H-H_2O]^+$ ;  $[M+H]^+$ ;  $[M+2Li-H]^+$ . Для бетулиновой кислоты:  $[M+2Li-H-H_2O]^+$ ;  $[M+Li]^+$ ;  $[M+2Li-H]^+$ ;  $[M+Li+H_2O]^+$ .

В отрицательном режиме МАЛДИ масс-спектры получены только для бетулиновой, олеаноловой и урсоловой кислот, характеризующихся ионом  $[M]^-$ .

В положительном режиме для экстракта коры березы в масс-спектрах определены:  $[бетулин+Li-H_2O]^+$ ;  $[бетулин+Li]^+$ ;  $[бетулин+Li+H_2O]^+$ ;  $[бет.кислота+Li+H_2O]^+$ .

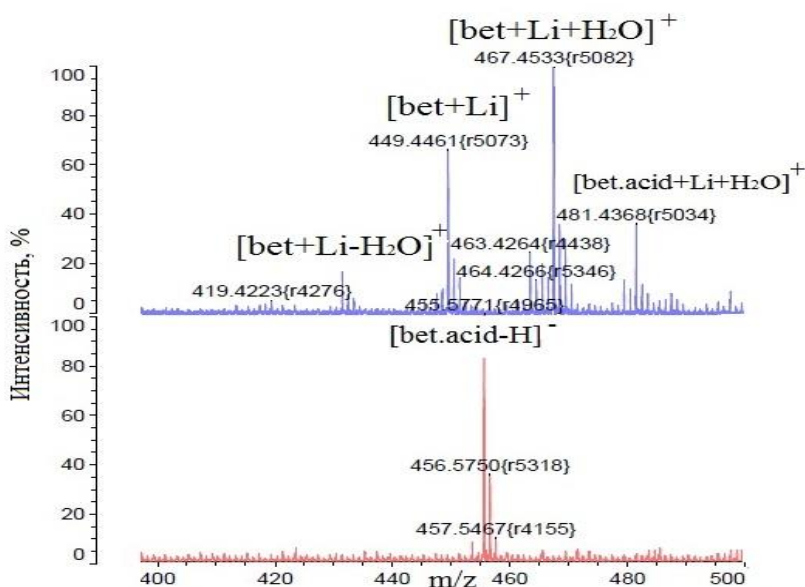


Рис. 2. МАЛДИ масс-спектр экстракта коры березы вида *Betula Pendula*, катионизированный литием, полученный с использованием углеродного нанопокрyтия при энергии лазерного импульса 40 мкДж а) в положительном режиме, б) в отрицательном режиме

Масс-спектры экстрактов кожуры ягод клюквы и брусники, а также яблок в положительном режиме характеризуются пиками:  $[M+H-H_2O]^+$ ;  $[M+2Li-H]^+$ ;  $[M+2Li-H+H_2O]^+$ , где M – урсоловая и олеаноловая кислоты.

Масс-спектры экстрактов коры березы, кожуры ягод в отрицательном режиме характеризуются только пиком  $[M]^-$  (455 Да), относящийся к бетулиновой кислоте. Для экстрактов яблок двух сортов в масс-спектрах также определяются пики  $[M]^-$  с массой 471 и 485 Да, которые возможно относятся к помоловой и аннурколовой кислотам.

*Исследование выполнено в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00513-мол-а).*

## **НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФЕРРОМАГНИТНЫХ АДСОРБЕНТОВ**

*М.А. Архилин, Н.И. Богданович, В.В. Самсонова, Е.А. Стафеева  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

A new method for the synthesis of magneto-susceptible adsorbents is proposed. It consists in the combined pyrolysis of iron oxide and wood waste. Hydrolysis lignin was used as a raw material, the effect of iron (III) oxide dosage, pyrolysis temperature, and pyrolysis duration on the adsorption and magnetic properties of the adsorbents, as well as on their yield, was studied. It was shown that all three factors clearly have a positive effect on iodine adsorption and magnetic susceptibility. However, the effect on the adsorption of methylene blue has a more complex relationship. Obtained by the proposed method, the adsorbents have high adsorption properties comparable to industrial adsorbents - active coals, and the magnetic susceptibility of such adsorbents is higher than that of magnetite.

Синтез ферромагнитных адсорбентов (ФМА) проводится различными методами. Наибольшее распространение в настоящее время получили: модифицирование активного угля магнитными наночастицами;

пиролиз полимеров в присутствии солей Fe, Ni и Co; покрытие магнитных частиц мезопористым углеродом и придание адсорбционных свойств магнетиту [1]. Предложенные методы синтеза ФМА являются достаточно сложными и ресурсозатратными. Поэтому авторами был разработан простой способ, основанный на смешении порошка оксида железа (III) с измельченными отходами переработки древесины и последующем пиролизе смеси (Патент РФ № 2659281).

В статье публикуются результаты исследования влияния основных параметров синтеза ФМА на их свойства. ФМА получены на основе гидролизного лигнина (ГЛ) из отходов Архангельского Гидролизного Завода. ГЛ измельчали до размера частиц менее 0,1 мм, к нему добавляли рассчитанное количество порошка  $Fe_2O_3$ , произведенного по ТУ 6-09-5346-87. Смесь равномерно перемешивали и затем нагревали в трубчатой печи типа SUOL (Utena, Литва) в кварцевом реакторе в атмосфере собственных паров. Исследовалось влияние дозировки  $Fe_2O_3$  (массовая доля,  $\omega$ ), температуры пиролиза  $T$  и продолжительности пиролиза  $\tau$ . Выходными параметрами были выбраны выход  $V$ , относительная магнитная восприимчивость (ОМВ) адсорбентов, осветляющая активность по метиленовому голубому  $A(MГ)$  и адсорбционная активность по иоду  $A(I_2)$ .

При оценке влияния дозировки  $Fe_2O_3$  на выходные параметры  $\omega$  составляла 30...50%,  $T = 950$  °C,  $\tau = 30$  мин. Полученные данные представлены графически на рис. 1. Выход ФМА прямо пропорционален дозировке  $Fe_2O_3$  и изменяется в интервале 40...45 % (рис. 1, а). Увеличение выхода связано с увеличением нелетучей части в сорбенте, а именно – соединений железа.

Магнитная восприимчивость плавно нарастает с увеличением дозировки оксида железа (III) (рис. 1, б), при этом значения ОМВ довольно высокие – от 150 до 250 %. Для сравнения, ОМВ магнетита составляет 100 %. Это означает, что данный сорбент можно будет эффективно удалять от очищаемой фазы методами магнитной сепарации.

Увеличение  $\omega(Fe_2O_3)$  положительно влияет на  $A(I_2)$  – она возрастает более чем в 1,5 раза, однако практически не влияет на  $A(MГ)$  – наблюдается снижение значения  $A(MГ)$  в пределах погрешности определения (рис. 1, в, г).

При этом значения  $A(I_2)$  и  $A(MГ)$  высоки и превышают требования ГОСТов к ближайшим аналогам – активным углям ( $A(MГ) \geq 210$  мг/г для угля марки ОУ-Б,  $A(I_2) \geq 600$  мг/г для угля БАУ-А. Это может свидетельствовать о перспективности предложенного способа получения

ФМА и необходимости дальнейших исследований для улучшения характеристик ФМА. Таким образом, нами показано положительное влияние дозировки оксида железа (III) на формирование адсорбционных и магнитных свойств.

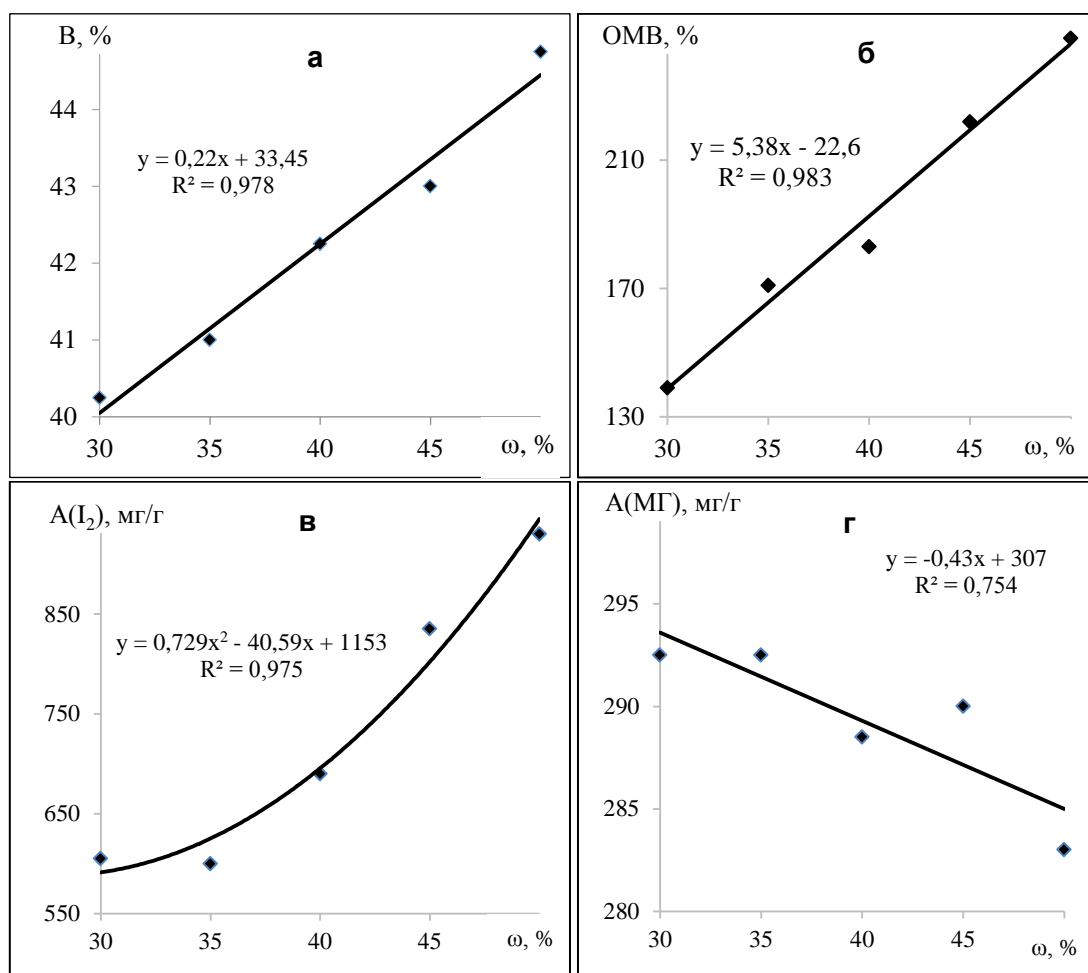


Рис. 1. Влияние дозировки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на свойства ФМА. а – выход, б – ОМВ, в –  $A(\text{I}_2)$ , г -  $A(\text{MГ})$

Влияние температуры пиролиза на свойства получаемых ФМА исследовали при  $\tau = 30$  мин и  $\omega = 40\%$ , результаты представлены на рис. 2. Выход при повышении температуры свыше  $880^\circ\text{C}$  значительно снижается, что говорит об активном протекании окислительно-восстановительных превращений и выделении летучих продуктов реакции (рис. 2, а). Так, при  $800^\circ\text{C}$  выход составляет  $61\%$ , при  $880^\circ\text{C}$  –  $58\%$ , а при  $950^\circ\text{C}$  – только  $45\%$ .

Зависимость ОМВ от температуры также нелинейная, ОМВ резко возрастает после  $920^\circ\text{C}$  (рис. 2, б). Значения ОМВ изменяются от  $6\%$  ( $800^\circ\text{C}$ ) до  $200\%$  ( $950^\circ\text{C}$ ). Это связано с изменением степени

восстановления оксида железа (III) до магнитных форм (магнетит,  $\alpha$ -железо, цементит): чем выше температура, тем выше степень восстановления. При этом вплоть до  $920^{\circ}\text{C}$  значение ОМВ возрастает линейно, после этого наблюдается перегиб и более резкое возрастание ОМВ. Высокие значения ОМВ ( $>100\%$ ) наблюдаются в интервале  $920\dots950^{\circ}\text{C}$ .

В случае с  $A(\text{MГ})$  зависимость является нелинейной с оптимумом в области  $920^{\circ}\text{C}$ , а для  $A(\text{I}_2)$  наблюдается прямолинейная зависимость от температуры пиролиза (рис. 2, в, г). Максимальное значение  $A(\text{MГ})$  составляет  $268 \text{ мг/г}$ ,  $A(\text{I}_2) = 1290 \text{ мг/г}$ .

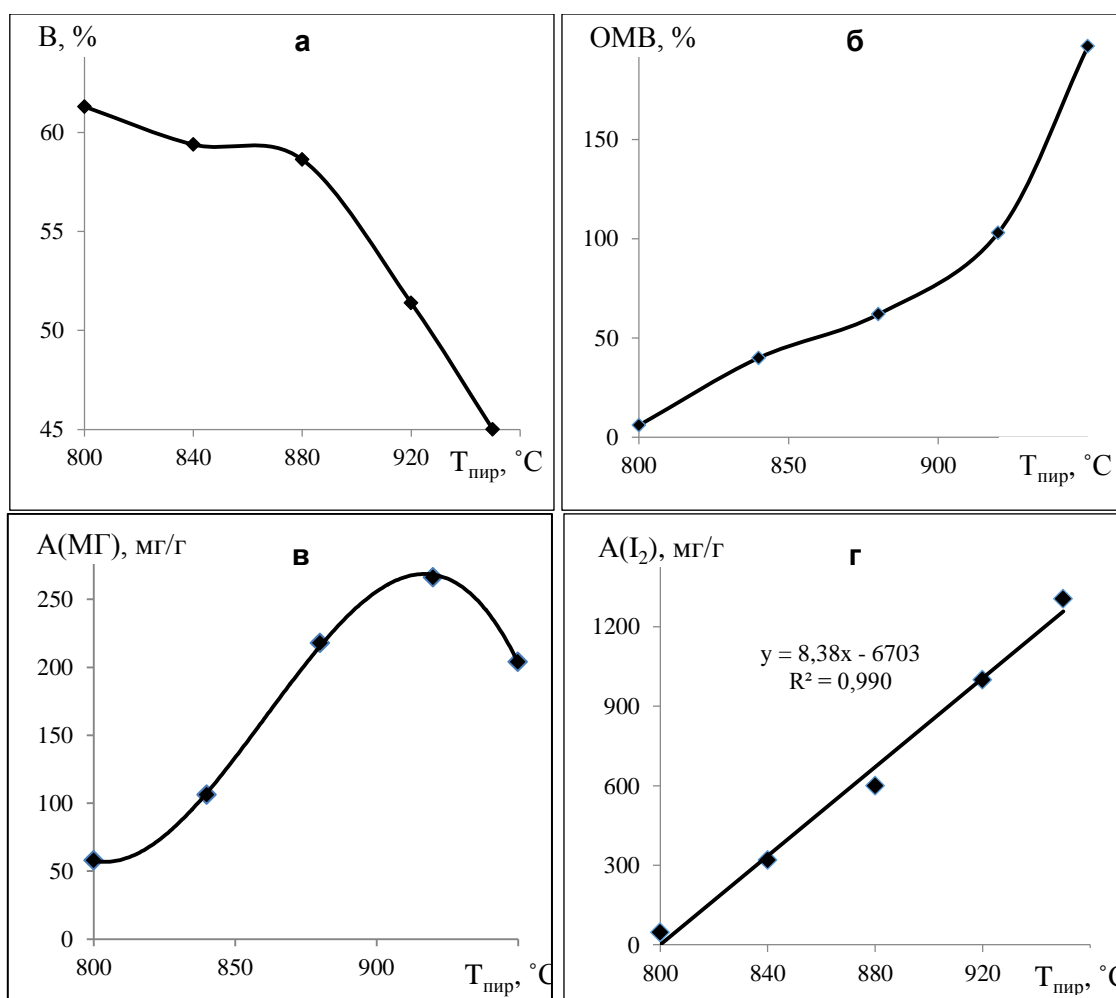


Рис. 2. Влияние температуры пиролиза на свойства ФМА. а – выход; б – ОМВ, в –  $A(\text{MГ})$ ; г –  $A(\text{I}_2)$

При оценке влияния продолжительности пиролиза на постоянном уровне поддерживались температура пиролиза ( $950^{\circ}\text{C}$ ) и дозировка (40%). Выход ФМА при увеличении продолжительности пиролиза значительно падает (рис. 3, а). Основная убыль массы наблюдается в интервале

5...15 мин и далее выход практически не изменяется. Значение ОМВ возрастает во времени практически линейно (рис. 3, б), наиболее высокие значения ОМВ (>100%) наблюдаются при продолжительности пиролиза 24 мин и более.

Значение А(МГ) резко возрастает при продолжительности пиролиза до 15 мин с 135 до 275 мг/г, а затем слегка снижается (рис. 3, в). А(I<sub>2</sub>) линейно возрастает до продолжительности 15 мин, затем также возрастает, но более медленно (рис. 3, г). Максимальное значение А(I<sub>2</sub>) достигает 1076 мг/г.

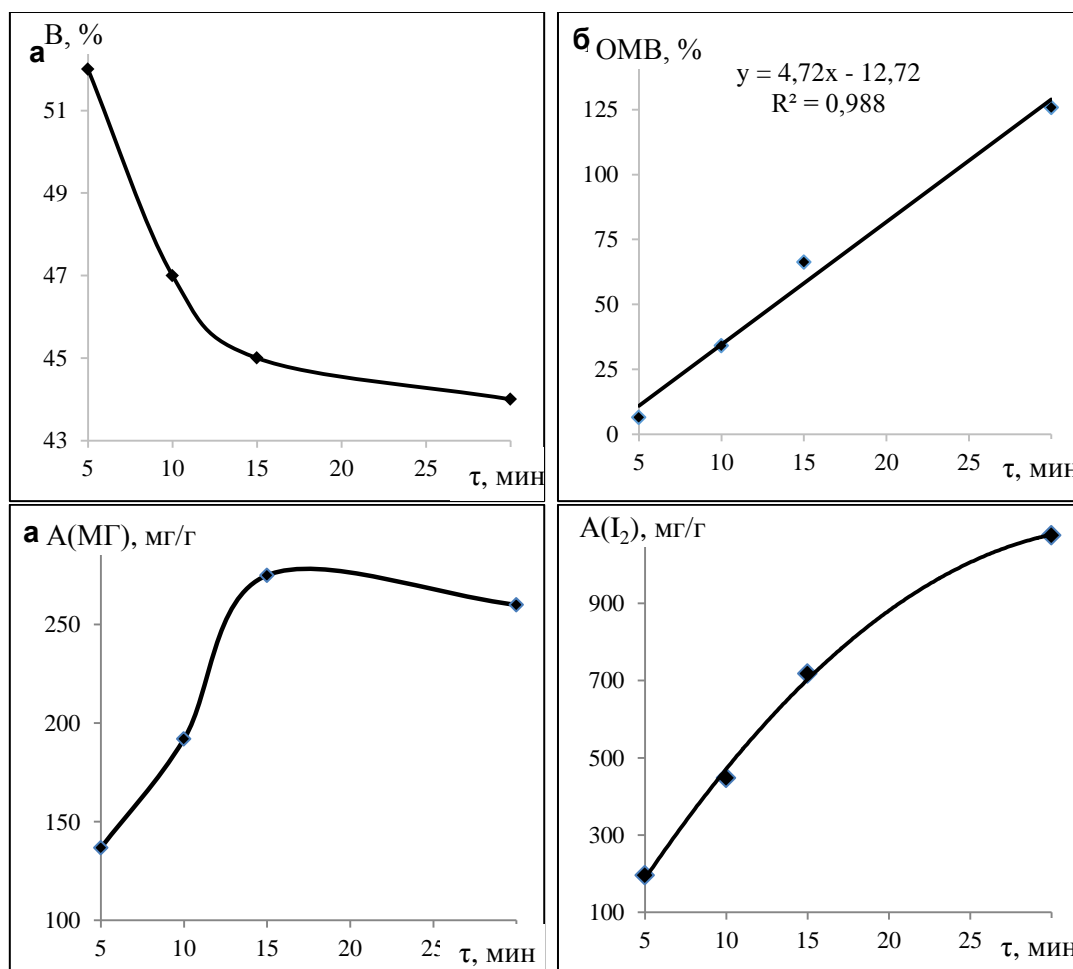


Рис. 3. Влияние продолжительности пиролиза на свойства ФМА. а – выход МВА, б – ОМВ, в - А(МГ), г – А(I<sub>2</sub>)

Таким образом, в ходе экспериментов было показано, что увеличение дозировки оксида железа (III), а также продолжительности и температуры пиролиза во всём исследуемом интервале варьирования способствует повышению адсорбционной активности по иоду и улучшению магнитных свойств. При этом влияние на адсорбцию

метиленового голубого более сложное, и в случае с продолжительностью и температурой пиролиза проходит через максимум. Также можно сделать вывод о высоких адсорбционных и магнитных свойства полученных адсорбентов, что наряду с простой и недорогой технологией их получения позволяет говорить о перспективности данного способа получения адсорбентов, обладающих магнитной восприимчивостью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архилин М.А., Богданович Н.И., Ефремова С.В. Синтез магнитовосприимчивых адсорбентов на основе гидролизного лигнина с использованием оксида железа(III) // Лесн. журн. 2018. № 4. С. 150–160. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.4.150

#### ПЕРЕРАБОТКА БЕРЕЗОВОЙ КОРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ПОЛЯ

*А.И. Бадюгина, С.И. Третьяков, Н.А. Кутакова, А.А. Кунавин,  
Е.Н. Коптелова*  
*Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, Набережная Северной Двины, 17, г. Архангельск,  
163002 (Россия)*

The influence of microwave field on birch bark is studied. The efficiency of using microwave when exposed to bark is shown. The contribution of the components of the reaction mixture to the extraction process of extractives (EV) was evaluated. The kinetics of birch bark extraction using a microwave field was investigated.

#### **Введение**

Березовая кора состоит из внешнего слоя (бересты или корки) и внутреннего слоя (луба), которые значительно отличаются друг от друга своим химическим составом, обладают различными функциями и строением [1]. Одним из методов, применяемых для интенсификации процесса экстрагирования древесного сырья, является СВЧ-экстракция. Этот способ



объемного однородного нагрева материала обеспечивает высокий темп (скорость) нагрева, при котором происходит воздействие на материал электромагнитным полем сверхвысокой частоты (ЭМП СВЧ) [2].

В работах [3-5] представлены сведения об особенностях микроволнового нагрева, описаны различные микроволновые установки (лабораторные, для пробоподготовок и другие). В работе [6] исследованы кинетические закономерности процесса экстрагирования бересты. Экспериментально подтверждена возможность расчета процесса извлечения экстрактивных веществ (ЭВ) и бетулина из бересты при постоянных значениях коэффициента внутренней диффузии.

В работе [7] рассмотрена СВЧ-экстракция луба как метод, позволяющий интенсифицировать процесс выделения ЭВ. Наибольшая концентрация выхода ЭВ наблюдается уже на первых минутах экстрагирования сырья. Процесс каталитического окисления луба березовой коры кислородом в сиреневый альдегид и ванилин подробно описан в работе [8].

Исследований, которые направлены на изучение процесса экстракции березовой коры в СВЧ-поле, по сравнению с другими методами экстрагирования, недостаточно. Поэтому нами проведено изучение особенностей экстрагирования березовой коры различными составами с использованием СВЧ-установки по сравнению с дефлегмационным методом в лабораторных условиях.

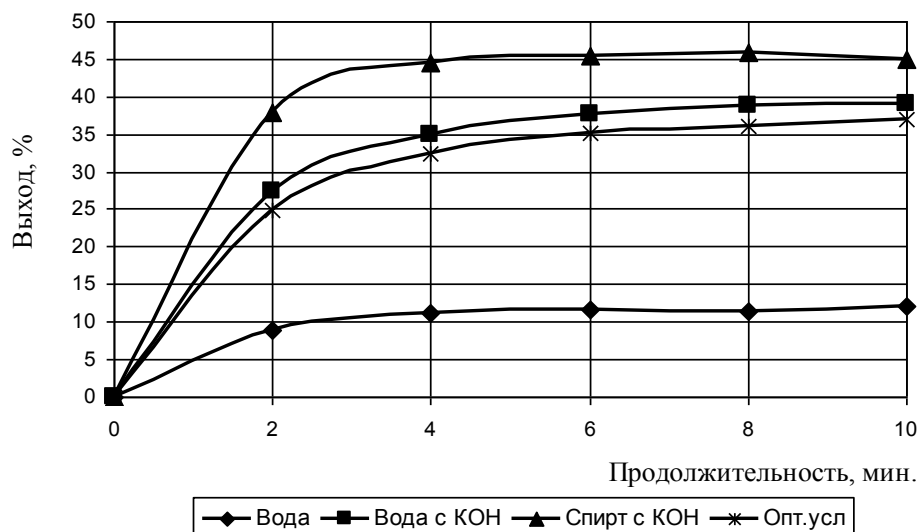
### **Экспериментальная часть**

Исходным сырьем является измельченный луб, отделенный от технической бересты – отхода окорки берёзовой древесины, полученной на Архангельском фанерном заводе. Частичное отделение луба от бересты проводили вручную. Далее измельчали луб с остатками бересты на дробилке истирающего действия, при этом изменяли степень размола за счет использования сит с отверстиями диаметром 1, 2, 3, 4, 5 мм.

Экстракцию вели в СВЧ-камере, подробное описание которой представлено в работе [9]. Экстракцию проводили в оптимальных условиях: концентрация этилового спирта (ЭС) – 10 %; дозировка КОН – 17 %; жидкостной модуль (ЖМ) – 17 (определены ранее в работе [10]).

Для оценки вклада компонентов реакционной смеси в процесс извлечения ЭВ проведены исследования кинетики на СВЧ-установке следующими экстрагентами: 1) вода, 2) водный раствор КОН (дозировка щелочи 17 %), 3) ЭС с КОН (дозировка 17 %); 4) спиртово-

щелочной раствор при оптимальных условиях. Объемы экстрагентов соответствуют  $\text{ЖМ}=17$ . Общая продолжительность СВЧ-экстракции – 10 мин. Полученные результаты представлены на рисунке.



Зависимость выхода ЭВ от продолжительности СВЧ-экстракции

Наибольшие значения выхода ЭВ (до 45 %) наблюдается в результате экстракции спиртом с КОН, наименьшее – после водной экстракции (11-12 %). При экстракции водным раствором щелочи выход ЭВ составляет 38-40 %, раствором спирта с КОН в оптимальных условиях – 37-38 %, т.е. они близки. Равновесные концентрации ЭВ в условиях водно-щелочной и спиртово-щелочной экстракции при оптимальных условиях наблюдаются через 8 мин, а при водной и спиртово-щелочной экстракции (опыт 3) – через 4 мин, т. е. в два раза быстрее. Сумма выходов ЭВ в опытах 1 и 3 не соответствует результату опыта 4, в котором использовалась сумма экстрагентов (вода, спирт, щелочь). Следовательно, каждый из экстрагентов проявляет определенную селективность извлечения, скорость извлечения ЭВ зависит от вида экстрагента.

Для сравнения была проведена серия опытов по экстракции при тех же условиях, но с использованием установки Твиссельмана, обеспечивающей исчерпывающее извлечение жиров из растительного сырья. Общая продолжительность экстракции составила 90 мин. Результаты представлены в таблице. Наибольшие значения выхода ЭВ (34,19 %) наблюдается при использовании спирта с КОН, наименьшее – при водной экстракции (6,35 %), как и при СВЧ-экстракции (см. рисунок). При использовании водного раствора щелочи выход ЭВ составил 25,15 %; спиртово-щелочного раствора в оптимальных условиях – 26,31 %.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном вкладе именно щелочи, и в меньшей степени – ЭС в процесс извлечения ЭВ. В целом на установке Твиссельмана не достигается извлечение ЭВ в такой степени, как при проведении СВЧ-экстракции.

Результаты по экстракции луба на установке Твиссельмана

№ опыта	Экстрагент	Выход ЭВ, %
1	Вода	6,35
2	Водный раствор КОН	25,15
3	ЭС с КОН	34,19
4	Спиртово-щелочной раствор при оптимальных условиях: концентрация спирта 10 %, дозировка КОН 17 %, жидкостной модуль – 17.	26,31

### Выводы

Воздействие СВЧ-поля оказывает сильное влияние на экстракцию берёзовой коры в целом. Значение концентрации ЭВ зависит от состава экстрагента.

При сравнении полученных результатов опытов можно сделать вывод о том, что наибольшие значения выхода ЭВ одним и тем же экстрагентом достигаются на СВЧ-установке при меньшей продолжительности экстракции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития, 2005. – №13. – С. 1-30.
2. Oomah B. Dave. Microwave heating of grapeseed: Effect on oil quality/ B. Dave Oomah, Jun Liang, David Godfray, Giuseppe Mazza // J. Agr. And Food Chem., 1998. – Vol. 46, No 10. – Pp. 4017-4021.
3. Рахманкулов Д.Л. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов / Д.Л. Рахманкулов, И.Х. Бикбулатов, Н.С. Шулаев, С.Ю. Шавшукова – М.: Химия, 2003. – 220 с.
4. Vivekananda Mandal, Yogesh Mohan, S. Hemalatha. Microwave Assisted Extraction An Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal Plant Research // Pharmacognosy Reviews. Jan-May 2007. – Vol 1. – Pp. 7-18.
5. Hu Zhuoyan. Microwave Assisted Extraction: The Effects mechanisms and application selection // Hong Kong: Polytechnic University, 2011. – 157 p.
6. Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. Исследование кинетики массопереноса в процессе экстрагирования бересты // ИВУЗ. Лесной журнал, 2013. – № 4. – С. 56-63.

7. Матухин А.Л., Кутакова Н.А. Кинетические закономерности экстрагирования луба березовой коры / Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых учёных – 2016: сб. матер. конф. Архангельск: САФУ имени М.В. Ломоносова, 2016. – С. 415-420.
8. Коропачинская Н.В., Тарабанько В.Е., Левданский В.А. Каталитическое окисление березового луба кислородом в сиреневый альдегид и ванилин // Химия растительного сырья, 2004.– № 1. – С. 27-30.
9. Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. Извлечение экстрактивных веществ и бетулина из бересты при воздействии СВЧ-поля // Химия растительного сырья, 2013. – № 4. – С. 159-164.
10. Захарова А.И., Третьяков С.И., Кутакова Н.А., Коптелова Е.Н. Выделение экстрактивных веществ из луба коры березы при воздействии СВЧ-поля // ИВУЗ. Лесной журнал, 2015. – № 4. – С. 148-155.

## **СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОЛОГИИ И ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ ОБРАЗЦОВ ЛИГНИНОВ ЛИСТВЕННЫХ**

*В.А. Белый<sup>1</sup>, А.П. Карманов<sup>2</sup>, Л.С. Кочева<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар.*

<sup>2</sup>*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар.*

<sup>3</sup>*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар.*

Recent advances in investigations of chemical structure of lignin give rise to questions about relationship between chemical structure and topology of the macromolecules. The number of branches of macromolecules in the birch and apple lignins was calculated by the Zimm-Kilb equation. Quantitative characteristics of chemical structure of the lignins were obtained by 2D NMR spectroscopy and nitrobenzene oxidation. The structural analysis and the calculations based on the hydrodynamic data gave estimation of the degree of branching of macromolecules, which fit well in the theory on the role of dibenzodioxocin and 4'-O-5 structures in branching of lignin macromolecules.

Топология макромолекул лигнина играет решающую роль в процессах его извлечения из растительной ткани, поскольку разветвленность макромолекул напрямую связана со степенью сшивки

макромолекулярных цепей. Перспективным, на наш взгляд, подходом к углублению знаний о структуре лигнина является параллельное исследование его химической и топологической структуры. Лигнины березы (*Betula verrucosa* Ehrh.) и яблони (*Malus domestica* Borkh.) были исследованы в этой работе.

Образцы лигнинов были выделены из измельченного обессмоленного древесного сырья по методу Пеппера смесью диоксана-вода (9:1 v/v) при температуре кипения в присутствии 0.7% (w/w) HCl на протяжении 2-х часов. Химическая структура образцов была изучена методом 2D ЯМР-спектроскопии с использованием методик полуколичественной обработки спектров. Мономерный состав определен нитробензольным окислением (НБО). Результаты сравнивались с макромолекулярными характеристиками, полученными методами молекулярной гидродинамики (табл. 1). Количественные параметры разветвленности макромолекул образцов ЛБ и ЛЯ были рассчитаны методом Зимма-Килба [1] по уравнению

$$g_{\eta} = \left( \frac{3p-2}{p^2} \right)^{0.58}.$$

Таблица 1. Макромолекулярные характеристики лигнинов березы (ЛБ) и яблони (ЛЯ)

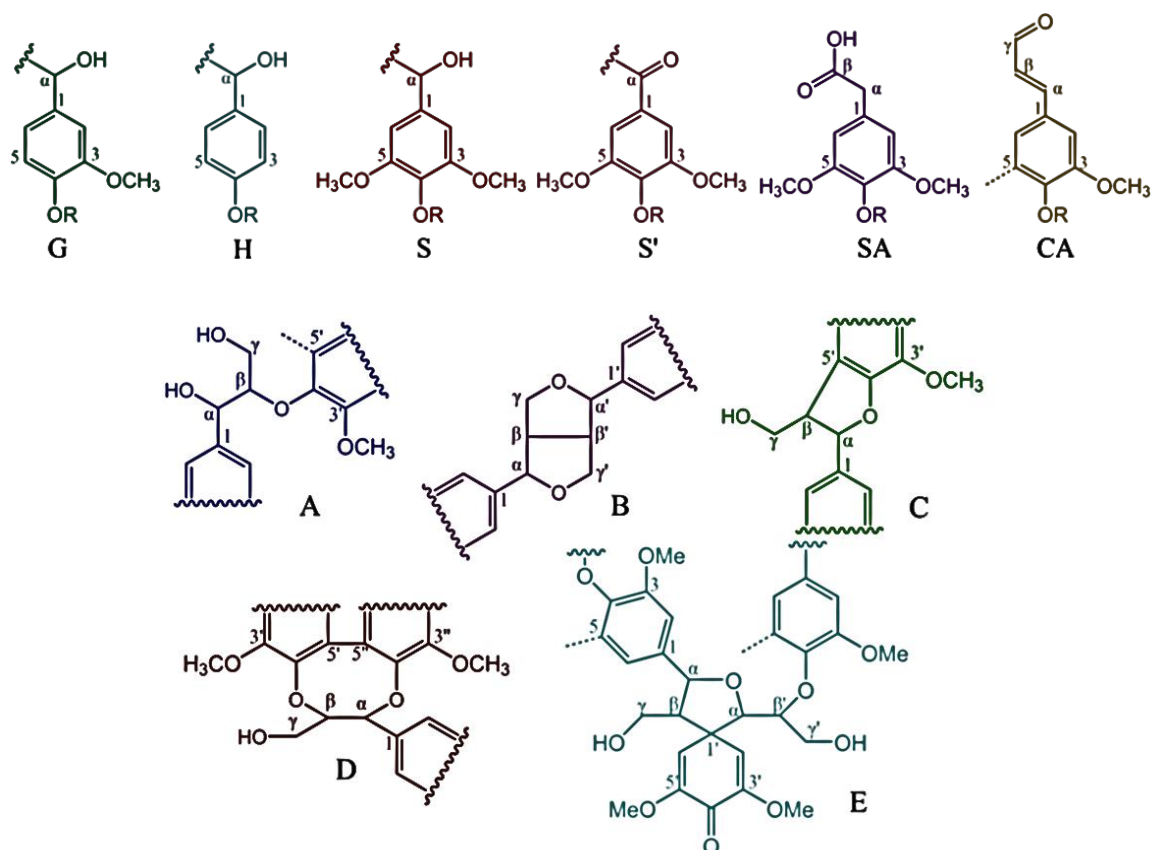
Обр.	$b_s$	$ -b_D $	$b_{\eta}$	$K_{\theta}$ , cm <sup>3</sup> /g	$g$	$p$	$M_w$ ×10 <sup>-3</sup>
ЛЯ	0.52±0.02	0.48±0.03	0.46±0.07	0.69	0.70	4.8	13.7
ЛБ	0.55±0.05	0.45±0.04	0.57±0.04	0.56	0.71	4.6	14.9

В этом уравнении  $g=[\eta]_b/[\eta]_l$ , где  $[\eta]_l$  соответствует характеристической вязкости линейного аналога и рассчитывается как  $[\eta]_l = K_{\theta}M^{b_{\eta}}$ . Структурно-термодинамический параметр  $K_{\theta}$  (табл. 1) был рассчитан по уравнению Стокмайера-Фиксмана,  $[\eta]/M^{0.5} = K_{\theta} + 0.51CM^{0.5}$ , используя экспериментальные значения  $[\eta]$  и значения молекулярных масс фракций. Средние значения g-фактора обоих образцов представлены в табл. 1. Функциональность узла ветвления макромолекул  $p$  была вычислена с использованием g-фактора и уравнения Зимма-Килба. Функциональности 4.8 для ЛЯ и 4.6 для ЛБ могут быть характерны для смеси 4-х и 5-и лучевых макромолекул с преобладанием последних. Поскольку наиболее вероятная функциональность димеров и тримеров

лигнина равна 3, эти макромолекулы должны иметь 2 и 3 узла ветвления, соответственно.

На рисунке приведены фрагменты макромолекул лигнинов ЛБ и ЛМ, выявленные в результате анализа HSQC ЯМР спектров.

Лигнины ЛЯ и ЛБ характеризуются преобладанием фенолпропановых единиц (ФПЕ) сирингильного типа (табл. 2). По интегральной интенсивности сигналов  $\alpha$ -атомов на HSQC-спектрах ЛБ и ЛЯ было рассчитано содержание соответствующих фрагментов (рисунок, табл. 3).



Фрагменты макромолекул лигнинов ЛБ и ЛЯ

Таблица 2. Фрагментный состав образцов ЛБ и ЛЯ.

Обр.	Прод. НБО (ммоль на 100 г лигн.)*							G:S:H (НБО)	G:S:H (ЯМР)
	1	2	3	4	5	6	7		
ЛЯ	0.5	46.3	0.4	1.2	109.8	0.9	4.2	29.4:70.3:0.3	28.3:71.7:0.0
ЛБ	-	16.8	-	2.5	65.0	-	0.5	22.7:77.3:0.0	17.3:82.6:0.1

\*1 – *p*-гидроксибензальдегид; 2 – ванилин; 3 – ацетогваякон; 4 – ванилиновая кислота; 5 – сиреневый альдегид; 6 – ацетосирингон; 7 – сирингильная кислота; - – не определено.

Таблица 3. Относительное содержание мономерных единиц и межмономерных связей на 100 ФПЕ образцов ЛБ и ЛЯ

Обр.	G	S	H	A	B	C	D	E
ЛЯ	28.29	71.71	-	38.30	11.27	1.68	1.39	1.05
ЛБ	17.29	82.65	0.06	38.37	10.05	1.56	1.75	1.28

- – не определено

По характерному сигналу на HSQC спектре ( $\delta_H/\delta_C$  6.45/110.0 ppm) было определено наличие ФПЕ связанных 5-5-углеродной связью. По литературным данным такие структуры преимущественно входят в состав фрагмента дибензодиоксицина [2] (5'-5"/ $\alpha$ -O-4'( $\beta$ -O-4")) (рисунок, D). Дибензодиоксицин может играть роль трехфункционального узла ветвления в макромолекуле лигнина, наряду с  $\alpha$ -O-4'/ $\beta$ -O-4" и 4'-O-5 фрагментами.

Сигнал H- $\alpha$ /C- $\alpha$  структур дибензодиоксицина был зарегистрирован в спектрах обоих лигнинов при  $\delta_H/\delta_C$  4.77/82.5 ppm. Доля дибензодиоксициновых фрагментов составляла 1.75 в ЛБ и 1.39 на 100 ФПЕ в ЛЯ.

Содержание дибензодиоксициновых фрагментов можно лишь приблизительно сравнить с числом ветвей в макромолекуле лигнина, рассчитаным по методу Зимма-Килба. Принимая в расчет среднюю молекулярную массу (табл. 1) и среднюю массу ФПЕ как 220, а также содержание дибензодиоксициновых фрагментов на 100 ФПЕ (табл. 3), мы вычислили, что в среднем макромолекулы ЛЯ и ЛБ имеют по 0.9 и 1.2 фрагмента дибензодиоксицина на молекулу, соответственно.

Можно сделать вывод, что число структур дибензодиоксицина на одну макромолекулу меньше, чем число ветвей. Другими структурами потенциально ответственными за разветвления являются  $\alpha$ -O-4'/ $\beta$ -O-4" и 4'-O-5. Однако,  $\alpha$ -O-4'/ $\beta$ -O-4" структуры небыли обнаружены в образцах ЛБ и ЛЯ поскольку на спектрах отсутствовал характерный сигнал H- $\alpha$ /C- $\alpha$  ( $\delta_H/\delta_C$  5.5/79.5 ppm). Литературные данные отмечают наличие ~6 mol% 4'-O-5 структур в лигнине березы [3]. Однако, мы не смогли выявить их наличие в исследуемых лигнинах из-за перекрывания сигналов 2-й и 6-й позиции с соответствующими сигналами синрингильного кольца. Но расчет по разветвленности и количество дибензодиоксициновых структур возможно указывают на значительную роль 4'-O-5 структур в разветвленности исследуемых лигнинов.

Таким образом, исследование с использованием уравнения Зимма-Килба показало, что лигнины яблони и березы близки по макромолекулярным характеристикам. ЯМР спектроскопия выявила наличие структур дибензодиоксицина в этих лигнинах, которые могут быть ответственны за разветвленность макромолекул. Расчет числа ответвлений по методу Зимма-Килба и количественное определение структур дибензодиоксицина с помощью 2D ЯМР дали следующие результаты: ЛЯ и ЛБ имеют 0,9 и 1,2 фрагментов дибензодиоксицина на  $M_w$ , соответственно. Количество лучей в макромолекулах лигнина составляет 4,8 для ЛЯ и 4,6 для ЛБ. Это соответствует смеси макромолекул с двумя и тремя центрами ветвления. Следовательно, количество структур дибензодиоксицина меньше, чем число точек разветвления, что может указывать на большую роль таких структур как 4'-O-5 в разветвлении этих лигнинов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zimm B.M., Kilb R.W. Dynamics of branched polymer molecules in dilute solution // J. Polym. Sci., 1959. №37. P. 19–42.
2. Barrière Y., Ralph J., Méchin V., Guillaumie S., Grabber J.H., Argillier O., Chabbert B., Lapiere C. Genetic and molecular basis of grass cell wall biosynthesis and degradability. II. Lessons from brown-midrib mutants // C. R. Biol., 2004. № 327. P. 847–860.
3. Adler E. Lignin chemistry – past, present and future // Wood Sci. Technol., 1977. №11. P. 169–218.

#### СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДРЕВЕСИНЫ И СОЛОМЫ

*Е.М. Бенько, В.В. Лунин*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет*

A comparative study of the sorption properties of lignocellulosic plant materials (aspen and pine wood and wheat straw) is carried out using the cationic dye methylene blue



(MB). Experimental data on the adsorption of MB from water solutions are described by the Langmuir model. It is established that the isotherms of MB adsorption on softwood and hardwood samples are almost the same and the maximum sorption capacity is  $26.4 \pm 0.7$  mg/g. The amount of MB adsorbed by wheat samples at the same equilibrium concentrations is greater and reaches a maximum of  $\sim 46$  mg/g. It is also shown that straw is characterized by a higher affinity for water than wood. The estimated specific surface area accessible to dye molecules is  $52 \text{ m}^2/\text{g}$  for the wood and  $91 \text{ m}^2/\text{g}$  for the straw. It is established that the ozonation of aspen wood reduces the affinity of the adsorbent surface toward MB but has no effect on its adsorption capacity.

Интерес к исследованию сорбционных свойств растительной биомассы обусловлен рядом причин. Во-первых, это проблема рационального использования природных ресурсов и попытка широкого внедрения для очистки промышленных сточных вод, так называемых, сорбентов низкой стоимости, которые сами являются производственными и сельскохозяйственными отходами.

Кроме того, разработка новых технологий конверсии растительного сырья требует всестороннего знания физико-химических свойств растительной биомассы и их изменений в результате той или иной обработки. В рамках проводимых нами работ по изучению механизма и оптимизации процесса озонной делигнификации растительного сырья для последующей ферментации в сахара особый интерес представляет вопрос о пористой структуре растительных субстратов, так как размер пор и удельная площадь внутренней поверхности во многом определяет их реакционную способность].

Стандартные методы определения удельной поверхности, такие как метод БЭТ, метод термодесорбции аккумулированной воды и др. в случае биомассы дают неоднозначные результаты, поскольку такие процедуры как высушивание, откачка воды из пор, замораживание влажного образца и т.п. могут повлечь за собой значительные изменения пористой структуры образца. Альтернативным методом более подходящим для полимерных набухающих материалов, является метод адсорбции из растворов.

В настоящей работе метод определения поверхности по адсорбции метиленового голубого из водных растворов использован для сравнения адсорбционных свойств древесины и соломы, а также для выяснения изменений адсорбционных характеристик образцов после озонирования.

В качестве адсорбентов использовали опилки древесины осины (*Populus tremula*) и сосны (*Pinus sylvestris*) и солому пшеницы (*Triticum*) - фракция 0,6 – 1,0 мм, без предварительной обработки. Модифицирование

древесины с помощью озонирования и расчет количества поглощенного озона проводили по методике, описанной в [1]. После обработки озоном образцы промывали водой и высушивали на воздухе.

Адсорбцию катионного красителя метиленового голубого (МГ) проводили из водных растворов при комнатной температуре, время адсорбции 5-7 суток. Концентрацию МГ в растворе определяли спектрофотометрически ( $\lambda=665$  нм, Cary 3E Varian). Величину адсорбции рассчитывали по разности концентрации МГ в исходном и контактном растворе. Для описания экспериментальных данных использовали адсорбционную модель Ленгмюра.

Предельную гигроскопичность образцов определяли в статических условиях: навеску (1 г) абсолютно сухой биомассы помещали в эксикатор, в атмосферу насыщенного водяного пара (температура комнатная), периодически образцы извлекали и взвешивали.

Изотермы адсорбции МГ на образцах осины, сосны и соломы пшеницы приведены на рис. 1.

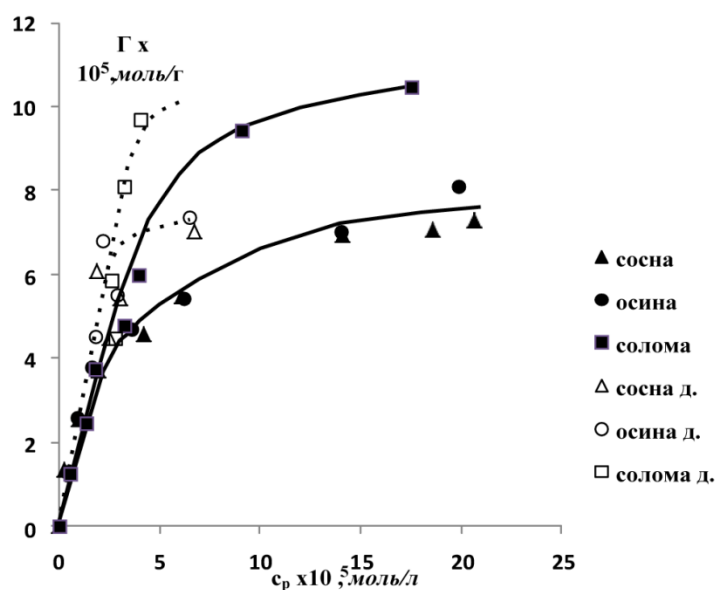


Рис. 1. Изотермы адсорбции МГ

Установлено, что хотя большая часть красителя адсорбируется на носителе в первые часы, для достижения равновесия необходимо 5-7 суток. Адсорбция обратима, но адсорбционно-десорбционные изотермы характеризуются гистерезисом. Это указывает на квазиравновесный характер сорбции МГ, связанный с процессом распределения адсорбата в мезо- и микропорах биомассы. Перенос достаточно крупных молекул красителя из раствора в структуру полимерного материала и обратно

контролируется процессами набухания адсорбента и внутренней диффузии адсорбата в порах носителя, что обуславливает длительность процессов установления адсорбционно-десорбционного равновесия.

Изотермы адсорбции МГ на опилках хвойной и лиственной древесины практически совпадают, а для соломы при тех же равновесных концентрациях красителя в растворе величины адсорбции больше. Полученный результат находится в соответствии с данными по адсорбции паров воды приведенными на рис. 2: кинетические кривые поглощения паров воды образцами древесины разных пород практически не отличаются. Предельная гигроскопичность равна 30%, что близко к величине точки насыщения волокна (ТНВ) древесины [2]. Пшеничная солома поглощает больше воды, чем древесина, во всем интервале времени, и ее сорбционная емкость достигает 50%. Такие различия могут быть связаны с морфологическими особенностями двух типов биомассы. Солома обладает тонкостенной структурой с более тонкими и короткими, чем у древесины волокнами. Содержание лигнина, препятствующего набуханию целлюлозы, в соломе существенно ниже, а гемицеллюлоз, отличающихся наибольшей гигроскопичностью, выше, чем в древесине [3]. Таким образом, структура соломы более доступна для воды и водорастворимых адсорбатов.

С учетом формы полученных изотерм адсорбции экспериментальные результаты описаны с использованием модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Рассчитанные значения предельной адсорбции  $\Gamma_m$  составляют для осины и сосны  $26,4 \pm 0,7$  мг/г, для соломы  $\sim 46$  мг/г. Принимая значение эффективной площадки молекулы МГ  $\omega = 106 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>, получаем величину удельной площади поверхности, доступной для молекул красителя соответственно 52 м<sup>2</sup>/г для древесины и 91 м<sup>2</sup>/г для соломы.

Сравнение полученных значений адсорбционной емкости по МГ с литературными данными для других растительных материалов показывает, что величины сопоставимы: древесные опилки - 28,9 мг/г [4]; солома

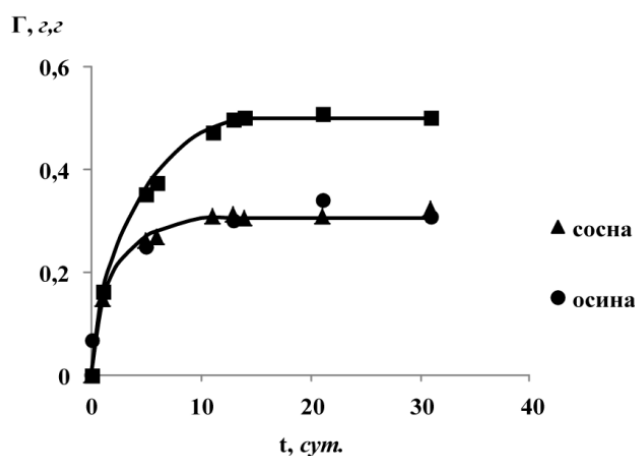


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции воды

пшеницы 55,0 мг/г [5]; солома зерновых – 20,3 мг/г [6]; шелуха риса - 40,6 мг/г [7]; морские водоросли – 5,6 мг/г [8].

Влияние озонирования на адсорбционные характеристики древесины исследовали на трех образцах опилок осины, отличающихся расходом озона в процессе предобработки. Изотермы адсорбции МГ на исходной и озонированной древесине приведены на рис. 3 (пунктиром показаны десорбционные ветви адсорбционных кривых №1 и №4). Полученные результаты свидетельствуют о том, что сродство МГ к поверхности древесины после предобработки озоном уменьшается. Вероятной причиной может быть пониженное содержание в структуре озонированной древесины лигнина как «гидрофобного» компонента адсорбента, способного лучше связывать краситель, чем целлюлоза. В исходной древесине осины содержится 25% лигнина, 45% целлюлозы и 24% гемицеллюлоз. Обработка озоном вызывает деструкцию лигнина по ненасыщенным связям ароматических субъединиц, с образованием низкомолекулярных алифатических кислот. Согласно [9] при дозе поглощенного озона 3-5 ммоль/г содержание лигнина в древесине осины может снижаться с 25% до 3-2%. Различия в степени делигнификации образцов древесины осины при расходе озона от 1,4 до 3,6 ммоль/г практически не отражаются на ходе изотерм адсорбции МГ. Сравнение величин предельной адсорбции показывает, что после озонной обработки заметного изменения адсорбционной емкости древесины по МГ не происходит.

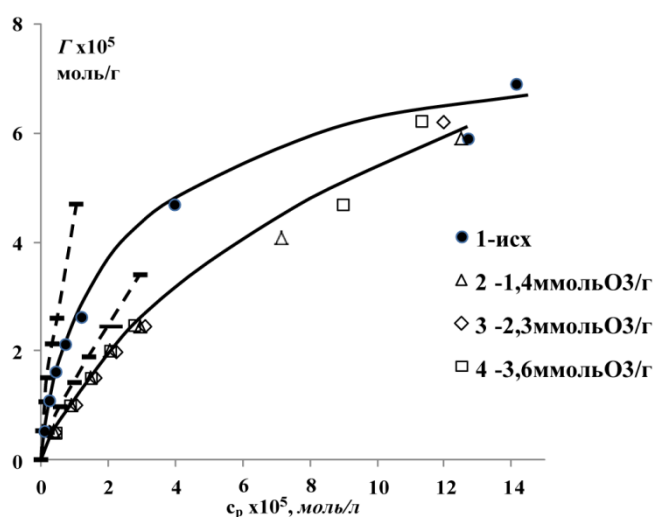


Рис. 3. Изотермы адсорбции МГ на озонированной осине

На основании проведенных исследований можно заключить, что использование метода адсорбции из растворов красителя для изучения

поверхности растительных материалов, сопряжено с методическими трудностями, связанными с квазиравновесным характером сорбции крупных полифункциональных молекул полимерным композитом с капиллярно-пористой структурой. Тем не менее, полученные результаты позволяют провести сравнительную оценку адсорбционных свойств различных растительных материалов и определить тенденции изменения их адсорбционных характеристик в результате той или иной физико-химической обработки.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-08-00876 с использованием оборудования ЦКП химического факультета МГУ при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ben'ko E. M., Manisova O. R., Lunin V. V. // Effect of ozonation on the reactivity of lignocellulose substrates in enzymatic hydrolyses to sugars. Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 7. P. 1131-1137.
2. Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск: Наука. Сиб. Отд. 1989 г. 216с.
3. Sadoh T. Hygroscopicity of components of wood // J. Japan Wood Res. Soc. 1961. V. 7. P.51 -57.
4. Ofomaja A. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methylviolet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust // Chem. Eng. J. 2008. V.143. P.85–95.
5. Azadeh E.P., Seyed F.H., Ardovan Y. Surfactant-modified wheat straw: preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption from aqueous solution// J. Chem. Eng. Process Technol. 2015. V. 6. I. 3. P. 231.
6. Han R., Wnag Y., Han P., Yang J., Lu Y. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode // J. Hazard. Mater. 2006. V.137. P.550-557.
7. Vadivelan V., Kumar K.. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk // J. Colloid Interf. Sci. 2005. V.286. P.90-100.
8. Ncibi M., Mahjoub B., Seffen M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres mode // J. Hazard. Mater. 2007. V. B 139. P.280-285.
9. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Озонирование древесины осины различной влажности // Химия растительного сырья. 2007. №1. С.25-32.

## УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ КАК СОРБЕНТЫ РАДИОНУКЛИДОВ

*А.П. Возняковский<sup>1</sup>, С.В. Кидалов<sup>2</sup>, А.А. Возняковский<sup>2</sup>, А.П. Карманов<sup>3</sup>,  
Л.С. Кочева<sup>4</sup>, Н.Г. Рачкова<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева»  
г. Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе» Российской Академии наук,  
г. Санкт-Петербург, Россия*

<sup>3</sup>*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия*

<sup>4</sup>*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия*

The results of elaboration of carbonic nanomaterial on the basis of technical lignins and wood crust are examined. The possibility of using the carbonic nanomaterial as the sorbents of radionuclides is shown.

Негативным следствием техногенной деятельности, связанной с вводом в эксплуатацию объектов атомной энергетики, является загрязнение природных водоемов и почв радиоактивными веществами, в том числе тяжелыми радионуклидами – ураном и торием. Несмотря на постоянное совершенствование конструкции реакторов, полностью гарантировать отсутствие экологического урона окружающей среде и вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций на атомных объектах в настоящее время не представляется возможным. В связи с этим, поиск путей эффективной очистки биосферы от радиоактивного загрязнения остается актуальной задачей. При этом приоритетной проблемой очистки биосферы является задача очистки естественных и искусственных водоемов.

Для решения этой задачи, чаще всего предлагаются различные варианты сорбции радионуклидов. Выбор сорбентов для дезактивации водных сред представляет собой весьма сложную задачу. К числу основных требований, предъявляемых к сорбентам, следует отнести способность к эффективному и прочному связыванию радионуклидов. Кроме того, производство сорбентов должно иметь мощную сырьевую

базу. Во многом, этим требованиям отвечают сорбенты, получаемые из растительных материалов и отходов промышленной переработки древесины [1]. Преимуществом сорбентов на базе растительных материалов являются: низкая стоимость, доступность, приемлемая механическая, химическая и радиационная стойкость.

Цель настоящей работы – оценка сорбционных свойств порошков карбонизированных растительных биополимеров в отношении долгоживущих тяжелых радионуклидов ( $U^{238}$  и  $Th^{232}$ ).

Синтез сорбентов осуществлен с помощью предложенного нами метода карбонизации органических материалов при воздействии сочетания локальных экстремально высоких температур и мощных окислительных агентов, генерируемых в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-синтеза) [2]. В качестве исходного сырья использовали полимерные материалы растительного происхождения: гидролизный лигнин, технический крахмал и кору хвойных деревьев. Углеродные наноматериалы на основе лигнина (образец CL), крахмала (CS) и коры (CB) апробировали в качестве сорбентов тяжелых радионуклидов урана и тория.

Сорбционные характеристики образцов определяли в статических условиях при комнатной температуре, для чего их навески (1 г) приводили в контакт с растворами нитрата уранила и нитрата тория с концентрациями радиоактивных элементов 0.61 и 0.33 мкг/мл соответственно. Гидромодуль 1:20. Время экспозиции составляло одни сутки. После контакта исследуемые сорбенты отделяли от жидкой фазы фильтрованием. В фильтрате определяли активности радионуклидов, по убыли которых рассчитывали степень сорбции (степень очистки)  $S$  (%) урана и тория из водных растворов. Способность образцов удерживать сорбированные радионуклиды оценивали методом последовательных вытяжек. Для этого определяли степень десорбции  $D$  (%) в дистиллированной воде ( $D_{H_2O}$ ), 1 М растворе ацетата аммония ( $D_{CH_3COONH_4}$ ) и 1М соляной кислоте ( $D_{HCl}$ ). Количество необратимо сорбированного радионуклида  $S_F$  (%) определяли исходя из данных по суммарной десорбции элементов. Уран определяли люминесцентным методом [3]. Чувствительность люминесцентного метода  $2.0 \cdot 10^{-8}$  г/г, ошибка измерений составляет 20 %. Торий определяли фотоколориметрически с арсеназо III [4]. Для этого фильтрат пропускали через хроматографическую колонку, заполненную катионитом КУ-2 для отделения примесей, присутствующих в растворе. Для вымывания тория с катионита использовали насыщенный раствор оксалата аммония. Элюат

фотометрировали при длине волны 665 нм. Чувствительность метода –  $1.0 \cdot 10^{-8}$  г/г, ошибка измерений составляла 20 %.

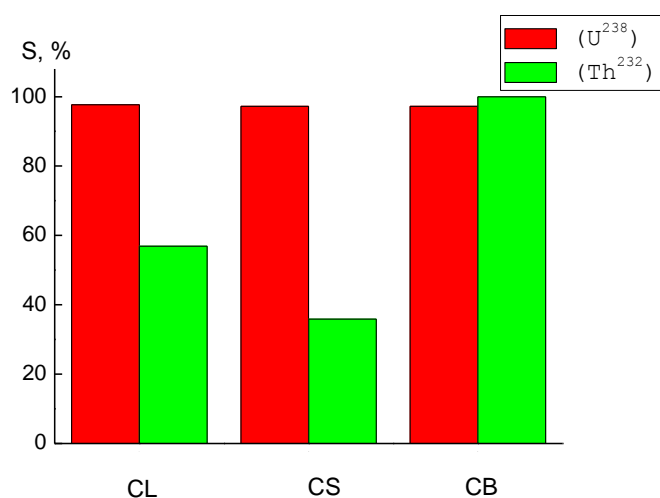


Рис. 1. Показатель адсорбции  $S$  для образцов CL, CS и CB в отношении радионуклидов  $U^{238}$  и  $Th^{232}$

Результаты экспериментов (рис. 1) указывают на то, что наиболее высокой сорбционной способностью в отношении урана обладает карбонизированный лигнин CL. Для этого образца величина адсорбции  $S$  достигает значения 99.7 %. Препараты CS и CB поглощают 97.2 % урана, причем две трети радионуклида сорбируется весьма прочно (необратимо). В отношении тория высокие сорбционные свойства проявляет образец CB, который удерживает до 100 % этого радионуклида.

Важным свойством сорбентов с точки зрения практического использования является прочность поглощения сорбата, которую можно оценить количественно путем определения содержания радионуклидов в водной, водносолевой и кислотной вытяжках. Полученные данные (рис. 2) свидетельствуют о том, что наиболее высокие показатели прочности адсорбции в отношении урана проявляют образцы CS и CB. Торий наиболее прочно удерживается образцом CB, для которого показатели десорбции  $D_{H_2O}$  и  $D_{CH_3COONH_4}$  равны нулю, и лишь при обработке раствором соляной кислоты десорбируется около 10 % первоначально поглощенного радионуклида.

Таким образом, проведено исследование адсорбционной способности по отношению к тяжелым радионуклидам  $U^{238}$  и  $Th^{232}$  образцов новых углеродных наноматериалов, синтезированных на основе растительных полимеров, таких как технический лигнин, крахмал, также лигноцеллюлозного материала – коры. Установлено, что исследуемые образцы обладают различными показателями сорбции по отношению к радионуклидам, что определяется их химическим составом, а также поверхностно-капиллярными свойствами карбонизированных материалов. Показано, что содержание мобильных (водорастворимых, обменных и кислоторастворимых) и фиксированных форм радионуклидов на



исследуемых сорбентах существенно различаются. Результаты исследований свидетельствуют о высокой сорбционной способности образца карбонизированного лигнина в отношении урана. В отношении тория высокие сорбционные свойства проявляет образец СВ, синтезированный на основе лигноцеллюлозного комплекса коры.

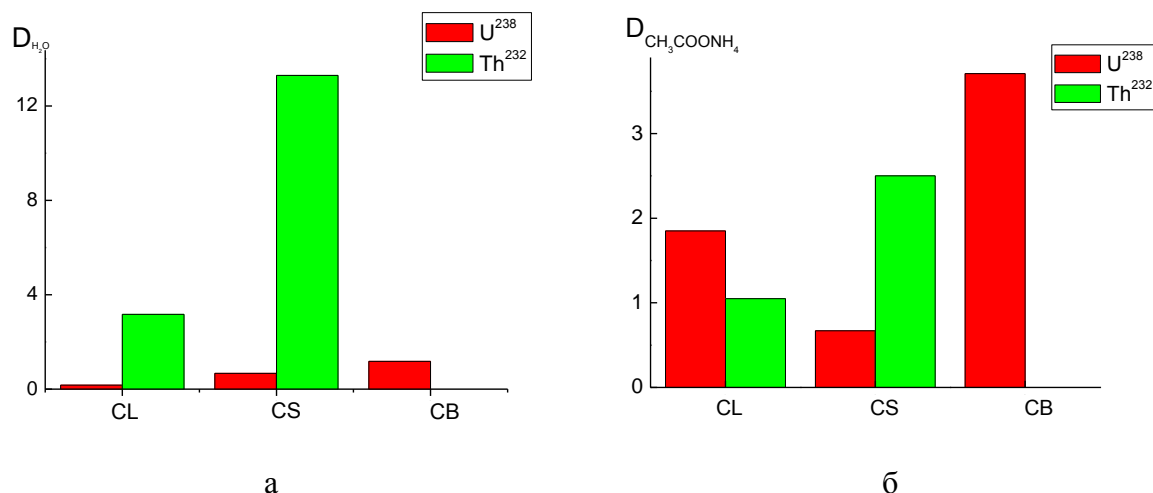


Рис. 2. Показатели десорбции  $D_{H_2O}$  (а)  $D_{CH_3COONH_4}$  (б) образцов CL, CS и СВ в отношении радионуклидов  $U^{238}$  и  $Th^{232}$ .

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24129 мк, Программ УрО РАН (проект 18-5-5-4 и в рамках темы государственного задания ИБ Коми НЦ УрО РАН № ГР АААА-А18-118011190102-7.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочева Л.С., Карманов А.П., Шуктомова И.И., Рачкова Н.Е., Котова О.Б. Характеристика лигноцеллюлозных материалов как сорбентов радионуклидов // Бутл. сообщения. 2015. Т. 44. № 11. С. 91-96.
2. Voznyakovskii A.P., Savkin D.I., Kalinin A.V., Shugalei I.V., Krutov S.M., Mazur A.S. Self-Propagating High-Temperature Synthesis as a Promising Method for the Utilization of Technical Lignins // Russian Journal of General Chemistry. 2016. V. 86. N. 13. P. 3008-3011.
3. Добролюбская Т.С. Люминесцентный метод // Аналитическая химия урана. М. Наука, 1962. С. 143-165.
4. Кузнецов В.И., Саввин В.Б. Чувствительное фотометрическое определение тория с реагентом арсеназо III // Радиохимия. 1961. Т. 3. № 1. С. 79-86.

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОЛИСАХАРИДА АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

*Н.А. Горшкова<sup>1</sup>, О.С. Бровко<sup>2</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, И.А. Паламарчук<sup>1</sup>,  
А.Д. Ивахнов<sup>1,2</sup>, Д.Г. Чухчин<sup>2</sup>, И.Н. Богданович<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики  
имени академика Н.П. Лаврова РАН, г. Архангельск*

*<sup>2</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

The features of the formation of mesoporous organic and carbon aerogel materials based on plant polysaccharide sodium alginate (ALNa) modified with chitosan (CT) by the method of interpolymer complex formation were studied. The relationship between the structure of the complex and the texture of the resulting porous materials based on them was established. The aerogels have a well-developed mesoporous structure. The maximum specific surface area of the samples is  $260 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and the average pore size is 16 nm. It was shown that the pyrolysis of aerogel allows to obtain carbogels with a specific surface area in 2.5 times higher than that of the original aerogel. Due to the developed mesoporous structure, synthesized organic and carbon materials can be used as sensors, supercapacitors, sorbents and materials for biomedicine.

Альгинат натрия - ионогенный природный полисахарид, извлекаемый из бурых водорослей, представляет собой линейный полимер, образованный двумя чередующимися мономерными остатками  $\beta$ -D-маннурановой и  $\alpha$ -L-гулурановой кислот, соединенных 1→4-связями. Водорастворимость, биоразлагаемость и отсутствие токсичности обуславливают широкое применение этого полисахарида во многих областях промышленности, медицины и фармакологии. Расширить спектр ценных в практическом отношении свойств полимера можно путем создания интерполимерного комплекса (ИПЭК) с другими биополимерами, в частности, с природным полисахаридом хитозаном (ХТ), получаемым деацетилированием хитина.

Известно, что комплексообразование АЛNa с ХТ происходит по механизму электростатического взаимодействия между противоположно заряженными функциональными группами полиэлектролитов, причем структура образующихся ИПЭК зависит от зарядовой композиции смеси. Кроме того, линейное строение АЛNa и ХТ позволяет формировать ИПЭК

на их основе в виде геля [1]. Таким образом, интерполиэлектролитное комплексообразование является одним из эффективных методов формирования и управления надмолекулярной структурой гелей, позволяющих в широких пределах варьировать условия синтеза, что может значительно повлиять на свойства, как самих гелей, так и получаемых на их основе материалов.

Новым подходом в этом направлении является получение аэрогелей – материалов, подобных гелям, в которых жидкая фаза полностью заменена газообразной. Синтез аэрогелей включает следующие основные стадии: получение ИПЭК, замена растворителя и сверхкритическая сушка (СКФ-сушка) геля. Последующий пиролиз аэрогелей приводит к формированию углеродных материалов, которые проявляют как конкретные наследуемые функции исходных биополимеров, так и приобретенные специфические черты: открытую пористую структуру с высокой удельной поверхностью и объемом пор. Благодаря способности к формированию пространственной сетки и мезопористой структуре аэрогели и углеродные материалы на их основе находят широкое применение в качестве сорбционных материалов, теплоизоляторов, газовых фильтров, носителей катализаторов и др. Таким образом, целью работы является выявление взаимосвязи между параметрами синтеза, морфологией и текстурными характеристиками аэрогельных материалов на основе растительного полисахарида альгината натрия в комплексе с хитозаном.

Ранее было показано, что изменение степени связывания АЛNa и ХТ существенно влияет на формирование внутренней поверхности аэрогелей на их основе. Наиболее развитая пористая структура получена при стехиометрическом соотношении компонентов в комплексе, когда в системе образуется более плотный гель [2]. Чтобы предотвратить растрескивание и усадку геля, а также сохранить пористую структуру материала удаление растворителя из ИПЭК АЛNa–ХТ проводили в токе сверхкритического диоксида углерода. Для изучения влияния условий сушки на текстурные характеристики аэрогелей варьировали температуру (40-60 °С) и давление (100-200 атм). Текстурные характеристики аэрогелей, рассчитанные из изотерм адсорбции–десорбции азота, представлены в таблице.

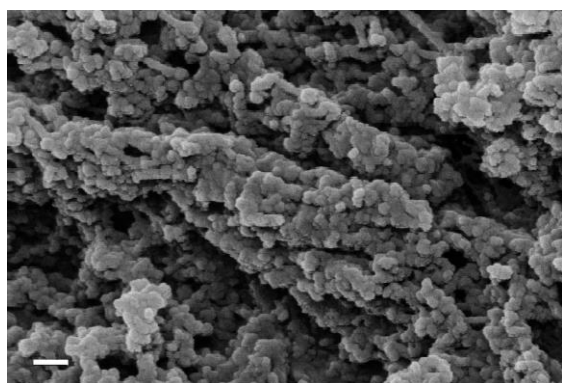
Из представленных данных видно, все образцы аэрогелей имеют развитую мезопористую структуру. Максимальная площадь удельной поверхности 260 м<sup>2</sup>/г наблюдается для образца, высушенного при 40 °С и 100 атм. Средний размер пор изменяется незначительно. Величина внутренней удельной поверхности при увеличении температуры и

давления снижается, что вероятно связано с увеличением скорости диффузии ацетона при сверхкритической сушке [3].

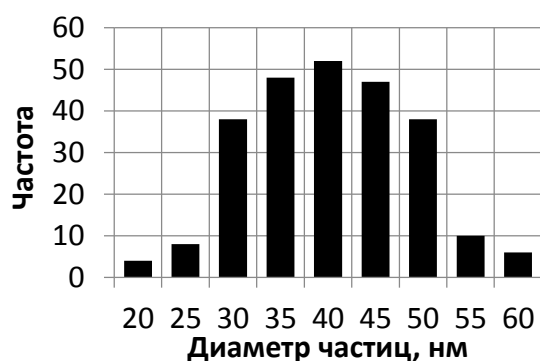
Текстурные характеристики образцов аэрогелей на основе стехиометрического ИПЭК  $AlNa$ -ХТ

Давление, атм	Температура, °С	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г		$V$ , см <sup>3</sup> /г			$d_{ср. пор}$ , нм
		общая	мезо- и макропор	общий	микропор	мезопор	
100	40	260	249	1,06	0,020	1,03	16,3
	50	214	180	0,85	0,011	0,74	15,9
	60	233	204	0,96	0,013	0,84	16,6
200	40	224	181	0,81	0,021	0,78	14,4
	50	212	181	1,01	0,015	0,79	18,9
	60	216	214	1,02	0,015	0,10	18,4

Далее образцы аэрогелей на основе ИПЭК были преобразованы в пористые углеродные материалы путем контролируемого пиролиза при температуре 600 °С. Потеря летучих веществ в сочетании с сохранением жесткой структуры в процессе карбонизации неграфитирующихся форм углерода приводит к возникновению высокопористой структуры, минуя стадию активации. Трансформация структуры аэрогеля в карбогель приводит к возрастанию плотности упаковки частиц и потере массы материалов (см. рисунок, а) [4].



а



б

СЭМ снимок (а) и распределение частиц (б) карбогеля на основе стехиометрического ИПЭК  $AlNa$ -ХТ

Синтезированные нами углеродные материалы аэрогельного типа на основе ИПЭК  $AlNa$ -ХТ оказались наноразмерными. Основной вклад в распределение частиц по размерам вносит фракция с размерами частиц 30-

50 нм (рисунок, б). Адсорбционно-структурные исследования показали, что полученные карбогели имеют развитую мезопористую структуру. Площадь удельной поверхности аэрогеля после пиролиза увеличилась практически в 2,5 раза и составила 868 м<sup>2</sup>/г, а средний диаметр пор уменьшился в 4 раза.

Таким образом, изучены особенности формирования мезопористых органических и углеродных материалов аэрогельного типа на основе ИПЭК АЛNa–ХТ, основанные на взаимосвязи между структурой ИПЭК и текстурой получаемых пористых материалов на их основе. Синтезированные аэрогельные материалы характеризуются развитой мезопористой структурой, а также высокими значениями удельной поверхности, благодаря чему могут быть использованы в качестве сенсоров, композитных электродов, суперконденсаторов для низковольтной электроники, сорбентов, материалов для биомедицины.

*Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА РАН ФНИ 2018-2020 г. «Физико-химические, генетические и морфологические основы адаптации растительных объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» (№ АААА-А18-118012390231-9) с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" (САФУ) и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФГБУН ФИЦКИА РАН).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Valchuk N.A., Chukhchin D.G. Influence of the conformation of biopolyelectrolytes on the morphological structure of their interpolymer complexes // Macromolecular Research. 2015 Vol. 23, №. 11. P 1059-1067.
2. Brovko O., Palamarchuk I., Valchuk N., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Boitsova T. Gels of sodium alginate-chitosan interpolyelectrolyte complexes // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2017. Vol. 91. №. 8. P. 1580-1585.
3. Shimoyama Y., Ogata Y., Ishibashi R., Iwai Y. Drying processes for preparation of titania aerogel using supercritical carbon dioxide // Chemical Engineering Research and Design. 2010. Vol. 88. № 10. P. 1427-1431.
4. Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Ivakhnov A., Valchuk N. Morphological features of aerogels and carbogels based on lignosulfonates // Holzforschung. 2017. Vol. 71. № 7-8. P. 583-590.

# ПРОТОННЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ФИЗИКОХИМИИ СИСТЕМЫ «ЦЕЛЛЮЛОЗА-ВОДА»

*Ю.Б. Грунин, М.С. Иванова*

*Поволжский государственный технологический университет*

The sorption properties of native cellulose and the state of water adsorbed by its fibers were studied using  $^1\text{H-NMR}$  relaxation and spectroscopy. The relation between the net heat of water adsorption on cellulose and the times of spin-spin relaxation in layers of tightly bound water were established. A method for determination the adsorption equilibrium constant and entropy change during the adsorption is proposed.

Особую сложность представляет оценка энергетических и энтропийных характеристик системы «целлюлоза-вода», что обусловлено проведением трудоемких сорбционных измерений в широком диапазоне температур.

Целью настоящей работы является разработка способов определения термодинамических функций, характеризующих состояние адсорбированной волокнами целлюлозы воды с помощью ЯМР-релаксации и спектроскопии.

Объектами исследования являлись образцы хлопковой целлюлозы (ГОСТ 595-79). Изотермы адсорбции паров воды на целлюлозных образцах были получены с применением метода изопиестических серий [1]. Измерения были выполнены на ЯМР-анализаторе «Спин Трэк» [2] с рабочей частотой 20 МГц.

Экспериментально полученные сигналы спада свободной индукции (ССИ) от увлажненной хлопковой целлюлозы аппроксимировались функцией [1]:

$$FID(t) = A_1 \exp \left[ - \left( \frac{t}{T_2^{(1)}} \right)^{b_1} \right] \cos \omega_1 t + A_2 \exp \left[ - \left( \frac{t}{T_2^{(2)}} \right)^{b_2} \right] + A_3 \exp \left[ - \left( \frac{t}{T_2^{(3)}} \right)^{b_3} \right] \quad (1)$$

где  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  – амплитуды широкой, средней и узкой компонент сигнала, соответствующие протонным населенностям внутренних областей кристаллитов, их поверхностей и молекул адсорбированной воды;  $T_2^{(1)}$ ,  $T_2^{(2)}$ ,  $T_2^{(3)}$  – их характеристические времена спин-спиновой релаксации;  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  – коэффициенты, учитывающие распределение времен корреляции движения резонирующих ядер.

В работе [1] показана связь емкости монослоя со степенью кристалличности целлюлозы, что позволяет получить следующее соотношение:

$$w_m = \frac{1}{9} \frac{A_2}{A_1 + A_2}, \quad (2)$$

где  $w_m$  – емкость монослоя.

Для изучения состояния системы «целлюлоза-вода» обычно применяют термодинамический подход, в основе которого лежит анализ изотерм адсорбции с использованием уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), позволяющего определять константу адсорбционного равновесия и емкость монослоя [3]. Снимая изотермы адсорбции в широком температурном интервале, становится возможным определение энтальпии взаимодействия молекул воды с активными центрами целлюлозы и вариации энтропии в слоях адсорбата.

Предлагаемые в настоящей работе методы ЯМР-релаксации и спектроскопии совместно с сорбционными измерениями позволяют получить новую информацию об изучаемой системе, способную расширить представления о структурной организации целлюлозы и характере ее взаимодействия с адсорбированной водой.

Известно, что для моноадсорбированных молекул воды доминирующим движением является вращение относительно водородных связей, которое может модулироваться тепловыми колебаниями, возрастающими по амплитуде с ростом температуры. В случае превышения активационного барьера происходит обмен между молекулами первого и второго слоев. Таким образом, скачкообразные трансляционные и вращательно-колебательные движения стимулируют процесс протонной магнитной релаксации адсорбированной воды на активной поверхности целлюлозы.

Известно, что зависимость спин-спиновой релаксации от влагосодержания целлюлозы носит экспоненциальный характер. Рост  $T_2$  с увеличением  $w$  свидетельствует о возрастании подвижности воды в полислоях.

В рамках Аррениусовских представлений [3] энергия активации адсорбированных молекул в монослое может превышать энтальпию взаимодействия молекул воды с активными центрами целлюлозы, а во втором слое – теплоту конденсации.

Определяя значения времен корреляции молекулярного движения адсорбированной воды в первом и во втором слоях, можно оценить величину чистой теплоты адсорбции.

Для первого слоя время корреляции молекулярного движения  $\tau_1$  определяется выражением:

$$\tau_1 = \tau_0 \exp(\Delta H^0 / RT). \quad (3)$$

где  $\Delta H^0$  – энтальпия взаимодействия активных центров поверхности целлюлозы с молекулами воды.

Применительно ко второму слою  $\tau_2$ :

$$\tau_2 = \tau_0 \exp(L / RT). \quad (4)$$

где  $L$  – теплота конденсации адсорбтива.

Разделив (3) на (4), получаем выражение для чистой теплоты адсорбции:

$$\Delta H^0 - L = RT \ln\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right). \quad (5)$$

Эксперименты показывают, что времена корреляции в первом слое выше, чем во втором [4]. В рамках теории Бломбергера-Парселла-Паунда (БПП) [5] доказано, что времена корреляции молекулярного движения связаны с соответствующими истинными временами спин-спиновой релаксации соотношением:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{T_2'}{T_{2m}}, \quad (6)$$

где  $T_{2m}$ ,  $T_2'$  – истинные времена спин-спиновой релаксации в первом и втором слоях соответственно.

Учитывая, что функции, описывающие релаксацию поверхностных молекул целлюлозы и воды, автономны, можно полагать, что измеренные и истинные времена спин-спиновой релаксации монослоя эквивалентны. Истинное значение  $T_2$  во втором слое может быть определено с использованием условия быстрого молекулярного обмена между первым и вторым адсорбционными слоями в рамках теории БПП. Если содержание воды в целлюлозе соответствует удвоенному значению монослоя, то указанное условие может быть записано следующим образом:

$$\frac{2w_m}{T_{2meas}} = \frac{w_m}{T_{2m}} + \frac{w_m}{T_2'}, \quad (7)$$

где  $T_{2meas}$  – измеренное время спин-спиновой релаксации (при бислойном заполнении).



Традиционно емкость моноадсорбированной воды определяется с помощью уравнения БЭТ [3], однако оно имеет ряд ограничений. Для более быстрой оценки этого параметра нами предложен способ – согласно уравнению (3). Емкость монослоя по БЭТ для хлопковой целлюлозы со степенью кристалличности 0.7 составляет 0.031 г/г, по (3) – 0.033 г/г.  $T_{2m}$  составляет 125 мкс, а  $T_{2meas}$  – примерно 230 мкс. Применительно к данному случаю  $T_2'$  превышает  $T_{2m}$  в 11.5 раз.

Таким образом, согласно выражению (5) чистая теплота адсорбции равна 6.1 кДж/моль. Следовательно, энтальпия взаимодействия молекул воды с активной поверхностью целлюлозы превышает теплоту конденсации, а, следовательно, имеет порядок энергии двух водородных связей.

Изменение энтропии  $\Delta S^0$  определяется известным соотношением [3]:

$$\Delta S^0 = RT \ln\left(\frac{V}{V_1}\right), \quad (8)$$

где  $V_1$ ,  $V$  – объем монослоя и бислоя соответственно.

В итоге константа адсорбционного равновесия определяется:

$$C = \frac{T_2'}{T_{2m}} \frac{V}{V_1}, \quad (9)$$

После подстановки полученных ранее экспериментальных результатов в выражение (9), находим  $C=23$ , что коррелируется с  $C=25$ , определенной решением уравнения БЭТ для того же образца целлюлозы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Features of the structural organization and sorption properties of cellulose / Y.B. Grunin [et al.] // Polymer Science Series A. – 2015. – V.57. – Iss.1. – P.43-51.
2. ЯМР-анализатор «Спин Трэк». URL: <http://www.nmr-design.com>.
3. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Пер. с англ. – 2-е изд. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.
4. Proton magnetic relaxation study of the thermodynamic characteristics of water adsorbed by cellulose fibers / Y.B. Grunin [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V.90. – №11. – P.2249-2253.
5. Абрагам, А. Ядерный магнетизм / А. Абрагам. – Пер.с англ. – М.: Изд. иностр. лит., 1963. – 551 с.

# ВЗАИМОСВЯЗЬ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ ФЛОРОТАННИНОВ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ ВИДА *FUCUS* *VESICULOSUS*

*А.С. Дружинина, К.Г. Боголицын, Д.В. Овчинников, А.Э. Паршина*  
*Северный (Арктический) Федеральный университет*  
*имени М.В. Ломоносова*

In this work, the study of the biological activity of polyphenols of arctic brown algae of the species *Fucus vesiculosus* was conducted. The isolated polyphenol fraction was divided by molecular masses into subfractions, which made it possible to reveal the interrelation of the biological activity and molecular weight of these components. The highest antioxidant activity (641–940 mg of ascorbic acid per 1 g of extract) appears for subfractions characterized by average molecular masses in the range of 8–18 kDa, a further increase in this indicator leads to a decrease in the activity of the samples. During the mass spectrometric analysis, it was found that the most active subfractions are enriched in polyphenols with six to eight units of phloroglucin. A high bacteriostatic activity of polyphenol subfractions was detected: the effect of phloratannins spreads to 45–85% of bacterial cultures.

## **Ведение**

Арктические бурые водоросли вида *Fucus vesiculosus* являются уникальным сырьем для получения биологически активных веществ [1]. Одной из наиболее значимых групп соединений, определяющих фармакологическое значение бурых водорослей, являются полифенолы, а именно флоротаннины [2], проявляющие антиоксидантные, антибактериальные, противоопухолевые и другие свойства [3]. Однако связь между молекулярной массой (ММ) и антиоксидантной активностью (АОА) флоротаннинов до сих пор плохо изучена [2]. Исходя из этого, целью данной работы является выявление взаимосвязи АОА с полимолекулярными свойствами полифенолов арктических бурых водорослей вида *F. vesiculosus*, а так же оценка эффективности применения флоротаннинов как биологически активных веществ.

## **Экспериментальная часть**

Объект исследования: водоросли *F. vesiculosus*, отобранные в ходе экспедиций «Плавучий университет» в 2017 году в акватории острова Большой Соловецкий Белого моря.

Полифенолы выделяли по схеме, разработанной авторами. Перемолотые водоросли обезжиривали хлороформом и экстрагировали водой при 60 °С. Экстракт фуговали, концентрировали, обессоливали ионитами. Для осаждения полисахаридов к водному экстракту добавляли этиловый спирт в соотношении раствор : этанол = 1:3. После фугования полисахаридов отделенный методом декантации водно-спиртовой экстракт охлаждали до температуры -15 °С в течении двух суток для осаждения маннита. Из раствора удаляли этанол на роторном испарителе и подкисляли соляной кислотой до рН 2. Извлечение полифенолов проводили методом жидкостной экстракции смесью этилацетата и бутанола (4:1). Органическая фракция представляет собой экстракт полифенолов, который концентрировали и лиофильно высушивали.

Лиофильно высушенную полифенольную фракцию подвергали гелефильтрации на сорбенте Sephadex LH-20. Для этого данную фракцию растворяли в системе растворителей этанол : вода (1:1,5), погружали в колонку с Sephadex LH-20 и проводили ступенчатое элюирование двадцати одним растворителем с получением подфракций.

Суммарное содержание полифенолов определяли колориметрическим методом с применением реактива Folin-Ciocalteu.

Определение АОА экстрактов проводили спектрофотометрическим методом, оценивая степень обесцвечивания раствораДФПГ.

Определение молекулярно-массового распределения проводили методом геле-проникающей хроматографии ВЭЖХ-системой Стайер (Россия). Градуировку системы проводили по полистиролу.

Для исследования компонентного состава использовался жидкостной хроматограф LC-30 «Nexera» (Shimadzu, Япония), оснащенный тройным квадрупольным масс-спектрометром LCMS-8030 (Shimadzu, Япония).

### **Обсуждение результатов**

Подфракции, начиная с LH-3, характеризуются содержанием флоротаннинов на уровне 93 – 99 % и обладают значимой АОА, наиболее высокие значения которой схожи с активностью аскорбиновой кислоты (641 – 940 мг аскорбиновой кислоты на 1 г экстракта) (табл. 1).

Для оценки взаимосвязи АОА флоротаннинов и их ММ была построена зависимость (рис. 1). Можно отметить, что для подфракций со средними ММ от 8 до 18 кДа, элюируемых системой растворителей этанол : вода, наблюдается повышенная АОА. Для подфракций со средними ММ от 18 до 49 кДа, полученных элюированием с ацетоном, АОА меньше и в

Таблица 1. Характеристика полимолекулярных свойств фракций.

Подфракция	Элюент	Выход ПФ <sup>1</sup> , %масс	Содержание ПФ, г ФГЭ/100г экстракта	Mw, кДа <sup>2</sup>	АОА, мг аск.к/г экстр.
LH-3	э/в (1:1)	4,1±0,3	94,3±2,1	8,7±0,9	641±30
LH-4	э/в (1,5:1)	3,5±0,4	98,2±1,7	10,1±1,0	693±37
LH-5	э/в (2:1)	2,3±0,2	96,0±2,7	10,4±1,0	728±32
LH-6	э/в (2,5:1)	2,4±0,3	96,8±2,0	7,8±0,8	789±41
LH-7	э/в (3:1)	1,8±0,3	94,2±1,5	12,6±1,3	736±28
LH-8	э/в (3,5:1)	1,5±0,2	99,0±0,9	9,3±0,9	829±45
LH-9	э/в (4:1)	1,1±0,1	98,9±1,0	11,4±1,1	940±51
LH-10	э/в (5:1)	0,9±0,2	97,4±2,5	18,2±1,8	862±39
LH-11	э/в (7:1)	0,5±0,1	95,8±2,1	18,0±1,8	827±23
LH-12	э	0,3±0,1	93,2±2,7	12,6±1,3	712±34
LH-13	э/а (7:1)	1,1±0,2	96,2±3,3	17,8±1,8	665±38
LH-14	э/а (5:1)	2,0±0,3	94,3±2,2	27,6±2,8	608±29
LH-15	э/а (4:1)	1,3±0,1	95,9±1,9	31,1±3,1	612±18
LH-16	э/а (3,5:1)	2,1±0,3	98,0±1,8	25,4±2,5	587±25
LH-17	э/а (3:1)	1,1±0,2	99,2±0,8	36,3±3,6	602±31
LH-18	э/а (2,5:1)	0,8±0,1	97,6±2,1	40,9±4,1	564±32
LH-19	э/а (2:1)	0,9±0,2	94,5±1,3	43,3±4,3	531±24
LH-20	э/а (1,5:1)	1,5±0,2	96,6±2,8	48,4±4,8	549±38
LH-21	э/а (1:1)	4,6±0,6	95,1±3,2	49,3±4,9	502±25

<sup>1</sup>% от содержания полифенолов в подфракции; <sup>2</sup>среднемассовая ММ подфракций; э – этанол; в – вода; а – ацетон.

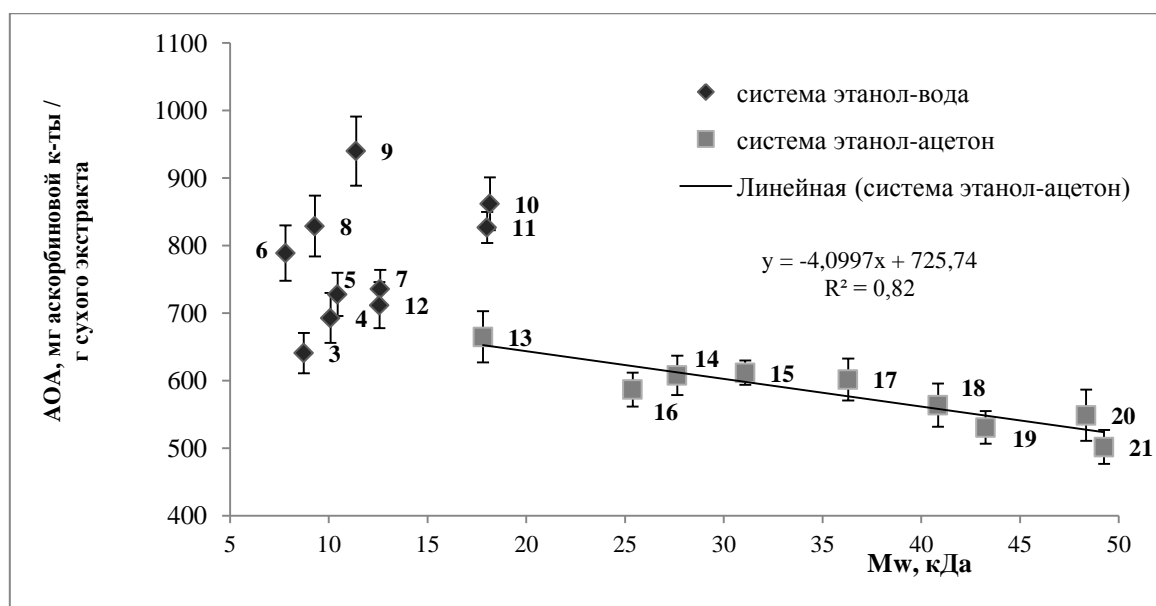


Рис. 1. Зависимость АОА от ММ флоротаннинов

данном диапазоне наблюдается тенденция к уменьшению АОА с ростом ММ, что, вероятно, связано с экранированием и уменьшением доступности активных центров.

Во фракциях LH-3...12 обнаружен ряд полифенольных соединений в диапазоне масс от тримеров до октамеров (рис. 2). Из представленных данных можно сделать вывод, что наибольший вклад в АОА полифенольной фракции вносят гексамеры, гептамеры, октамеры.

Информация о бактериостатических свойствах полифенольных фракций получена с использованием штаммов возбудителей, выделяемых при гнойных, воспалительных и септических процессах (табл. 2). Образцы №2-4 обладают наибольшей средней бактериостатической активностью и более активно подавляют рост грамположительных бактерий.

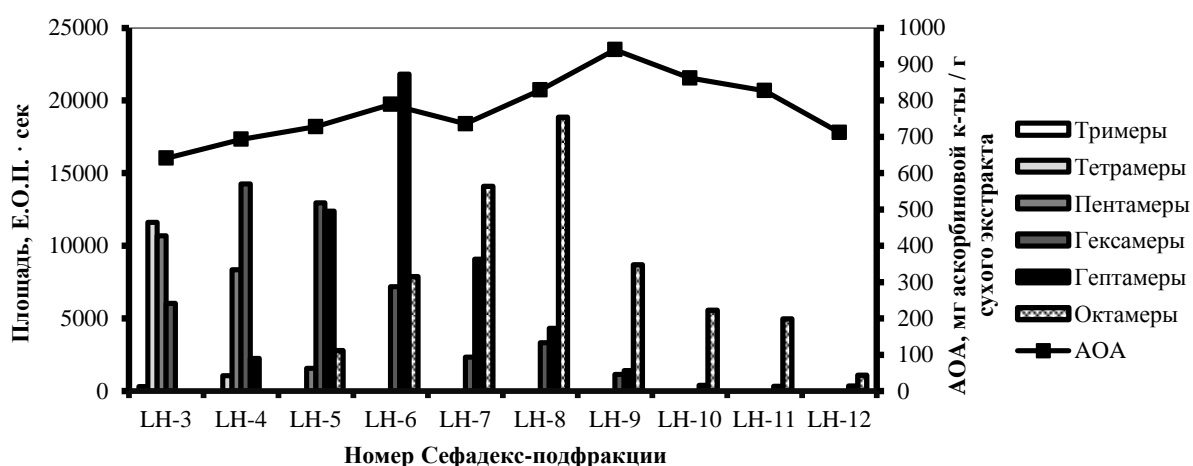


Рис. 2. Зависимость АОА от компонентного состава подфракций

Таблица 2. Бактериостатический эффект полифенольных подфракций (% от 20 испытуемых культур)

Бактерии	Испытуемые образцы, №						
	1	2	3	4	5	6	7
<i>Ps. aeruginosa</i>	5	25	65	55	5	20	5
<i>Kl. pneumoniae</i>	15	45	45	35	10	20	20
<i>St. aureus</i>	10	59	50	45	10	5	5
<i>Str. pneumoniae</i>	25	80	85	75	20	15	15
% средний	15,0±0,7	52,3±1,1	61,3±1,2	52,5±1,9	11,3±1,2	15,0±0,5	11,3±0,6
% сред. (грам+)	12,5±0,8	69,5±1,3	67,5±1,5	60,0±1,9	15,0±0,9	10,0±0,6	10,0±0,5
% сред. (грам-)	32,5±0,5	55,0±0,8	45,0±1,2	7,5±0,9	20,0±0,9	12,5±0,6	7,5±0,9
АОА	707±35	775±38	905±46	608±29	612±18	592±27	547±28

## **Заключение**

Установлена взаимосвязь АОА и ММ флоротаннинов. Наибольшая активность (641 – 940 мг аскорбиновой кислоты на 1 г экстракта) проявляется для фракций, характеризующихся ММ 8-18кДа, дальнейшее увеличение ММ приводит к тенденции снижения АОА образцов. Наиболее активные фракции обогащены низкомолекулярными полифенолами с шестью - восемью единицами флороглюцина. Показана высокая бактериостатическая активность полифенольных фракций (до 85%).

*Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.3273.2017/ПЧ с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ.*

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Боголицын К.Г и др. // Химия растительного сырья. 2012. **4**. 153-160.
2. Wang T. et al. // Agricultural and Food Chemistry. 2012. **60**. 5874–5883.
3. Li Y.-X. et al. // Process Biochemistry. 2011. **46**. 2219–2224.

## **ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ ПОЛИМЕРОВ В ЗАДАЧАХ РАЗРАБОТКИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКО-ХИМИИ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ**

*В.А. Дуров*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

The results on application of theoretical methods and models developed before in theoretical polymer chemistry to study molecular in interactions and supramolecular ordering including nanosize diapazone of ranges out side of nearest coordinations spheres and revealing molecular nature series of macroscopic properties of liquid mixtures.

Методы и модели статистической механики полимеров в молекулярной теории жидких растворов должны учитывать переход от

микроскопических свойств надмолекулярных супрамолекулярных агрегатов к макроскопическим физико-химическим свойствам жидких растворов. Итоги работы ученых МГУ по созданию фундаментальных основ супрамолекулярной химии жидких растворов представлены в [1, 2]. Были поставлены и решены задачи: 1) развитие методов описания микроскопических структурных свойств, электрооптических - дипольные моменты, тензор поляризуемости  $\alpha$ , его скалярные инварианты, анизотропии поляризуемости, необходимые для развития теории Рэлеевского рассеяния света (изотропного и анизотропного). При этом были рассмотрены агрегаты различной топологии: линейные, циклические, разветвленные, гребне- и звездообразные, древообразные; 2) разработка теории макроскопических свойств жидких растворов и их связей с концентрациями надмолекулярных агрегатов.

При решении задач 1 группы были использованы методы и подходы статистической теории полимерных молекул в поворотном-изомерном приближении, когда непрерывный потенциал вращения вокруг связей заменяется дискретным набором состояния Флори [3], теориями Волькенштейна [4], Бирштейн и Птицына [5]. Это позволило впервые применить методы одномерной модели Изинга, развитые в задачах теории фазовых переходов, в частности матричные методы суммирования развитые для нахождения статсуммы в рамках этой модели в рамках решеточных моделей [6]. Дальнейшее плодотворное развитие теории полимерных систем связано с новыми подходами, развиваемыми в научной школе А.Р. Хохлова (7). Охарактеризованы также связи решеточных теорий с проблемой неаррениусовского поведения кинетических свойств веществ в областях параметров, предшествующих стеклованию. При построении модели неидеального раствора надмолекулярных агрегатов были приняты во внимание отталкивающие дипольные и специфические межмолекулярные взаимодействия. Учет отталкивающих сил проведен в рамках решеточной модели Флори-Хаггинса. В итоге была построена квазихимическая модель неидеального ассоциированного раствора QCNAS и получены выражения для термодинамических констант равновесия  $K_t$ , позволяющие оценить концентрационные константы равновесия  $K_c$ , используемые для расчета концентраций надмолекулярных агрегатов. Установлены выражения, связывающие диэлектрические – диэлектрическая проницаемость, и оптические – показатель преломления и его флуктуационные характеристики, определяющие явления изотропного и анизотропного

Рэлеевского рассеяния света с концентрациями, оптической анизотропией и дипольными моментами. Получены новые данные о структуре жидких растворов включая нанодиапазон расстояний за пределами ближайших координационных сфер, выявлена роль супрамолекулярной организации в молекулярной природе комплекса макроскопических термодинамических диэлектрических и оптических свойств жидких растворов определяемых молекулярными характеристиками различной природы и тензорной размерности, данные о константах равновесия агрегации табулированы в (2,5).

Для надмолекулярных агрегатов охарактеризованы применения развитых моделей для анализа надмолекулярной организации в жидких растворах, получена новая информация об их структуре, включая диапазон межмолекулярных расстояний в нанодиапазоне межмолекулярных взаимодействий и молекулярной природе комплекса, их физико-химических свойств (термодинамических диэлектрических и оптических), определяемых характеристиками различной молекулярной природы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуров В.А., Шахпаронов М.И. Теория коллективных реакций в жидкостях. В кн.: Механизмы быстрых процессов в жидкостях (учебное пособие для университетов и вузов). – М.: Высш. шк., 1980. – С. 307-340.
2. Durov V.A. Modeling of supramolecular ordering in mixtures: Structure, dynamics and properties // J. Mol. Liquids. – 2003. – Vol. 103-104. – P. 41-82.
3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. – М.: Мир, 1971. – 440 с.
4. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. – 466 с.
5. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации молекул. – М.: Наука, 1964. – 391 с.
6. Хилл Т.Л. Статистическая механика: Принципы и избранные приложения. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. – 485 с.
7. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. – М.: Наука, 1989. – 344 с.



## НИТРОВАНИЕ ЛИГНИНА В СМЕСИ ВОДА-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

*М.Р. Ёкубжанов, В.А. Вешняков, Ю.Г. Хабаров  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

The results of Klason lignin treatment with mixtures of dimethyl sulfoxide and nitric acid of different composition are presented. Klason lignin is completely dissolved in such mixtures when heated. Nitration of lignin is accompanied by oxidation and depolymerization of its macromolecules. A part of the treatment products is water-soluble, and another one is precipitated by adding water. The yield of sediment increases with increasing content of dimethyl sulfoxide in the mixture. FTIR spectra of the isolated products have characteristic absorption bands of NO<sub>2</sub> and C=O groups that confirms the processes of nitration and oxidation of lignin.

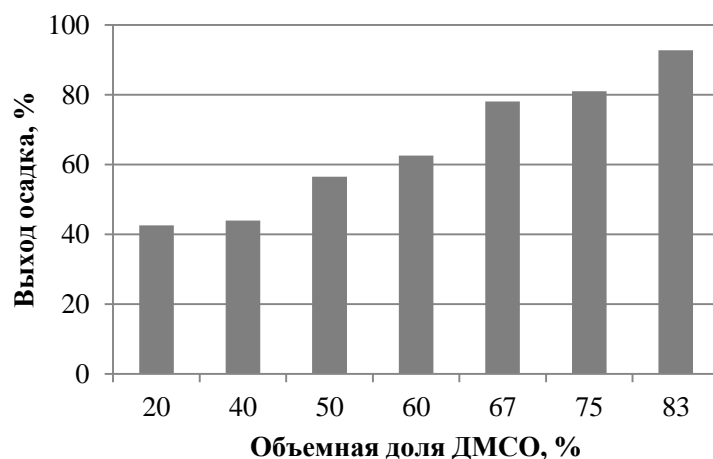
В последние годы активно проводятся исследования по использованию лигнина в качестве источника химикатов и материалов [1, 2]. Деполимеризация лигнина может быть проведена энзимами, пиролизом или термохимическими способами с использованием нагревания и различных реагентов. При нитровании лигнина азотной кислотой также происходит его деполимеризация, сопровождающаяся окислением [3].

В этой работе исследовано действие азотной кислоты на лигнин в смеси вода–диметилсульфоксид. Были использованы коммерческие реагенты: 65 % азотная кислота, 94 % серная кислота, гидроксид натрия и диметилсульфоксид (ДМСО). В качестве модели лигнина использовали лигнин Класона, выделенный из опилок ели [4].

Навеску воздушно-сухого лигнина Класона массой около 0,100 г в мерной пробирке на 25 мл обрабатывали 1 мл смеси ДМСО–азотная кислота различного состава, которые готовили смешением ДМСО с 65 % азотной кислотой. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником на кипящей водной бане в течение 10 мин. Затем разбавляли реакционную смесь дистиллированной водой до 25 мл и выделившийся осадок фильтровали через бумажный фильтр. Осадок с фильтра смывали в чашку Петри и сушили на воздухе.

При обработке смесями ДМСО–азотная кислота различного состава в течение 10 мин на кипящей водяной бане происходит полное растворение лигнина Класона (образующихся продуктов). Разбавление

реакционной смеси водой приводит к выделению части образующихся продуктов в осадок, остальные продукты оказываются водорастворимыми. Чем больше содержание ДМСО в смеси с азотной кислотой, тем меньше ее деполимеризирующее действие, меньше образуется водорастворимых продуктов, больше выделяется осадка – продукта нитрования (см. рисунок).



Выход осадка (продукта нитрования лигнина Класона) от объемной доли ДМСО в смеси с азотной кислотой

ИК-Фурье спектры этих осадков (в отличие от лигнина Класона) имеют новые полосы, связанные с валентными колебаниями С=О группы ( $1720\text{ см}^{-1}$ ) и валентными колебаниями  $\text{NO}_2$ -группы ( $1520$  и  $1345\text{ см}^{-1}$ ), что подтверждает одновременное нитрование и окисление лигнина.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Production of biofuels and chemicals from lignin [Text] / Editors Z. Fang, R.L. Smith, Jr. – Singapore: Springer, 2016. – XV, 435 p.
2. Xu, C. Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials [Text] / C. Xu, F. Ferdosian. – New York, NY, USA: Springer, 2017. – XII, 156 p.
3. Khabarov, Y.G. Studies of reaction products of hydrolytic lignin with nitric acid [Text] / Y.G. Khabarov, D.E. Lakhmanov, D.S. Kosyakov, N.V. Ul'yanovskii // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Vol. 65, N 1. – P. 237-244.
4. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст]: учебное пособие для вузов / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСАХАРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРИРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

*Д.В. Жильцов<sup>1</sup>, О.С. Бровко<sup>1</sup>, И.А. Паламарчук<sup>1</sup>, Т.А. Бойцова<sup>1</sup>,  
К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики  
РАН им. академика Н.П. Лаврова, г. Архангельск*

*<sup>2</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

The acid-base properties of the surface of polysaccharide complexes isolated from the *Cladonia* and *Peltigera* lichen thalli and *S. avermitilis* biomass were studied using the pH-metry method. Chitin from crab shell was used as a reference sample. Experimental data showed the presence on the surface of samples of acid and basic centers of adsorption, namely Bronsted acids and bases, which makes it possible to use them as polyfunctional materials (sorbents, enterosorbents), having polyampholytic nature.

Биополимеры, выделенные из природных источников, имеют ряд преимуществ перед синтетическими аналогами. При получении последних применяются химические соединения, в том числе металлокомплексов на основе хрома, никеля и других тяжелых металлов, которые не биоразлагаемы, имеют токсическое действие на окружающую среду. Биополимеры получают из растительного сырья с применением безопасных методов извлечения, которые не наносят вред окружающей среде. Они легко утилизируемы, полифункциональны, применяются в качестве материалов за счет строения и структуры. Так полисахаридные комплексы на основе хитина нашли свое применение в качестве сорбентов металлов и органических токсикантов, энтеросорбентов эндотоксинов.

Изучение кислотно-основных свойств поверхности полисахаридных комплексов, полученных из природных источников, отражает реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях. Поверхность адсорбентов бифункциональна, поскольку представляет собой совокупность центров Бренстеда и Льюиса, как основного, так и кислотного типа. В связи с этим, определение состава и содержания активных центров позволяет прогнозировать реакционную и сорбционную способность поверхности [1].

Цель данной работы – оценка природы кислотно-основных центров поверхности полисахаридных комплексов, полученных из различных природных источников.

Объектами исследования являлись полисахаридные комплексы (ПСК), выделенные из талломов эпигейных лишайников родов *Cladonia*, *Peltigera*, а также биомассы *S. avermitilis*.

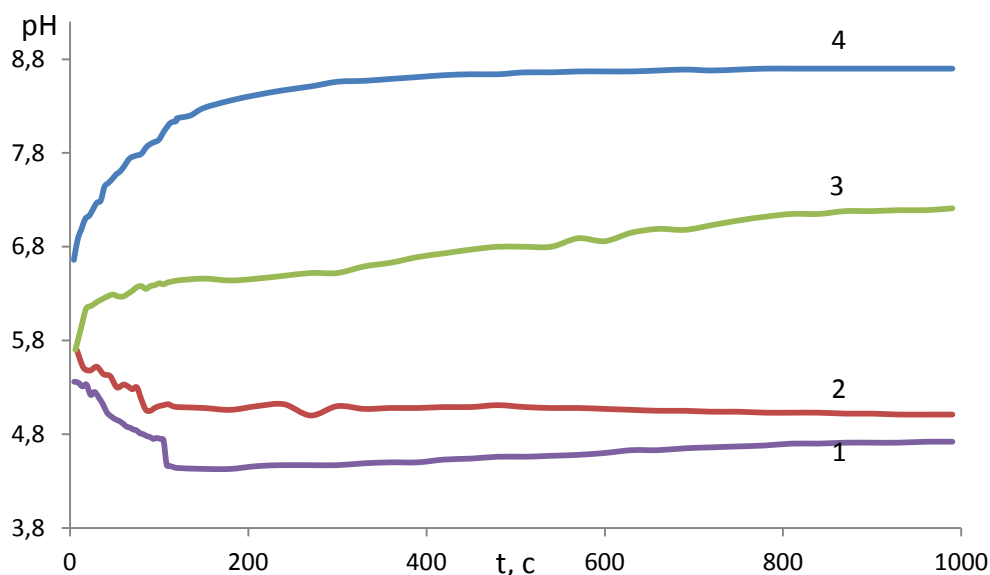
Для получения ПСК из исследуемых природных матриц, применяли методы кислотно-щелочного гидролиза, приведенные в работах [2,3]. Полученные ПСК отличались по составу, что определялось природой изучаемых объектов. Так из таллома лишайника рода *Cladonia* выделяется хитин-глюкановый комплекс (ХГК), из таллома лишайника рода *Peltigera* – хитин-глюкан-меланиновый комплекс (ХГМК) [4]. Клеточная стенка *S. avermitilis* состоит из структурного гетерополисахарида муреина, не содержащего глюкан. Получаемый ПСК построен из цепочки чередующихся остатков звеньев  $\beta$ -*N*-ацетилглюкозамина и  $\beta$ -*N*-ацетилмурамовой кислоты (простой эфир молочной кислоты и *N*-ацетилглюкозамина), соединенных  $\beta$ -(1→4)-гликозидными связями. В клеточной стенке карбоксильная группа молочной кислоты звеньев  $\beta$ -*N*-ацетилмурамовой кислоты связана амидной связью с пептидом, который соединяет отдельные цепи муреина в трехмерную сетчатую структуру – углевод-белковый комплекс, называемую пептидомуреином.

Химический состав и структура получаемых сорбентов могут значительно влиять на их адсорбционные свойства и механизмы связывания между двумя фазами за счет включений в основную цепочку ПСК компонентов, содержащих дополнительные центры адсорбции за счет увеличения функциональных групп.

Поэтому первостепенной задачей стояло определение кислотно-основных свойств и заряда поверхности сорбентов, определяемой адсорбцией красителей различного типа. ПСК, выделенный из таллома лишайника рода *Cladonia*, содержит в своем составе два типа функциональных групп: карбоксильные –COOH аминокислот и фенольные ОН-группы  $\beta$ -*N*-ацетилглюкозамина кислотного характера и ацетамидные группы -NHCOCH<sub>3</sub> хитина и аминные группы -NH<sub>2</sub> прочно-связанных белков основного характера. ХГМК из таллома лишайника рода *Peltigera* кроме выше перечисленных функциональных групп содержит дополнительные центры связывания молекул сорбата, а именно кислотные карбоксильные – COOH, фенольные ОН-группы и основной азот пятичленного гетероцикла в молекуле меланина [4]. Помимо описанных

выше функциональных групп муреин, выделяемый из биомассы *S. avermitilis*, содержит также в большом количестве основные группы -NH<sub>2</sub> пептида.

Кислотно-основные свойства поверхности ПСК изучены методом рН-метрии [1], позволяющим оценить интегральную кислотность. Измерение рН среды проводили на рН-метре 211 производства Hanna instruments. Для этого в потенциометрическую ячейку вводили 10 мл бидистиллированной (деионизованной) воды и после стабилизации потенциала комбинированного стеклянного электрода HI 1131В добавляли 0,1 г полученного образца. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны значения рН суспензии после 1, 5, 10, 15 секунд контакта образца с водой (см. рисунок), по величине которых судили о силе первичных кислотных или основных центров. В качестве образца сравнения был выбран хитин, состоящий преимущественно из мономерных звеньев  $\beta$ -*N*-ацетилглюкозамина.



Кинетические кривые изменения рН водных суспензий во времени для: 1 – хитина краба, 2 – ХГМК из таллома лишайника рода *Peltigera*, 3 – ХГК из таллома лишайника рода *Cladonia*, 4 – муреина из биомассы *S. avermitilis*

Определяющим фактором при изменении рН среды в первоначальный момент времени является процесс взаимодействия молекул воды с поверхностью выделенных комплексов и ее диссоциация по основному или кислотному характеру в зависимости от того, какой вид адсорбционных центров преобладает на поверхности.

Исходя из теории Бренстеда-Лоури, на поверхности ПСК обнаружены адсорбционные центры двух типов: кислоты и основания Бренстеда. Кислота Бренстеда – это вещество способное отдавать протон. Образование бренстедовских центров в первые секунды на поверхности комплекса характерны для хитина краба и ХГМК, выделенного из лишайника рода *Peltigera*. В структуру ХГМК включен пигмент меланин, который содержит большое количество групп кислотного характера. Они легко отдают протоны, что уменьшает рН среды. Небольшой вклад в уменьшении рН среды могут вносить аминокислоты белковых молекул, прочно связанных с полисахаридным комплексом. Необходимо отметить, что с некоторого участка кинетических кривых (1,2) увеличение рН наблюдается до установления адсорбционно-электрохимического равновесия [5].

Для 3 и 4 кинетических кривых наблюдается резкое увеличение рН в течение первых 30 секунд после погружения образца в деионизованную воду, что свидетельствует о наличии быстро гидратируемых основных центров Бренстеда. Основание Бренстеда это вещество, способное принять протон. Активным адсорбционным центром в ПСК является координационно ненасыщенный поверхностный атом азота, имеющий координационное число, равное трём. При взаимодействии с водой азот восстанавливает координационное число до четырех, присоединяя протон. Муреин содержит большое количество азота, благодаря чему образуются основные центры Бренстеда на его поверхности.

Кинетический метод рН-метрии позволяет оценить изменение средней кислотности поверхности, как проявление суммарного эффекта взаимодействия с водой двух совокупностей центров – кислот и оснований. Наиболее достоверную информацию о реальной ситуации на поверхности сорбента дает распределение активных центров в энергетическом интервале с шагом 0,5-1,0 единицы контролируемого параметра, что позволяет констатировать наличие или отсутствие определенных групп центров адсорбции.

Для этого необходимы исследования поверхности сорбентов с целью определения количества функциональных групп и их идентификации с использованием набора индикаторов Гаммета, которые в зависимости от значения рН среды меняют свою окраску, являющейся мерой кислотности (основности) поверхности.

*Работа выполнена в рамках ФНИ 2018-2020 г. «Физико-химические, генетические и морфологические основы адаптации растительных*

*объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» № гос.регистрации АААА-А18-118012390231-9 с использованием ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА РАН).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ПахнUTOва Е.А., СлиЖов Ю.Г. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1228-1232.
2. Жильцов Д.В., Боголицын К.Г., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А. Выделение и свойства хитинсодержащих комплексов из лишайников родов *Cladonia* и *Peltigera* // Материалы VII межд. конф. «Физикохимия растительных полимеров», 2017 г., Архангельск, с. 80-84.
3. Жильцов Д.В., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Чухчин Д.Г. Морфология и свойства хитин-глюкановых комплексов, выделенных из различных природных источников // Известия Уфимского научного центра Российской академии наук. 2018. № 3 (3). С. 9-13.
4. Жильцов Д.В., Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А. Сорбционные свойства хитин-содержащих комплексов, выделенных из талломов лишайников методом сверхкритической флюидной экстракции // Успехи современного естествознания. 2018. № 11-2. С. 210-215.
5. Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Минакова Т.С., Шерстобоева М.В. Исследование кислотно-основных и сорбционных свойств поверхности металлокерамических композитов // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 8. С. 1014-1019.

## ОСОБЕННОСТИ АДсорБЦИИ ВОДЫ НА ВОЛОКНАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*М.С. Иванова, Ю.Б. Грунин*

*Поволжский государственный технологический университет*

The model of the supramolecular organization of cellulose, which takes into account the presence of slit-like pores between its structural elements, is proposed. The mechanism of adsorption of water molecules on the hydrophilic surface of cellulose, which provides for the

spatial arrangement of its active centers and the nature of the formation of hydrogen bonds, is studied. The values of specific surface area of cellulose and volume per each adsorbed water molecule were calculated. The possibility of using Gibbs representations to describe the initial stage of the equilibrium hydration of cellulose was revealed.

Целью настоящей работы является изучение механизма адсорбционного процесса молекул воды на гидрофильной поверхности целлюлозы с помощью современных методов  $^1\text{H}$ -ЯМР-релаксации и спектроскопии.

Объектами исследования являлись образцы хлопковой целлюлозы (ГОСТ 595-79). Изотермы адсорбции паров воды на целлюлозных образцах были получены с применением метода изопиестических серий [1]. Измерения были выполнены на ЯМР-анализаторе «Спин Трэк» [2] с рабочей частотой 20 МГц.

На основе анализа современных моделей строения основных структурных элементов целлюлозы и собственных исследований [2,3] нами предложена схема микрофибриллы хлопковой целлюлозы со степенью кристалличности 0.7, учитывающая наличие щелевидных пор (см. рисунок) [4].

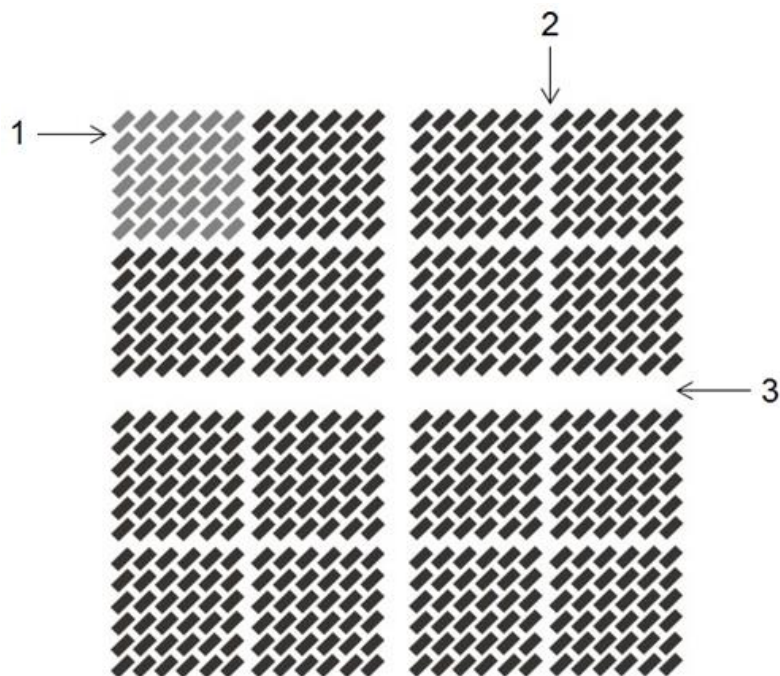


Схема поперечного разреза макрофибриллы, состоящей из агрегатов микрофибрилл, каждая из которых содержит по 4 элементарных фибриллы: 1 – элементарная фибрилла; 2 – микропора; 3 – мезопора.



Для отдельного мономерного звена характерны четыре внутримолекулярные водородные связи, две донорные и две акцепторные, и две межмолекулярных водородных связи, одна донорная и одна акцепторная [5].

Рассмотрим адсорбционный процесс водного адсорбтива на гидрофильной поверхности целлюлозы. Нами было показано [6], что молекулы водного адсорбтива обладают высокой проникающей и сорбционной способностями, которые усиливаются за счет электрического взаимодействия молекул воды с активными центрами адсорбции, в роли которых выступают поверхностные гидроксильные группы, чаще всего имеющие дипольную структуру.

Напряженность электрического поля отдельной поверхностной гидроксильной группы на расстоянии  $3 \text{ \AA}$  от ее центра составляет  $3 \cdot 10^9 \text{ В/м}$  [6]. Высокая неоднородность электрического поля в порах целлюлозы способствует втягиванию молекул воды в область своего максимального значения.

Расчет показывает, что по мере приближения молекулы воды к активному центру происходит резкое возрастание величины энергии их диполь-дипольного взаимодействия и на расстоянии  $2.5\text{-}3 \text{ \AA}$  она трансформируется в энергию водородной связи типа  $\text{-O-H...O}$ .

Приближающаяся к поверхности активных центров целлюлозы молекула воды может адсорбироваться двумя способами: либо своим кислородом на группе  $\text{-OH}$  при  $\text{C}_6$  одного глюкопиранозного кольца, либо своими двумя атомами водорода на  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  соседнего глюкопиранозного кольца той же поверхностной цепочки. Описанный процесс характерен для каждого целлобиозного остатка целлюлозной поверхностной цепочки ЭФ.

Представляет интерес оценка расположения адсорбированных молекул воды на поверхностных активных центрах (ПАЦ) целлюлозных цепочек. Расстояние между ближайшими ПАЦ целлюлозных цепочек в среднем составляет  $6.5 \text{ \AA}$ . Прямые, соединяющие соседние ПАЦ, образуют в плоскостях  $(1,1,0)$  и  $(-1,-1,0)$ , а также  $(1,-1,0)$  и  $(-1,1,0)$  ромб, в углах которого находятся адсорбированные молекулы воды.

Несложный расчет показывает, что площадь рассматриваемого ромба составляет  $39 \text{ \AA}^2$ . С учетом общей части эффективных сечений молекул воды, находящихся за пределами указанного ромба, суммарная площадь фигуры, составляет  $69 \text{ \AA}^2$ . В результате, площадь фигуры в пределах плоскостей  $(1,1,0)$  и  $(-1,-1,0)$ , приходящаяся на одну адсорбированную молекулу воды, равна  $17 \text{ \AA}^2$ , а объем –  $51 \text{ \AA}^3$ . Площадь,

занимаемая одной из четырех молекул воды в плоскостях (1,-1,0) и (-1,1,0), составляет  $16.25 \text{ \AA}^2$ , а объем –  $50 \text{ \AA}^3$ .

Известно, что при последующем увлажнении целлюлозы формируются адсорбционные слои, подвижность молекул которых выше [2,3,5]. При этом, в рамках теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) для каждого последующего адсорбционного слоя предыдущий является квазиадсорбентом. Применяя Лэнгмюровский подход к определению констант адсорбционного равновесия в указанных слоях, нами было установлено, что их значения близки к единице.

Рассматриваемый нами процесс адсорбции воды на целлюлозе находит свое подтверждение в адсорбционной теории Гиббса [7]. В нашем случае в качестве первого слоя Гиббса рассматривается активная поверхность целлюлозы, контактирующая с водой, второго – емкость монослоя, третьего – слой молекул адсорбата, граничащих с монослоем и объемной фазой воды. Монослой изменяет свою структуру под влиянием активных центров поверхностных молекулярных цепочек целлюлозы. В свою очередь молекулы монослоя оказывают поляризующее влияние на глюкопиранозные звенья поверхностных цепочек целлюлозы, приводя к оптимальной ориентации активных центров и тем самым создавая определенное сродство с поверхностью биополимера.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ЯМР-анализатор «Спин Трэк». URL: <http://www.nmr-design.com>.
2. Features of the structural organization and sorption properties of cellulose / Y.B. Grunin [et al.] // Polymer Science Series A. – 2015. – V.57. – Iss.1. – P.43-51.
3. Microstructure of cellulose: NMR relaxation study / Y.B. Grunin [et al.] // Polymer Science. Series A. – 2012. – V.54. – №3. – P.201-208.
4. Особенности диспергирования кристаллической целлюлозы при ее увлажнении / Ю.Б. Грунин [и др.] // Химические волокна. – 2017. – №5. – С. 31-36.
5. Supramolecular reorganizations in cellulose during hydration / Y.B. Grunin [et al.] // Biophysics. – 2015. – V.60. – №1. – P.43-52.
6. Features of the sorption of water vapor and nitrogen on cellulose / Y.B. Grunin [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V.87. – №1. – P.100-103.
7. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Пер. с англ. – 2-е изд. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.

# ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРНОГО ЗВЕНА ЛИГНИНА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

*Н.Л. Иванченко, А.Н. Шкаев*  
*Северный (Арктический) Федеральный университет*  
*имени М.В. Ломоносова*

The method of cyclic voltammetry studies influence of the solvent nature (mixed water – methanol solvent, mixed water – ethanol solvent) upon electrochemical properties of vanillin and guaiacol. The diffusion coefficients for vanillin, guaiacol in mixed water-alcohol solvents were calculated. 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. Shows the effect of changing the solvent on the half-wave potential in the whole range of the mixed solvent.

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.

Полученные данные свидетельствуют, что, с увеличением доли спирта возрастает потенциал полуволны окисления для данных соединений. Характер изменения потенциала полуволны окисления связан с влиянием растворителя на процессы окисления на электроде и с наличием величины диффузионного потенциала, возникающего на границе раздела фаз вода – смешанный растворитель.

Другой характеристикой сольватированных частиц в растворе могут быть коэффициенты диффузии, для определения которых использовалось уравнение предельного тока. Предельный ток определяли непосредственно из вольтамперной кривой для каждой скорости вращения электрода; число электронов в электрохимической реакции принимали равным двум по экспериментальным данным из вольтамперных кривых; кинематическую вязкость раствора принимали равной вязкости смешанного растворителя по литературным данным. Методика эксперимента изложена в [1-2].

В таблице приведены зависимости коэффициентов диффузии, полученные для гваякола и ванилина в различных водно-спиртовых средах. Для гваякола в обеих системах происходит прохождение данных зависимостей через минимум и дальнейшее возрастание с повышением доли спирта, а для ванилина также наблюдается прохождение через минимум, а затем снижение коэффициентов диффузии с повышением, доли спирта. Данный характер изменения зависимости коэффициентов диффузии от состава растворителя можно объяснить перестройкой сольватной оболочки, которая происходит при переходе от водных растворов к спиртовым растворам и возможностью внедрения образующихся в растворе ассоциатов в сольватную оболочку молекулы модельных соединений структурного звена лигнина.

Коэффициенты диффузии от состава среды

% об, спирта	Коэффициенты диффузии *10 <sup>10</sup> , м <sup>2</sup> /с			
	Гваякол в этаноле	Ванилин в этаноле	Гваякол в метаноле	Ванилин в метаноле
0	3,195	1,987	2,228	4,665
10	2,970	1,804	1,459	4,030
20	2,557	0,897	0,997	3,402
30	2,167	0,818	1,526	3,059
40	2,340	0,975	1,926	3,058
50	1,679	1,370	2,101	2,798
60	1,354	1,091	2,394	3,117
70	1,720	1,298	3,103	3,291
80	2,335	-	3,556	3,556
90	3,298	-	5,085	2,790

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. A.N. Shkaev, N.L. Ivanchenko, K.G. Bogolitsyn, N.V.Shkaeva Determination of the diffusion coefficient of lignin model compounds in the mixed water-ethanol solvent / 6 Italian meeting on lignocellulosi chemistry «Science & Technology of Biomasses: Advances and Challenges», Abstracts, Viterbo, September 5-8, 2011. – P.129-132 - ISBN 978-88-95688-65-7

# **БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ ДИОКСИД УГЛЕРОДА - СПИРТ ДЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

*А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002  
(Россия), e-mail: tskrebets@mail.ru*

Limits (temperature and pressure) of a homogeneous or heterogeneous state of a binary mixture carbon dioxide - alcohol (ethanol, isopropanol, butanol) are defined. Optimal conditions of supercritical fluid extraction (SCFE) of chlorophyll and carotenoids from vegetable raw materials by carbon dioxide modified by ethanol are found.

## **Введение**

Бинарные системы сверхкритический диоксид углерода – органический растворитель при температурах и давлениях выше критических имеют существенные преимущества при использовании их в качестве реакционной среды, экстрагентов, элюентов в хроматографии по сравнению с органическими растворителями. Возможность регулирования сольватирующей и растворяющей способности этих систем позволяет использовать их для экстракции различных по своей природе компонентов из растительных материалов и получать продукты, не загрязненные экстрагентом. Особое значение приобретают данные о фазовом состоянии подобных системах для максимального извлечения конкретных компонентов, поскольку такой способ экстракции (сверхкритическая флюидная экстракция) находит все большее применение при получении первичных продуктов для фармацевтики, косметологии, пищевой промышленности. Сверхкритическое состояние вещества находит все большее применение в химии и химической технологии, поэтому в научной литературе появляются публикации, посвященные теоретическим исследованиям свойств веществ и их комбинаций, в том числе, и диоксида углерода с добавками соразвителя. Низкомолекулярные спирты, являясь основными соединениями, используемыми в процессах разделения, применяются для контроля полярности сверхкритического растворителя в процессах экстракции.

Система диоксид углерода – этанол применяется наиболее широко и, соответственно, более изучена [1,2] Как правило, экспериментальные данные получены статическим аналитическим методом. Однако при этом

состав бинарной системы ограничен областью относительно малых долей этанола. Фазовое состояние системы диоксид углерода – пропанол-2 изучено в диапазоне температур 20-40 °С и давлений 0,86-8,6 МПа, но также в области высоких мольных долей диоксида углерода. Экспериментальные данные получены в статическом режиме путем визуального наблюдения фазового перехода [3].

Целью данной работы является определение условий гомогенизации системы диоксид углерода - спирт при температурах и давлениях выше критических и установление взаимосвязи между состоянием системы и ее экстрагирующей способностью.

### **Объект и методы исследования**

Фазовое состояние системы диоксид углерода - спирт (этанол, изо-пропанол, бутанол) исследовали с помощью лабораторного монитора фаз SPM 20-2P (Waters, США) с двухканальным оптоволоконным денситометром (ЗАО ШАГ, Россия), предназначенного для изучения фазового поведения и растворимости веществ при высоких давлениях (до 40 МПа) и температурах (до 150 °С). Определяемые визуальным методом значения давления, при которых смеси становятся гомогенными при заданной температуре системы, практически совпадают со значениями давлений гомогенизации смесей, определенными с помощью денситометра.

Мольную долю спирта в системе варьировали от 0,2 до 0,7. Спирты квалификации "хч" абсолютизированы по стандартным методикам. Опыты проводили при температурах от 40 до 100 °С с шагом 10 градусов.

Сверхкритическая флюидная экстракция растительного сырья выполнена с использованием установки MV-10ASFЕ (Waters, США). Для экстракции использовали древесную зелень (листву березы, еловую хвою) и зелень багульника болотного.

### **Результаты и обсуждение**

Анализ зависимостей давления гомогенизации смеси диоксид углерода – спирт от состава системы при различных температурах показал, что при температуре 40 °С (немного выше критического значения для диоксида углерода) давление, при котором бинарная система становится гомогенной, практически не зависит от состава системы и от природы спирта. При повышении температуры кривая, разделяющая область гетеро- и гомогенного состояния системы становится выпуклой, достигая максимума при мольной доле изо-пропанола 0,4-0,5, этанола 0,35-0,45, бутанола 0,3-0,4 для температур от 40 до 100 °С. Установлено, что максимальное давление гомогенизации при 100 °С составило для этанола

216 атм, для изопропанола 216 атм, для бутанола 125 атм. Выше этих значений система диоксид углерода – спирт гомогенна при любых соотношениях компонентов в изученном диапазоне температур.

Поскольку при извлечении хлорофилла и каротиноидов из растительного сырья следует ограничиваться температурой 80 °С во избежание разложения извлекаемых компонентов, то давление при проведении экстракции должно быть не меньше, чем 145 атм для этанола, 180 атм для изо-пропанола, 199 атм для бутанола при использовании их в качестве соразтворителя.

Эксперименты по экстракции хлорофилла и каротиноидов из растительного сырья были выполнены при использовании этанола в качестве соразтворителя при температурах не выше 80 °С и давлении от 200 до 300 атм. Таким образом, процесс осуществляли в заведомо гомогенной среде. Использование этилового спирта позволяет отказаться от удаления жидкого растворителя из готового продукта ввиду малой физиологической опасности этанола.

При экстракции пигментов из зелени березы добавка уже 5%об этилового спирта увеличивает выход хлорофиллов практически в два раза, а 10% в три раза. Это объясняется более высокой растворимостью хлорофиллов в сверхкритическом диоксиде углерода, модифицированном спиртами, в том числе, этиловым. Практически стопроцентное извлечение пигментов из листвы берёзы возможно при проведении сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода, модифицированным 15%об этилового спирта.

Степень извлечения хлорофилла из еловой хвои увеличилась на 80% при использовании модификатора (этанола) в условиях, когда бинарная система CO<sub>2</sub> – этанол является гомогенной (80°С, 200 атм).

Количество этанола, используемого в качестве соразтворителя, составляет 5 объемн.% и является необходимым и достаточным для эффективной экстракции пигментов сверхкритическим CO<sub>2</sub> из зелени багульника.

### **Выводы**

1. Установлены области (температура, давление) гомогенного и гетерогенного состояния системы диоксид углерода – спирт (этанол, изопропанол, бутанол) выше критической точки диоксида углерода.

2. Рекомендованы параметры проведения сверхкритической флюидной экстракции пигментов из растительного сырья (листвы березы, хвои ели, зелени багульника) с применением этанола в качестве соразтворителя с учетом данных о состоянии бинарной системы диоксид углерода – спирт.

3. Показана возможность 80-100%-ного извлечения хлорофиллов и каротиноидов из вышеназванного растительного сырья методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием в качестве растворителя диоксида углерода, модифицированного этиловым спиртом.

*Экспериментальная часть работы выполнена на оборудовании ЦКП НО «Арктика» САФУ. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-06002-МК-2018*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C.Secuianu, V.Feroiou, D.Geana Phase behavior for carbon dioxide+ethanol system: experimental measurements and modeling with a cubic equation of state// Journal of Supercritical Fluids, 47 (2008), 109-116;
2. S.Sima, V.Feroiou, D.Geana New high pressure-liquid equilibrium and density predictions for the carbon dioxide+ethanol system// Journal of Chemical and Engineering Data, 56 (2011), 5052-5059
3. C.Secuianu, V.Feroiou, D.Geana High-pressure vapor-liquid equilibrium in the system carbon dioxide and 2-propanol at temperatures 293.25 K to 323.15 K// Journal of Chemical and Engineering Data, 48 (2003), 1384-1386

#### **ВЫДЕЛЕНИЕ ПИГМЕНТНОГО КОМПЛЕКСА ИЗ ЛИСТВЫ БЕРЁЗЫ ПОВИСЛОЙ (BETULA PENDULA) МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

*А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, А.С. Почтовалова  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002  
(Россия), e-mail: Ivahnov-tema@yandex.ru*

Optimal conditions of supercritical fluid extraction (SCFE) of chlorophyll and carotenoids from vegetable raw materials by carbon dioxide are found. Comparison of the offered method with extraction in a Soxhlet apparatus is carried out. It is shown that supercritical fluid extraction by carbon dioxide is an effective and express way of chlorophyll and carotenoids selection.



## **Введение**

Возобновляемое растительное сырьё - листва берёзы является перспективным источником малоизменённых пигментов. В настоящее время данное сырьё применения не находит. Известно, что экстракты, полученные методом ускоренной субкритической экстракции жидкими растворителями из листвы берёзы, обладают высокой антиоксидантной способностью, обусловленной содержанием в них хлорофиллов, каротиноидов, фенольных соединений и аминокислот.

Реальной альтернативой существующим экстракционным технологиям может служить сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода.

Сверхкритическая флюидная экстракция давно известна как метод выделения БАВ, и в настоящее время применяется, главным образом, при промышленном выделении пищевых эфирных масел и кофеина для нужд фармацевтической промышленности. Малая устойчивость таких пигментов как хлорофиллы и каротиноиды, особенно при высоких температурах, обуславливает высокую перспективность применения СКФЭ для их извлечения из растительного сырья.

Целью данной работы является изучение возможности выделения хлорофиллов и каротиноидов из листвы берёзы с использованием в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода.

## **Объект и методы исследования**

Образец листвы берёзы повислой (*Betula pendula*) отобран в 2018 году в Холмогорском районе Архангельской области. Образец высушен на воздухе без воздействия прямых солнечных лучей. Влажность образца составила 6%, фракция 0,5–0,1 мм составила 80%. Сверхкритическая флюидная экстракция выполнена с использованием установки MV-10ASFE (Waters, США).

Получаемый в ходе эксперимента экстракт разбавляли этанолом и спектрофотометрически определяли валовое содержание в нём хлорофиллов и каротиноидов. Определение содержания хлорофиллов и каротиноидов в исходном сырье проведено исчерпывающей экстракцией этанолом в аппарате Сокслета в течение 12 часов в отсутствии воздействия света. Исходное сырьё содержало 4,2 г/кг хлорофиллов и 0,2 г/кг каротиноидов, что совпадает с литературными данными.

## Результаты и обсуждение

Результаты проведения процесса экстракции представлены на рис. 1, 2.

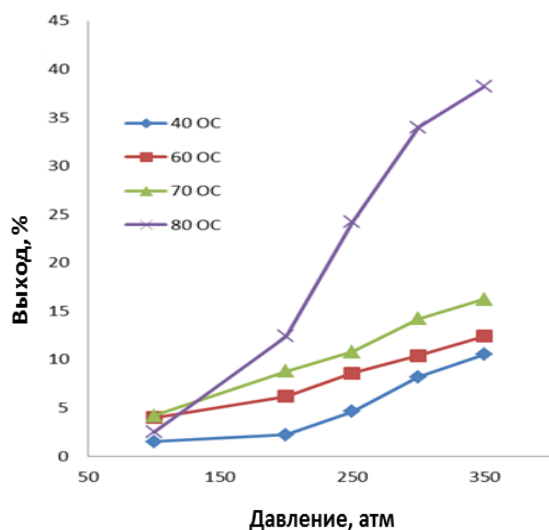


Рис. 1. Зависимость выхода хлорофиллов от давления при различных температурах экстракции

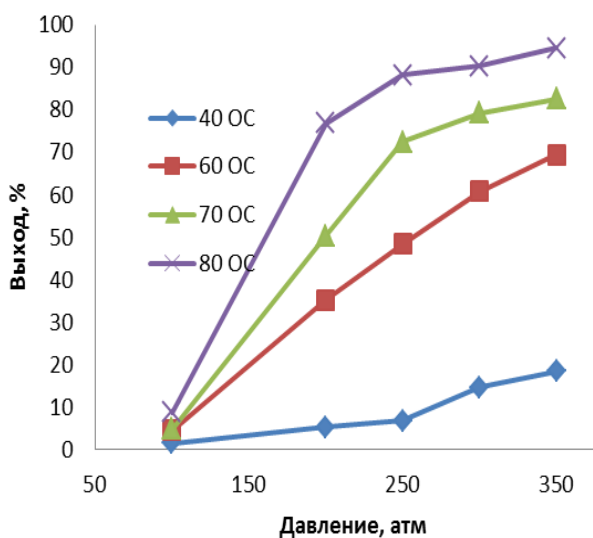


Рис. 2. Зависимость выхода каротиноидов от давления при различных температурах экстракции

Результаты проведения процесса экстракции при температуре ниже 60 °C показали низкую экстракционную способность сверхкритического диоксида углерода по отношению к каротиноидам. Максимальный их выход составил 18,4% при давлении 350 атм. Степень извлечения каротиноидов при температуре 60 °C превышает таковую при температуре 40 °C в 2,5 – 3,5 раза в интервале давления 300-350 атм. Для выхода хлорофиллов такой тенденции не наблюдается, и выходы продукта при 40 °C оказываются близкими к таковым при 60 °C. Данные закономерности объясняются различным изменением растворимости каротиноидов и хлорофиллов в интервале температур 30 – 60 °C.

Высокие показатели извлечения пигментов (особенно хлорофиллов) могут быть объяснены высокой влажностью сырья (6%). Остаточная влага, вероятно, поддерживает клетки в несколько набухшем состоянии, что способствует повышенной диффузии.

С целью увеличения степени извлечения хлорофиллов, была проведена экстракция при 80 °C и давлении 300 атм с добавкой к сверхкритическому диоксиду углерода 5, 10, 15 и 20% об этилового спирта от общего потока растворителя. Использование в качестве соразтворителя (модификатора) этилового спирта позволяет отказаться от удаления жидкого растворителя из готового продукта ввиду малой физиологической опасности этанола. Применение в качестве модификатора углеводов

(гексан) хотя и должно способствовать увеличению выхода каротиноидов и отчасти хлорофиллов, однако приведёт к загрязнению продукта. Результаты проведения процесса экстракции модифицированным диоксидом углерода представлены на рис. 3.

Из представленных данных следует, что добавка уже 5%об этилового спирта увеличивает выход хлорофиллов практически в два раза, а 10% в три раза. Это объясняется более высокой растворимостью хлорофиллов в сверхкритическом диоксиде углерода, модифицированном спиртами, в том числе, этиловым.

Таким образом, практически стопроцентное извлечение каротиноидов и хлорофиллов из листвы берёзы повислой возможно при проведении сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода, модифицированным 15%об этилового спирта, при давлении 300 атм, температуре 80 °С, расходе диоксида углерода не менее 85 г/г сырья и скорости потока экстрагента 5 мл /мин.

Снижение расхода этилового спирта возможно путём увеличения продолжительности экстракции, что и было нами опробовано в вышеуказанных условиях, но при снижении расхода этилового спирта до 5%. Параллельно проведены экстракции различной продолжительности в отсутствии спирта. Выход каротиноидов уже при 20-минутной продолжительности экстракции составлял 100%, как показано на рис. 4.

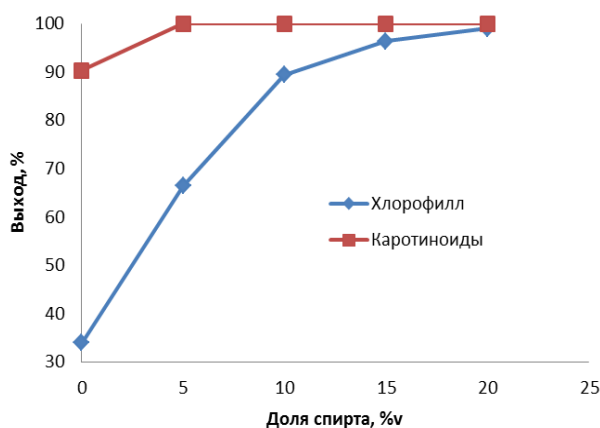


Рис. 3. Зависимость выхода хлорофиллов и каротиноидов от состава экстрагента

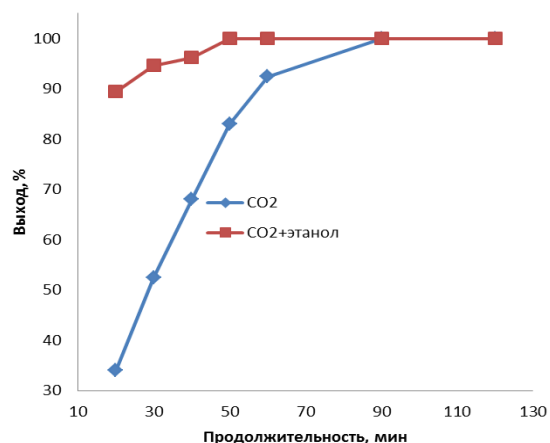


Рис. 4. Зависимость выхода хлорофиллов от продолжительности экстракции

Полученные данные показывают, что практически полное извлечение хлорофиллов и каротиноидов в указанных условиях достигается за 90 минут. СКФЭ в данных условиях является более экспрессным методом по сравнению с экстракцией по методу Сокслета.

## **Выводы**

1. Показана возможность полного извлечения хлорофиллов и каротиноидов из листвы *Betula pendula* методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием в качестве растворителя чистого диоксида углерода в сверхкритическом состоянии или модифицированного 5%об этилового спирта.

2. Полное извлечение хлорофиллов и каротиноидов достигается при экстракции диоксидом углерода под давлением 300 атм, при температуре 80 °С и расходе CO<sub>2</sub> 11,2 г/г сырья.

3. Введение 5%об к сверхкритическому диоксиду углерода этилового спирта позволяет снизить расход углекислоты до 6 г/г сырья при прочих равных условиях.

*Экспериментальная часть работы выполнена на оборудовании ЦКП НО «Арктика» САФУ. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-06002-мк-2018*

## **ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В ОТНОШЕНИИ МИКОТОКСИНА ЗЕАРАЛЕНОНА ДЕГИДРОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ И КОНИФЕРИЛОВОГО СПИРТА**

*А.П. Карманов<sup>1</sup>, Л.С. Кочева<sup>2</sup>, З.А. Канарская<sup>3</sup>, А.В. Канарский<sup>3</sup>,  
Э.И. Семенов<sup>4</sup>, Н.И. Богданович<sup>5</sup>, О.Ю. Деркачева<sup>6</sup>*

<sup>1</sup>*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия*

<sup>2</sup>*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия*

<sup>3</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия*

<sup>4</sup>*ФГБУ «ФЦТРБ-ВНИВИ», г. Казань, Россия*

<sup>5</sup>*Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия*

<sup>6</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия*

Study of the adsorptivity of the polymers, synthesized by the method of fermentative dehydropolymerization of ferulovoy acid and coniferyl alcohol, with respect to mycotoxin of

zearalenone is carried out. The characteristics of specific surface area and capillary-porous structure are established. The calculations of the correlation relationships between the adsorptivity, the parameters of superficially-porous structure and chemical structure of different samples indicate the key role of the mechanisms of chemical adsorption, whereas the contribution of physical phenomena is not essential.

Зеараленон (F-2 токсин) – природное соединение, продуцируемое микроскопическими грибами рода *Fusarium*. Зеараленон представляет собой лактон резорциловой кислоты (6-(10-гидрокси-6-оксо-транс-1-ундецил)-р-резорциловой кислоты лактон) (рис. 1). F-2 токсин проявляет анаболическое, тератогенное, мутагенное, канцерогенное и эстрогенное действие, вследствие чего представляет серьезную опасность для животных и человека.

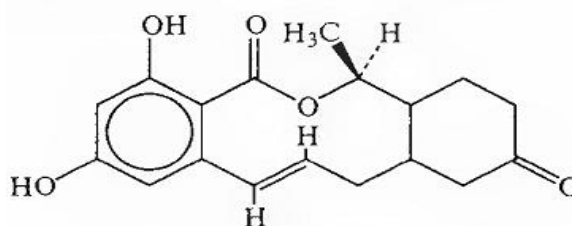


Рис. 1. Структурная формула зеараленона (F-2 токсина)

В настоящее время активно ведется поиск новых природных соединений, на основе которых возможен ферментативный синтез биоразлагаемых полимеров для использования в сельском хозяйстве, медицине, фармакологии и косметологии. Одним из перспективных соединений следует считать обладающую широким спектром полезных свойств (2E)-3-(4-гидрокси-3-метокси)-2-фенилпропеную (феруловую) кислоту (ФК). Полимеры на основе ФК в топе перспективных соединений для создания новых биомедицинских препаратов полифункционального назначения (антиоксидантов, онко- и геропротекторов, энтеросорбентов).

Цель работы состояла в характеристике биосинтетических ароматических полимеров на основе феруловой кислоты (ПФК) и кониферилового спирта (ПКС), и оценке их сорбционной способности в отношении микотоксина зеараленона.

Синтез образцов ПФК проводили методом ферментативной полимеризации в системе пероксидаза–пероксид водорода–феруловая кислота при одинаковых условиях, но при различных расходах ферментативного комплекса. ПКС получали аналогичным способом, но с использованием кониферилового спирта.

Количественный анализ полимеров на содержание элементов (С, Н, О) проводили методом газовой хроматографии (Анализатор элементный EA 1110 (CHNS-O), Италия, SE Instruments). ИК-спектры записаны на

ИК-Фурье спектрометре IFS-25 (Bruker). ЯМР-<sup>13</sup>C-спектры регистрировали в импульсном режиме (спектрометр Bruker AM-300) с рабочей частотой 75.5 МГц. Растворитель ДМСО-d<sub>6</sub>. Количественные расчеты по спектрам ЯМР-<sup>13</sup>C проводили при помощи программы «NUTS». Содержание метоксильных, гидроксильных и карбоксильных групп определяли по стандартным методикам, принятым в химии лигнина.

Для количественного анализа микотоксина зеараленона использовали метод иммуноферментного анализа с применением специального набора Ridascreen FAST Zeaalenon (производство «R-Biopharm»). Адсорбцию зеараленона и определение величин показателя адсорбции Q, среднего значения показателя десорбции D и количество прочно (необратимо) сорбированного микотоксина Q<sub>F</sub> проводили по описанным ранее методикам.

Для определения удельной площади поверхности и исследования пористой структуры образцов методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) использовали автоматизированную систему ASAP 2020MP (Micromeritics, США). Инструментальная погрешность измерений составляла 0.12-0.15 %.

В табл. 1 представлены экспериментальные характеристики биосинтетических полимеров ПФК и ПКС, полученных при различных расходах ферментативного комплекса.

Таблица 1. Химико-спектральная характеристика и адсорбционные свойства полимеров в отношении зеараленона

Образец	Q, %	D, %	Q <sub>F</sub> , %	C*, %	H*, %	I <sub>CH</sub> **	I <sub>OH</sub>	I <sub>3215</sub>	I <sub>3450</sub>	I <sub>1767</sub>	N <sub>COOH(R)</sub> **
ПФК-1	59.8	55.7	26.5	60.0±1.6	5.8±0.5	15.0	193	0.100	0.276	0.324	0.58
ПФК-2	60.9	50.6	30.1	59.9±1.5	5.8±0.6	14.5	173	0.091	0.24	0.330	0.57
ПФК-3	49.9	60.3	19.8	59.5±1.7	5.7±0.7	15.1	158	0.082	0.219	0.278	0.53
ПФК-4	70.2	71.1	20.3	60.1±1.5	5.5±0.5	13.8	128	0.064	0.182	0.354	0.66
ПФК-5	80.0	75.0	21.9	60.5±1.4	4.9±0.6	15.5	203	0.108	0.285	0.406	0.73
ПКС	95.0	48.0	49.4	63,9±1.5	6,5±0.6	19.4	226	0.143	0.310	0.010	0

\*границы интервала абсолютной ошибки X (P=0.95);

\*\*количество COOH(R)-групп по данным ЯМР-<sup>13</sup>C.

Анализ экспериментальных результатов свидетельствуют о тесной корреляции между количеством COOH-групп и адсорбционной способностью исследуемых образцов ПФК в отношении зеараленона (рис. 2, 3), причем данные ИК- и ЯМР-спектроскопии хорошо согласуются.

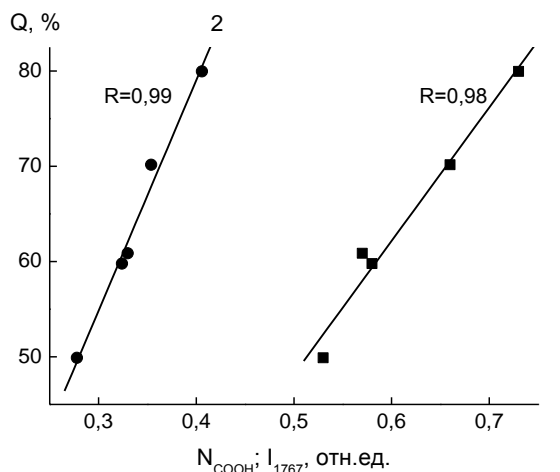


Рис. 2. Зависимость адсорбционной способности  $Q$  от количества карбоксильных групп  $N_{COOH}$  (1) и интенсивности полосы поглощения ИК-спектров при  $I_{1767}$  (2).

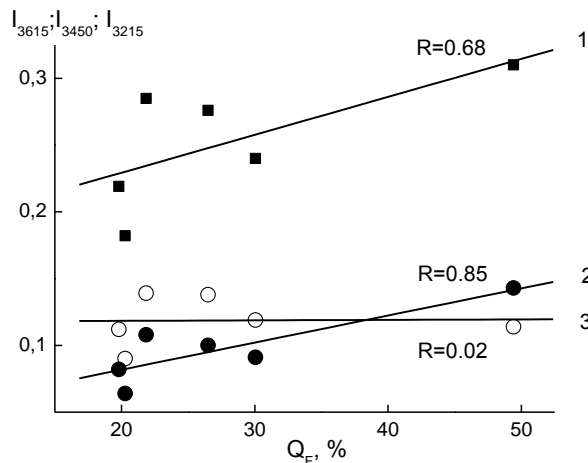


Рис. 3. Взаимосвязь между адсорбционной способностью  $Q_F$  и интенсивностью полос поглощения ИК-спектров при  $I_{3450}$  (1),  $I_{3215}$  (2) и  $I_{3615}$  (3).

Для характеристики поверхностных свойств и капиллярно-пористой структуры адсорбентов использованы показатели удельная площадь поверхности (УПП), размеры и объем пор (табл. 2).

Таблица 2. Характеристика поверхностных свойств образцов полимеров

Образец	УПП-БЭТ <sup>1</sup> , м <sup>2</sup> /Г	УПП-ММ <sup>2</sup> , м <sup>2</sup> /Г	УПП-МЗ <sup>3</sup> , м <sup>2</sup> /Г	УПП-М <sup>4</sup> , м <sup>2</sup> /Г	$V_{\Sigma}$ -БЭТ <sup>5</sup> , см <sup>3</sup> /Г
ПФК-1	7	6.52	4.94	0	0.0016
ПФК-2	90	81.60	61.90	9	0.4000
ПФК-3	28	23.30	38.60	4	0.0722
ПФК-4	35	31.40	22.20	4	0.2290
ПФК-5	5	2.49	2.05	2	0.0029
ПКС	12	9.93	6.52	2	0.0368

Примечание: <sup>1</sup>УПП по Брунауэру-Эммету-Теллеру, <sup>2</sup>УПП мезо- и макропор, <sup>3</sup>УПП мезопор, <sup>4</sup>УПП микропор. <sup>5</sup> суммарный объем пор по Брунауэру-Эммету-Теллеру.

Анализ корреляционных зависимостей показывает, что величина УПП исследуемых полимеров не оказывает положительного влияния на адсорбцию зеараленона. Явления десорбции характеризуются иными закономерностями – показатель десорбции тем выше, чем больше общая площадь поверхности адсорбента и площадь макро- и мезопор.

Таким образом, проведено исследование адсорбционной способности по отношению к зеараленону (F-2 микотоксину) ряда

препаратов полиферуловых кислот, а также поликониферилового спирта. Установлено, что все образцы обладают различными показателями обратимой и необратимой (прочной) адсорбции с микотоксином, что предопределяется химическими показателями структуры образцов ПФК, в первую очередь, количеством кислых функциональных групп типа СООН и ОН, а также величиной удельной поверхности и особенностями пористой структуры полимеров. Установление корреляционных соотношений между адсорбционной способностью и параметрами поверхностно-пористой структуры и химического строения различных образцов полимеров приводит к заключению о том, что ключевую роль для осуществления прочной адсорбции микотоксина зеараленона играют механизмы хемосорбции, тогда как вклад физических явлений не является существенным. Принимая во внимание химическую структуру микотоксина F-2, есть основания полагать, что сорбция его в водных средах происходит за счет взаимодействия активных функциональных групп адсорбата и адсорбента с образованием водородных связей. Наиболее высоким показателем прочной адсорбции зеараленона характеризуется препарат ПКС, синтезированный в системе пероксидаза–пероксид водорода–конифериловый спирт.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программ УрО РАН (проект 18-5-5-4).*

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ЛЕСНОЙ СЕЛЕКЦИИ**

*С.В. Коптев, М.В. Богданов, М.В. Тартаковская  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

Rot in spruce forests of the European North are one of the most important factors limiting the production of high quality assortments. The study of the stability of spruce stands against various external influences and, in particular, wood-destroying fungi is one of the most important tasks of forestry and forest tree breeding. Researchers noted among the factors of stability of individual trees to rot, also the chemical composition of the resin and, in



particular, the ratio of different monoterpenes. The main role of monoterpenes is ensuring the survival of plants under adverse environmental influences, pathogenic fungi, insects and microorganisms.

Гнили в ельниках Европейского Севера являются одним из важнейших факторов, ограничивающих получение высококачественных сортиментов. Изучение вопросов устойчивости еловых древостоев против различных внешних воздействий и, в частности, дереворазрушающих грибов является одним из важнейших задач лесоводства. Это необходимо для селекции, выявления ценных свойств внутривидовых экотипов, популяций и форм, устойчивых к некоторым внешним природным воздействиям, разработки методов их диагностики, установления закономерностей изменчивости деревьев по ряду признаков. Одним из важных направлений селекции является формирование насаждений ели, устойчивых к воздействию дереворазрушающих грибов.

Для учета изменений состояния деревьев, выбора лучших экземпляров для ведения селекционной работы используются морфологические признаки (размерные характеристики древесных стволов, кроны, отклонения некоторых таксационных параметров от нормы (например – повышенный сбег в нижней части ствола) [1], и биоиндикаторы (охвоенность, размеры и масса хвоинок, отклонения от норм содержания метаболитов в ассимиляционном аппарате [2, 3]. Часто в качестве биоиндикаторов используют аминокислоты, белки, углеводы. Однако основным ограничением их применения является сложная и быстрая изменчивость во времени. Более надежным считается применение для селекционной работы вторичных метаболитов, как конечных продуктов биосинтеза и, соответственно, более устойчивых во времени. Для хвойных древесных пород наиболее пригодны основные компоненты эфирных масел – терпены [4]. Среди факторов устойчивости отдельных деревьев к гнилям исследователями отмечается, в том числе, химический состав живицы и, в особенности, соотношение содержания в ней монотерпенов. Главная роль монотерпенов - обеспечение выживания растений при неблагоприятных воздействиях окружающей среды, патогенных грибов, насекомых, микроорганизмов [5]. Среди всех терпенов, встречающихся в хвое и живице деревьев хвойных пород (ранее в основном исследования проводились для сосны), исследователи отмечают угнетающее влияние  $\Delta^3$  карена на рост и развитие мицелия дереворазрушающих грибов [6].

Заражение деревьев ели корневыми гнилями происходит преимущественно за счет контактов корней больных и здоровых деревьев. Терпены и смолы, входящие в состав живицы, играют роль защитных веществ, предохраняют механически поврежденные ткани от высыхания и внедрения грибов. Терпены окисляют мицелий грибов, тем самым угнетая и уничтожая его. При этом смолистость древесины корней и интенсивность смолывыделения не коррелирует с устойчивостью [7].

Качественный состав смоляных кислот и монотерпенов для живицы деревьев хвойных пород в основном одинаков, количественный состав различен и зависит от древесной породы, условий произрастания и ряда других факторов [8], отмечается также наследуемость компонентного состава живицы и эфирных масел [9, 10].

Для селекционных исследований лесных экосистем важно также учесть главные тенденции эволюции – конвергенцию, которая связана с уничтожением коренной растительности, характерной для данного района и формированием нестабильных растительных сообществ, и дивергенцию, как формирование различных биологических совокупностей вследствие многочисленных внешних воздействий. Поэтому для сужения области исследований, эксперименты проводили в модальных еловых насаждениях. Модальность установили на основе лесоустроительных баз данных района исследований.

В качестве исходного материала послужили образцы живицы и хвои, взятые с деревьев ели здоровых и пораженных корневыми гнилями на различных лесных участках Архангельской области и Республики Коми в различные сезоны года в соответствии с условиями эксперимента. Это, как правило, деревья, испытавшие некоторое угнетение в молодом возрасте и имеющие умеренный рост в настоящее время. Для деревьев, пораженных гнилями – одинаковый вид дереворазрушающего гриба (корневая губка) и отсутствие заселения вторичными вредителями. Исследования проводились в разных лесорастительных условиях на пробных площадях со сплошной рубкой деревьев. Живицу и хвою собирали в вialsы и герметически закрывали для устранения возможности потерь эфирных масел и окисления образца.

Исследования компонентного состава живицы ели и эфирного масла хвои проводили с использованием метода газовой-хроматографического анализа (ГХ), хроматограф Agilent Technologies 7820A GC System Maestro. Для идентификации соединений использовался хроматомасс-спектрометр Shimadzu GC-MS QP2010 Plus. Для приготовления проб анализа навеску

хвои или живицы ели (10-200 мг) отбирали в виалу и добавляли 1 мл гексан-эфирной смеси (1:1). Полученный раствор периодически встряхивали для экстракции терпенов из анализируемого объекта, затем через 90 минут после начала экстракции анализировали газохроматографическим методом. Содержание монотерпенов определяли по площади пиков хроматограмм. Идентификацию монотерпенов проводили по хроматограммам чистых веществ и литературным данным.

Результаты исследований показали достоверное влияние соотношения монотерпенов на устойчивость деревьев к корневым гнилям (при условии отсутствии влияния возрастных изменений в составе монотерпенов). Состав компонентов эфирного масла хвои ели не имел существенного различия для разных условий произрастания насаждений ели. Общее относительное содержание эфирного масла имеет сезонную изменчивость с минимумом в июле.

Содержание монотерпенов, экстрагированных из живицы и хвои ели, различно. С возрастом содержание некоторых монотерпенов меняется. Связь содержания  $\Delta^3$  карена с возрастом деревьев характеризуется высоким коэффициентом корреляции (0,81). Наибольшее содержание  $\Delta^3$  карена в нашем случае отмечено у молодых деревьев ели (15-20 лет), наименьшее – у дерева, пораженного гнилью и у дерева с признаками угнетения. Для данного монотерпена наблюдается наибольшая изменчивость (107%). Отмечена связь между содержанием основных терпенов ( $\alpha$ -пинен и камфен,  $\alpha$ -пинен и  $\beta$ -пинен,  $\Delta^3$  карен и борнеолацетат). Наименьшую изменчивость имеет содержание  $\alpha$ -пинена (9%). Для других монотерпенов, в том числе представленных в составе живицы ели в наибольшей степени (лимонен, борнеолацетат), а также фенольных соединений каких-либо явных закономерностей не выявлено.

Таким образом, хроматографический метод, реализованный при исследовании вторичных метаболитов древесных растений, позволяет выявить закономерные связи, необходимые для учета в лесной селекции при исследовании вопросов устойчивости лесных насаждений.

Наследуемость компонентного состава монотерпенов позволяет рассматривать возможность целенаправленного формирования клонов ели для выращивания насаждений, потенциально устойчивых к дереворазрушающим грибам. Для практического применения метода в лесной селекции необходимо установление устойчивых связей основных морфологических признаков деревьев с компонентным составом эфирных масел хвои и живицы.

Учитывая множественность линий развития лесных экосистем вследствие различных внешних природных и антропогенных воздействий, следует классифицировать направления лесных селекционных исследований. Это позволит получать достоверные результаты при использовании хроматографического метода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Н.И. Корневые гнили хвойных пород/ Федоров Н.И./ М.: Лесная промышленность, 1984. – 160 с.
2. Есякова О.А. Влияние загрязнения воздушной среды Красноярска на терпеноидный состав эфирного масла ели сибирской /О.А. Есякова, Р.А. Степень / Химия растительного сырья, 2010. – №4. – С. 139-143.
3. Ivanova N.S. Divergence and Convergence of Forest Vegetation in the Urals // Scientific enquiry in the contemporary world: theoretical basics and innovative approach. FL, USA, L&L Publishing, 2012. – P. 59-63.
4. Маслаков С.Е. Содержание терпеновых соединений в хвое сосны как индикатор состояния хвойных насаждений при мониторинге лесных экосистем // Охрана лесных экосистем и рациональное использование лесных ресурсов. – М., Т.4. – С.40-50.
5. Минкевич И.И. Основы иммунитета древесных пород к главнейшим заболеваниям / И.И. Минкевич / Лекции для студентов лесохозяйственного факультета. – Л.: ЛТА, 1974. – 25 с.
6. Чудный А.В. Влияние живицы на устойчивость сосны к корневой губке/ А.В.Чудный, Р.А. Крангауз /Лесное хозяйство. – 1972. –№7. – с. 60-63.
7. Петрик В.В. Лесоводственные методы повышения смолопродуктивности сосновых древостоев. Архангельск, АГТУ, 2004. – 235 с.
8. Иванов П.А. Биологические основы добывания терпентина в СССР/ Иванов П.А./ – М.-Л.: Глслесбумиздат, 1961. – 230 с.
9. Чернодубов А.И., Дерюжкин Р.И., Колесникова Р.Д. Наследование состава эфирного масла из хвои сосны обыкновенной // Изв. Вузов Лесной журнал. –1984. –№2. –С.101–103.
10. Hanover J.W. Genetics of terpenes. Genetic variance and inerrelationships of monoterpenes in *Pinus monticola*.Heredity, 1971, vol.27, N2, p. 237-245.

## ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

*М.В. Кузнецова, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын, И.С. Шаврина  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

2D excitation-emission fluorescence spectra of wide range of lignins in solid state were recorded using the Horiba Fluorolog-3 double monochromator luminescent spectrometer. The presence of long wavelength emission bands in visible region of spectrum is shown for solid lignin samples, which is not usual for polymer solutions. The obvious dissimilarity in excitation-emission spectra and fluorescence intensities for lignins of different origin is demonstrated. These facts are of great significance for the rapid identification of lignins and their determination in lignocellulosic materials.

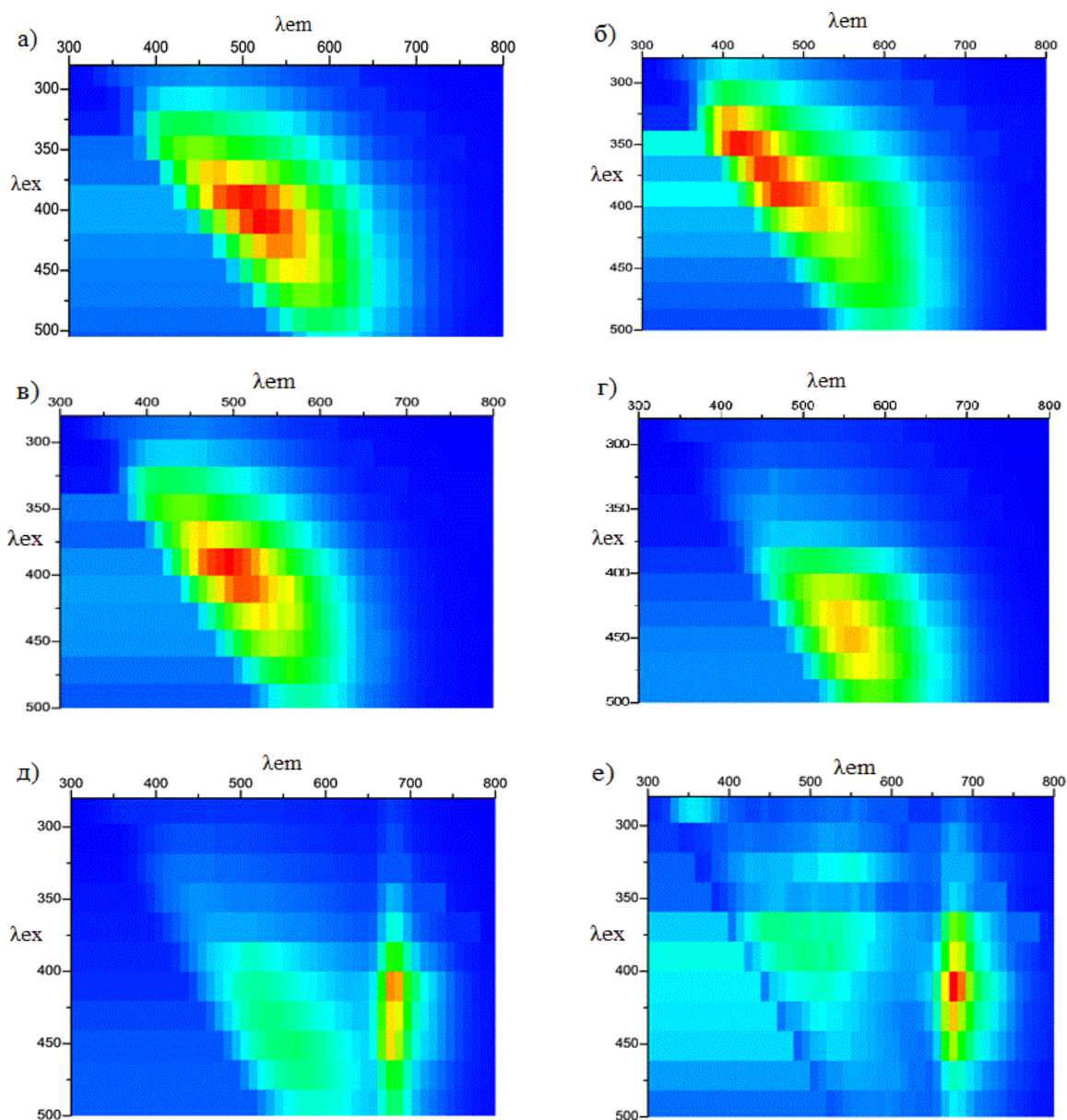
Природный лигнин и родственные ему ароматические соединения характеризуются довольно интенсивной флуоресценцией. Источником возбуждения могут быть поглощение УФ-излучения и некоторые химические реакции, протекающие в процессе переработки древесины. [1] Поэтому проведение экспериментов с препаратами лигнина в твердом состоянии позволит сделать выводы о влиянии макромолекулярных факторов на люминесцентные свойства препаратов лигнинов. Полученные данные открывают новые возможности изучения таких процессов, как старение и изменение окраски лигнинсодержащих целлюлозных материалов под действием света.

В качестве объектов исследования выбраны препараты лигнинов, выделенных по методу Пеппера из разных пород древесины, растений, а также низших растений.

Запись спектров возбуждения и эмиссии проводилась на флуоресцентном спектрометре Fluorolog-3 (Horiba, Япония). Навеска лигнина 1 % по массе растиралась в агатовой ступке с бромидом калия, прессовалась в таблетки и закреплялась в держателе под углом 30° по отношению к возбуждающему излучению, для предотвращения процессов самопоглощения.

Флуоресценция лигнина, для всех исследованных образцов наблюдается в диапазоне 400-550 нм при диапазоне длин волн возбуждения 350-450 нм (см. рисунок). Для лигнинов, выделенных из низших растений, характерно присутствие в спектрах максимума на длине

волны 690 нм (длина волны возбуждения 420 нм), связанное с наличием остаточного содержания хлорофилла [2] и максимума при 360 нм (длина волны возбуждения 270 нм) – отличительной области, обусловленной присутствием мириквидовой кислоты (лишайникового вещества).[3]



2D спектры возбуждения и эмиссии препаратов лигнина, выделенных из растительных объектов: а) ель; б) ива; в) черемуха; г) тритикале; д) осока; е) кукушкин лён. Переход окраски от синего к красному показывает увеличение интенсивности флуоресценции

Положение максимума, а также интенсивность флуоресценции зависит от природы лигнина. Наибольшая интенсивность наблюдается для лигнинов, выделенных из лиственных пород древесины. Во

флуоресценции лигнинов низших растений преобладает флуоресценция хлорофилла, в то время как вклад лигнинной составляющей в общую эмиссию незначителен по отношению к флуоресценции лигнинов, выделенных из других растительных объектов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чупка, Э.И. Энергетика обменных процессов в лигнине/ Э.И. Чупка, В.М. Бурлаков // Химия древесины. – 1984. – № 2. – С. 31–38.
2. Lang M. Changes in the Blue-Green and Red Fluorescence-Emission Spectra of Beech Leaves during the Autumnal Chlorophyll Breakdown/ M. Lang, H.K. Lichtenthaler// Journal Plant Physiology. – 1991. – Vol. 138. – P. 550-553.
3. Андреев М.П. Род *Miriquidica* Hertel Et Rambold (Семейство Lecanoraceae) в России/ М.П. Андреев//Новости систематики низших растений. – 2001. – Том 34. – С. 82-96

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ ДИОКСАНЛИГНИН - ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

*Н.С. Кургузова, Н.В. Шкаева, Т.Э. Скребец  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

Systems ionic liquid-lignin were investigated using synchronous thermal analysis (STA) method. The data on the features of the process of thermal decomposition have been obtained. Interaction between lignin and ionic liquid during heating were studied.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию ионных жидкостей, как растворителей особого вида. В числе прочего ионные жидкости рассматриваются как перспективные среды в технологических процессах переработки растительного сырья, а также для исследования свойств некоторых его компонентов [1-5]. В связи с этим представляется важным исследование как термической стабильности

самых ионных жидкостей, так и систем ионная жидкость – лигнин в процессе нагревания.

В данной работе методом синхронного термического анализа (СТА) исследован характер взаимодействия различных препаратов диоксанлигнина с ионными жидкостями на основе катиона 1-бутил-3-метил-имидазолия.

Термогравиметрический анализ проводили с помощью сопряжённой системы синхронного термоанализатора STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия). Данная система позволяет сочетать методы термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при одном измерении.

Типичные ТГА-, ДСК- и дифференциальные ТГ- кривые (ДТГ), полученные в ходе каждого эксперимента, представлена на рис. 1-3.

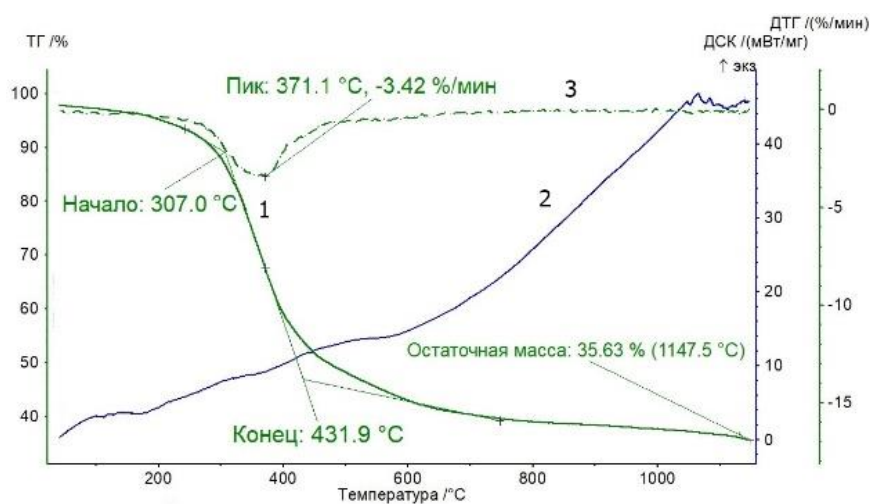


Рис. 1. ТГА- (1), ДСК-(2) и ДТГ-кривая (3), полученные для диоксанлигнина сосны

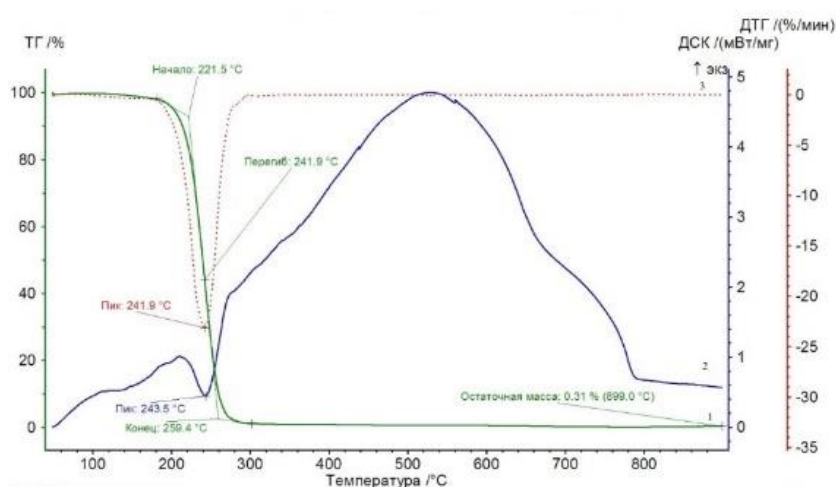


Рис 2. ТГА- (1), ДСК-(2) и ДТГ-кривая (3), полученные для ацетата 1-бутил-3-метил-имидазолия



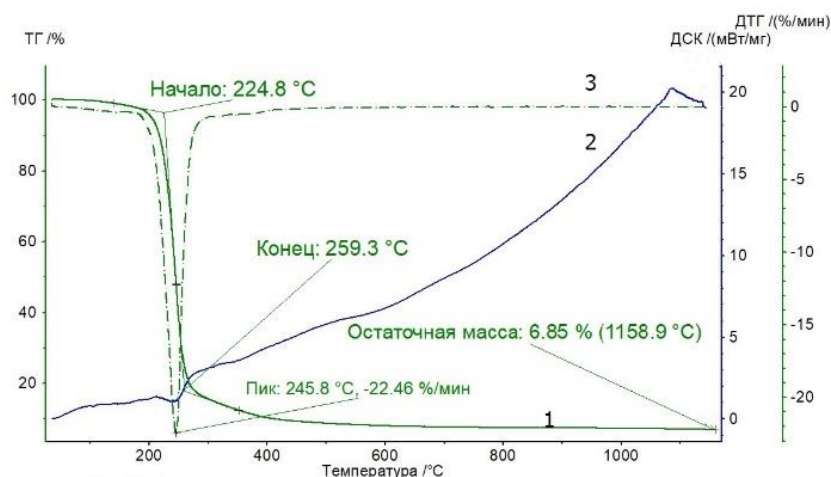


Рис. 3. ТГА- (1), ДСК-(2) и ДТГ-кривая (3), полученные для системы диоксанлигнин сосны - ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия

В ходе эксперимента показано обнаружено активное взаимодействие ионной жидкости с лигнином в процессе нагревания, к моменту начала термического разложения лигнин полностью растворяется в ионной жидкости. Термическое разложение системы ионная жидкость-лигнин протекает одностадийно, характер ТГ-кривой данного процесса практически не отличается от характера ТГ-кривой чистой ионной жидкости. Однако ДСК-кривые для ионной жидкости и системы лигнин-ионная жидкость имеют отличия, что объясняется различием газообразных продуктов разложения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyafuji H. Liquefaction of Wood by Ionic Liquid Treatment // Intech.-2013.- vol. 12.-p.299-314.
2. Т.Э. Скребец, А.Д. Ивахнов. Растворение древесины в ионных жидкостях на основе имидазолия//Химия растительного сырья. 2016. №2. С.13–18.
3. N.Sun, M.Rahman, etc. Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, Green Chemistry, 2009, 11, 645-655.
4. Ладесов А.В., Косяков Д.С., Боголицын К.Г. Метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия // Изв. Вузов. Лесной журнал, 2011, №6, с.81-87.
5. Yinghuai Z., Tang Yanting K. Applications of Ionic Liquids in lignin chemistry // Intech.- 2013.- vol. 13.-p.315-346.
6. Боголицын К.Г., Махова Т.А., Скребец Т.Э. Изучение гидродинамических характеристик диоксанлигнина в ацетате 1-бутил-3-метил-имидазолия // Изв. Вузов. Лесной журнал, 2010, №2, с.134-141.

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ТРОПИЧЕСКИХ ПОРОД

*Х.М. Кхоа, М.И. Макаров, Е.О. Окулова, Я.В. Казаков  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

A comparison of the properties and chemical composition of bamboo, acacia and eucalyptus wood, growing in Vietnam, is presented. The results will make it possible to draw conclusions on the features of the practical production of cellulose from this raw material in the pulp and paper industry.

Древесина является постоянным источником возобновляемого сырья, его ценность постоянно увеличивается, с технологической, экономической, и экологической точки зрения. В связи с этим постоянно ведется поиск новых источников растительной биомассы, в том числе полученных из нетрадиционных растительных ресурсов. Считается, что древесина некоторых тропических растений, таких как бамбук, акация и эвкалипт, обладает большим потенциалом из-за быстрого роста, простоты выращивания, низкой стоимости и их характеристик, подходящих для деревообрабатывающей промышленности в целом и для целлюлозно-бумажной промышленности в частности.

Актуальность темы использования древесины тропических растений, связана с поиском возможных путей утилизации огромного количества промышленных отходов из этих пород [1,2,3]. Дополнительным стимулом является расширения сотрудничества Российской Федерации со странами тихоокеанско-азиатского региона, и расширение сырьевой базы Российской ЦБП за счет использования экономически выгодных волоконистых полуфабрикатов, произрастающих в странах Дальнего востока.

Ранее было проведено много официальных исследований и опубликованы свойства различных видов бамбука, акации и эвкалипта [4,5]. Тем не менее, исследования были сосредоточены на изучении физических и механических свойств, с небольшим исследованием химического состава тропической древесины для целлюлозно-бумажной промышленности. Поэтому мы провели исследование особенности химического состава древесины и целлюлозы из трёх древесин тропических пород.

Для изучения мы выбрали бамбук, акацию и эвкалипт из Вьетнама (см. рисунок). Исследованная древесина была доставлена в виде брусков

длиной 20-23 см и толщиной 1,5-2,0 см. Образцы после окорки были распилены на бруски длиной 2,5 см, из которых вручную получена щепы толщиной не более 5 мм.



*а*



*б*



*в*

Тропические растения в условиях произрастания во Вьетнаме: *а*–бамбук; *б*–акация; *в*–эвкалипт

Полученная воздушно-сухая щепка была использована для лабораторной варки целлюлозы. Опилки от поперечной распиловки древесины были просушены и отсортированы на сите с перфорацией 0,25 мм, после чего использованы для изучения химического состава древесины. Результаты приведены в табл. 1. Там же, для сравнения, приведены литературные данные по березе и сосне, как типичных представителей древесных пород, используемых в ЦБП [6].

Таблица 1. Химический состав древесины тропических и северных пород

Компонент	Содержание, % от массы абсолютно сухой древесины				
	Бамбук	Акация	Эвкалипт	Береза [6]	Сосна обыкновенная [6]
Целлюлоза	45,3	47,8	45,1	50,0	52,0
Лигнин	26,8	18,0	19,8	19,5	28,0
Пентозаны	16,4	27,5	29,2	25,0	8,0
Вещества, растворимые в горячей воде	8,6	3,0	3,1	1,8	1,1
Вещества, экстрагируемые органическими растворителями	1,10	1,96	1,54	2,7 – 3,7	4,0 – 6,0
Зольность	0,91	0,73	0,23	0,35	0,28

Древесина тропических пород имеет более низкое содержание целлюлозы, чем в хвойных и лиственных породах, по содержанию лигнина бамбук ближе к данным по хвойной древесине, а акация и эвкалипт – к березе. Тропические породы, особенно бамбук, имеют повышенное содержание водорастворимых веществ и повышенную зольность. Содержание пентозанов у акации и эвкалипта несколько выше, чем у березы, а у бамбука находится на промежуточном уровне. Таким образом, бамбук, акация и эвкалипт по своему химическому составу подходят для использования в целлюлозно-бумажной промышленности, однако, как сырье, имеет свои особенности и требует особого подхода.

Сульфатную варку целлюлозы из бамбука, акации и эвкалипта в лабораторных условиях проводили в автоклавной системе CAS 420. Система управляется с помощью программы НМІ. Сульфатная варка проведена при следующих условиях: гидромодуль 3, содержание активной щелочи в белом щелоке 102,0 г/л; расход активной щелочи 17 % Na<sub>2</sub>O от массы древесины; конечная температура варки 160°С; общая продолжительность варки достигает 5 часов, включая подъем температуры в течение 90 мин. Результаты варки древесины бамбука, акации и эвкалипта представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты сульфатной варки целлюлозы

Параметр	Бамбук	Акация	Эвкалипт
Выход целлюлозы, %	39,4	56,0	48,5
Количество непровара, %	2,1	1,1	0,5
Общий выход, %	41,5	57,1	49,0
Число Каппа целлюлозы	36,5	46,0	33,5
Содержание сухих веществ в черном щелоке, г/л	208	242	235
Содержание активной щелочи в черном щелоке, г/л	21,1	12,8	4,9

Особенности химического состава исследованных пород древесины, обладающих различными физическими и химическими свойствами, приводят к различиям в результатах варки при одинаковых условиях варки. Получены разные значения выхода, содержания непровара и состава черного щелока после варки. Так, повышенное содержание водорастворимых веществ бамбука приводит к пониженному выходу целлюлозы.

Проведенные исследования показали, что при химической переработке древесины тропических пород требуется учитывать особенности их химического состава и корректировать режимы сульфатной варки для каждой отдельной породы.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alriols M. G., Tejado A., Blanco M., Mondragon I., Labidi J. Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process // *Chemical Engineering Journal* 2009. Vol. 148, Iss. 1. Pp. 106–114.
2. Mielke S. Present and future position of palm and palm kernel oils in world supply and trade // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1985. N62. Pp. 193–197.
3. Kobayashi F., Take H., Asada Ch., Nakamura Y. Methane production from steam-exploded bamboo // *J. of Biosci. And Bioengineering*. 2004. Vol. 97, N6. Pp. 426–428.
4. Кхоа Х.М., Масленникова А.А., Окулова Е.О., Казаков Я.В. Получение и свойства целлюлозы из бамбука / В сб. «Химия и химическая технология переработки растительного сырья»: матер. и докл. Междун. научно-технич. конфер. посвящ. 100 летию со дня рождения профессора В.М. Резникова (10-12 октября 2018 г.) // Минск: БГТУ, 2018. С.151–155.
5. Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е., Генъш К.В., Кушнир Е.Ю., Базарнова Н.Г. Состав и свойства древесины и целлюлозы тропических пород растений // *Химия растительного сырья*. 2013. №1. С.15–28.
6. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3 т. Т. I. Сырьё и производство полуфабрикатов. Ч. 1. Производство полуфабрикатов. – СПб.: Изд-во ГЛТА, 2002. – 432 с.

#### **КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ АКТИВНЫМ УГЛЕМ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ**

*Н.А. Макаревич, С.И. Третьяков, Н.И. Богданович, Е.А. Лагунова  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск.*

The calculation algorithms are considered and a comparative assessment is made for the internal diffusion coefficients of hydrocarbon vapors adsorption with active carbon obtained by the thermochemical activation of spruce sawdust.

Изучение кинетики адсорбции в нанопористых адсорбентах (активных углях, синтетических и природных цеолитах) является важной экспериментальной задачей, определяемой их широким применением в различных областях химической технологии. Исследование кинетики адсорбции позволяет определить продолжительность процесса, а, следовательно, размеры адсорберов и их производительность.

При статистическом рассмотрении самодиффузии молекул Эйнштейн, и независимо от него Смолуховский, вывели второй закон Фика (или так называемое диффузионное уравнение), описывающий изменение плотности частиц (концентрации)  $c$  за промежутки времени  $\partial\tau$  в элементе объема  $\partial x$ :

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_s \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

Решением второго уравнения Фика является функция Гаусса

$$c(x, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_s \tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_s \tau}\right) \equiv P(x, 0, \tau) \quad (2)$$

где  $D_s$  – коэффициент самодиффузии частицы в условиях равновесия,  $P(x, 0, \tau)$  – пропагатор или условная вероятность обнаружить частицу в момент времени  $\tau$  в точке  $x$  при условии, что при  $\tau=0$  частица находилась в точке с координатой  $x=0$ .

При этом среднеквадратичное смещение частицы в трехмерном пространстве в результате беспорядочного теплового движения (самодиффузии) определяется известным уравнением Эйнштейна:

$$\langle r^2 \rangle = 6D_s \tau \quad (3)$$

Массоперенос в адсорбентах является исключительно сложным явлением, связанным с неопределенной структурой пор, и для его описания обычно используется теория диффузии в капиллярах. При феноменологическом описании внутридиффузионной кинетики обычно применяется модель квазигомогенного пористого тела. Уравнения, описывающие кинетику адсорбции, описаны в [1]. Решения этих уравнений при постоянных коэффициентах внутренней диффузии (массопроводности) достаточно хорошо изучены [2] и для гранул адсорбента правильной формы получены аналитические решения уравнений.

Методы экспериментального определения коэффициента внутренней диффузии можно разделить на адсорбционно-кинетические и хроматографические. Адсорбционно-кинетические методы основаны на

анализе экспериментальной кинетической кривой степени насыщения адсорбента. Кинетическая кривая  $\gamma(\tau)=a_\tau/a_0$  выражается уравнением [3]:

$$\gamma(\tau) = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} \{ \exp(-n^2\tau) \} / n^2 \quad (3)$$

Здесь  $\gamma(\tau)$  – относительная величина адсорбции,  $a(\tau)$  – средняя по грануле величина адсорбции в момент времени  $\tau$ ,  $a_0$  – величина адсорбции, равновесная концентрации адсорбтива  $c_0$ . Табличные значения функции  $\gamma(\tau)$  для гранул различной формы, приведенные в [4], можно использовать для расчета эффективных коэффициентов внутренней диффузии  $D_e$ .

При фиксированной степени насыщения уравнение (3) может быть упрощено. В области малых  $\gamma$  величина  $\gamma(\tau)$  пропорциональна  $(D_e\tau)^{1/2}$ . Коэффициент внутренней диффузии определяется по начальному участку кинетической кривой  $\gamma(\tau)=f(\tau^{1/2})$ .

При  $\gamma(\tau)=0,5$  коэффициент внутренней диффузии рассчитывается по уравнению [5]:

$$D_s = Kr^2 / (\pi^2 \tau_{0,5}) \quad (4)$$

где  $r$  – радиус гранулы адсорбента,  $K$  – коэффициент, зависящий от формы гранул (для шарообразных частиц  $K=0,308$ ),  $\tau_{0,5}$  – продолжительность полуотработки активности адсорбента.

Романковым с коллегами [1] предложен метод расчета коэффициента внутренней диффузии по времени запаздывания  $\tau_{\text{зап}}$  с учетом уравнения (3):

$$D_s = r^2 / (6 \tau_{\text{зап}}) \quad (5)$$

Уравнения 3, 4, 5 позволяют дать лишь приближенную оценку коэффициента внутренней диффузии при адсорбции. Принимая концепцию регулярного режима и постоянства коэффициента внутренней диффузии, кинетику процесса адсорбции частиц угля, близких к шарообразной, можно описать с достаточной точностью уравнением [6]:

$$E = B \cdot \exp(-\pi^2 \cdot D \cdot \tau / R^2) \quad (6)$$

где  $E$  – степень «недонасыщения», равная  $1-a/a_0$ ,  $a_0$  – равновесная адсорбция;  $B$  – коэффициент, определяемый экспериментальным путем;  $D$  – приведенный коэффициент внутренней диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $R$  – приведенный радиус частиц угля,  $\text{м}$ .

Логарифмируя уравнение (6), получали прямолинейную зависимость и по тангенсу угла наклона рассчитывали коэффициент внутренней диффузии

$$\ln E = \ln B - \pi^2 \cdot D \cdot \tau / R^2 \quad (7)$$

Для проведения исследования использовали активированный уголь, полученный из еловых опилок при температуре предпиролиза 400°C, температуре термохимической активации 750°C и дозировке щелочи 150% [7]. Размерные характеристики активного угля, полученные на ASAP 2020 MP, приведены в табл. 1.

Адсорбцию проводили при температуре 20°C, 40°C и 60°C. В качестве адсорбтива применяли пары пентана, гептана и декана. Навеску угля примерно по 0,1 г помещали в предварительно взвешенную корзинку и оставляли в подвешенном виде над жидким адсорбтивом. Процесс вели в изотермических условиях. Взвешивание корзинки производили через заданные промежутки времени. Равновесную адсорбцию определяли через 24 часа. В условиях эксперимента парциальное давление паров адсорбтива практически равно давлению насыщенного пара и скорость массопередачи определялась массопереносом в порах адсорбента.

Таблица 1. Размерные характеристики активного угля

P/P <sub>0</sub> = 0,05-1							
Уд. пов-ть	Уд. пов-ть микропор	Уд. пов-ть мезо- и макропор	Уд. пов-ть мезопор (1,7-50нм)	V <sub>Σпор</sub>	V <sub>микропор</sub>	V <sub>микропор</sub>	V <sub>мезопор (1,7-50нм)</sub>
м <sup>2</sup> /г	м <sup>2</sup> /г	м <sup>2</sup> /г	м <sup>2</sup> /г	см <sup>3</sup> /г	см <sup>3</sup> /г	см <sup>3</sup> /г	см <sup>3</sup> /г
ВЕТ	T-plot, Carbon Black STSA	T-plot, Carbon Black STSA	ВНДес, Broekhoff-de Boer	ВЕТ	ВЕТ	T-plot, Carbon Black STSA	ВНДес, Broekhoff-de Boer
1387	1173	214	76	0,78	0,66	0,62	0,12

На рисунке представлен график зависимости  $\ln E$  от  $\tau$  для декана при температуре 20°C. Из графика видно, что зависимость близка к прямой (коэффициент аппроксимации составляет 0,9491). Следовательно, процесс адсорбции протекает по регулярному режиму, характерному для внутридиффузионной кинетики. По тангенсу угла наклона аппроксимирующей линии рассчитан коэффициент внутренней диффузии  $D$ , равный  $0,39 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с.



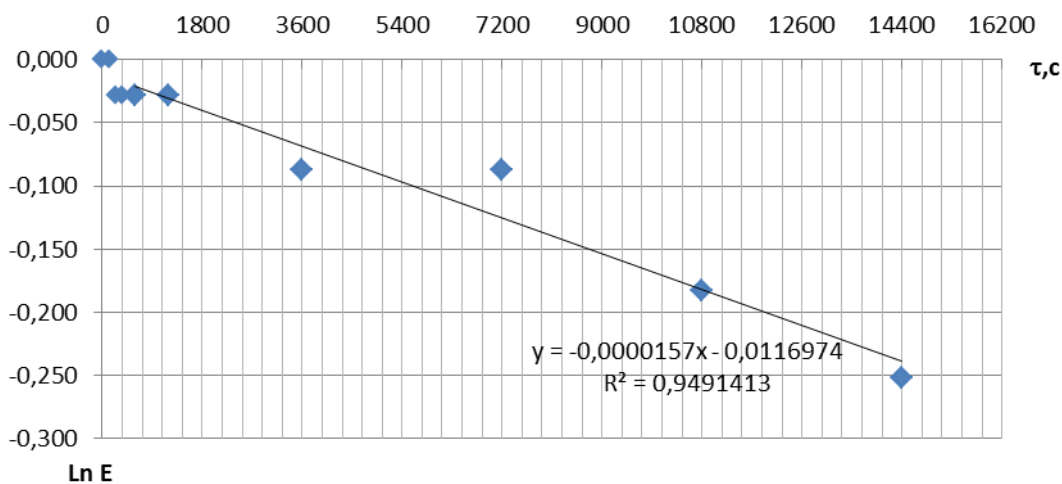


График зависимости  $\ln E=f(\tau)$  для декана при 20°C

Аналогично проводили эксперименты с пентаном, гептаном и деканом при 20°C, 40°C и 60°C.

Коэффициенты внутренней диффузии  $D$  для всех исследуемых углеводородов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Расчетные коэффициенты внутренней диффузии  $D$ .

Углеводород	Коэффициент внутренней диффузии $D$ , $10^{12}$ м <sup>2</sup> /с		
	20°C	40°C	60°C
Пентан	6,72	-	-
Гептан	2,63	2,75	-
Декан	0,39	2,32	4,23

Вывод: Предложена методика исследования и расчета кинетики адсорбции углеводородов активным углем в статических условиях. Показано, что при достижении определенного времени кинетика процесса адсорбции с достаточной точностью характеризуется регулярным режимом, что в значительной степени упрощает расчет кинетики процесса адсорбции. Коэффициент внутренней диффузии снижается в гомологическом ряду и растет с увеличением температуры.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романков П.Г. Массообменные процессы химической технологии / П.Г. Романков, Н.Б. Рашковская, В.Ф. Фролов // Л., «Химия», 1975, 336 с.
2. Баррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Иностран. лит-ра. 1948. 504 с.
3. Физическая химия адсорбционных явлений / А.Ю. Цивадзе, А.И. Русанов, А.А.Фомкин и др. // М.: Издательская группа «Граница». 2011. – 304 с.

4. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 1967. – 600 с.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1984. – 592 с.
6. Макаревич Н.И. Экспоненциальное кинетическое уравнение адсорбции, экстракции, сушки /С.И. Третьяков, Н.И. Богданович// ИВУЗ «Химия и химическая технология», 2014, т. 57. №1, с. 108-112.
7. Богданович Н.И. Углеродные адсорбенты на основе лигноцеллюлозных материалов / Н.И. Богданович, Ю.А. Саврасова, Н.А. Макаревич, М.Г. Белецкая // ИВУЗ «Лесной журнал», 2012, №1, с. 107-112.

## ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ ЛИГНИНА

*Ю.В. Максимук<sup>1</sup>, В.С. Крук<sup>1</sup>, А.С. Корсакова<sup>1</sup>, В.Н. Курсевич<sup>1</sup>,  
З.А. Антонова<sup>1</sup>, Д.А. Пономарев<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь*

*<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Россия*

The linear correlation between the equations for calculating the high heating value (HHV) of lignocellulosic materials based on the carbon and hydrogen contents has been established. The experimental values of the HHV, ash content and elemental (carbon, hydrogen, sulfur and nitrogen) composition for lignins of different origin has been obtained. An optimal equation for estimating the HHV of lignin is proposed.

Основные направления использования лигнина связаны с получением из него топлива, полимеров, сорбентов и других химических продуктов [1]. Наиболее часто в переработке лигнина применяется «термохимический процессинг» при различных условиях: прямое сжигание, пиролиз, термоожижение или гидротермическая конверсия. Для оценки тепловых эффектов таких процессов необходимы знания теплот сгорания лигнина и соединений, моделирующих фрагменты его структуры [2].

Высшая теплота сгорания при постоянном объеме (ВТС) определяется экспериментально с использованием бомбового калориметра

или рассчитывается на основании данных по компонентному (proximate), элементному (ultimate), химическому (structural) составу или, в последние годы, по количеству кислорода, необходимого для полного сгорания образца [3]. Первые расчетные методики были основаны на вычислении теплоты сгорания по элементному составу, и этот вид расчета в настоящее время остается самым используемым. Для различных видов биомассы (лигноцеллюлозных топлив) расчетные уравнения публикуются с 80-х годов XX века.

Для расчета ВТС (в МДж·кг<sup>-1</sup>) биомассы оптимально использование двухпараметровых уравнений [4]. Наиболее предпочтительным вариантом является учет содержания (в %) углерода (С) и водорода (Н) в сухом образце (d) [5]:

$$\text{ВТС}^d \text{ (в МДж} \cdot \text{кг}^{-1}\text{)} = Q_C C^d + Q_H H^d \quad (1)$$

Это связано с тем, что в современных автоматических анализаторах эти элементы определяются одновременно, а знание содержания Н необходимо для расчета низшей теплоты сгорания при постоянном давлении, имеющей практическое значение. Предложенные различными авторами уравнения суммированы в табл. 1.

Таблица 1. Уравнения вида (1) для расчета ВТС биомассы

Ур-ние	$Q_C$	$Q_H$	Автор, год	Лит.
(2)	0,2949	0,8250	Yin, 2011	[6]
(3)	0,3315	0,5388	Lasek et al., 2013	[7]
(4)	0,4078	-0,0506	Максимук и др., 2016	[5]
(5)	0,2914	0,8741	Qian et al. 2016	[8]
(6)	0,3115	0,7823	Ozyuguran et al., 2018	[4]

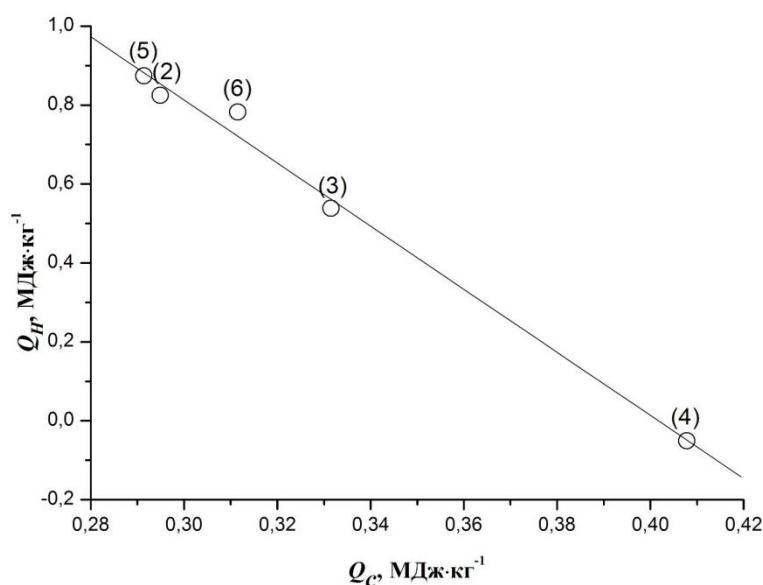
С целью установления корреляции между коэффициентами  $Q_C$  и  $Q_H$  проведен сравнительный анализ уравнений (2) – (6). В результате (см. рисунок) методом наименьших квадратов получено уравнение линейной регрессии:

$$Q_H = -(7,9943 \pm 0,4343) Q_C + (3,2114 \pm 0,1434) \quad (R^2 = 0,99) \quad (7),$$

которое свидетельствует об эквивалентности (в пределах погрешности определения коэффициентов) рассматриваемых уравнений.

Экспериментально определены зольность, ВТС (методом бомбовой калориметрии) и элементный (С, Н, N, S) состав для 7 промышленных образцов лигнина, образовавшегося в качестве отходов на заводах в г. Бобруйске (Беларусь), г. Речице (Беларусь), г. Кедайняе (Литва) и

г. Кирове (Россия). Полученный набор данных был дополнен аналогичными значениями еще для 13 образцов, взятых из различных литературных источников. Сформированный комплект значений был использован для проверки применимости уравнений (2) – (6) и известного универсального уравнения Д.И. Менделеева для расчета теплоты сгорания лигнинов. В качестве критериев оценки использовали статистические параметры, повсеместно применяемые в таких исследованиях: СКО – среднеквадратичное отклонение, ААЕ – среднее абсолютное отклонение (погрешность расчета) (табл. 2).



Коэффициенты уравнений (2) – (6) для расчета ВТС (табл. 1)

Таблица 2. Параметры статистической обработки расчетных и экспериментальных значений ВТС<sup>d</sup> для 20 образцов лигнина

Ур-ние	СКО, МДж·кг <sup>-1</sup>	ААЕ, %
(2)	1,00	7,8
(3)	0,90	5,6
<b>(4)</b>	<b>0,80</b>	<b>2,9</b>
(5)	1,01	7,5
(6)	0,95	5,3
Менделеев, 1897	0,84	3,3

Анализ табл. 2 свидетельствует об возможности использования простых уравнений для расчета ВТС лигнинов, Наиболее близкие к экспериментальным значения ВТС получены с использованием уравнения (4). В целом, предсказательная способность уравнений расчета ВТС для лигнинов примерно в 2 раза ниже, чем для древесного топлива [5].

Ограничимся вкладом С, подставив в уравнение (7) значение  $Q_H = 0$ , тогда

$$ВТС^d = (0,402 \pm 0,028) C^d \quad (8)$$

Обосновать зависимость ВТС только от содержания С можно следующим образом. В лигнине, в отличие от древесной или растительной биомассы, практически отсутствуют экстрактивные вещества и его ВТС – это сумма теплот сгорания ароматической и углеводной частей. Водород углеводной части практически не участвует в горении: половина его находится в О–Н группах, к которым присоединяется Н из С–Н, образуя воду (Н–О–Н), при этом тепловой эффект разрыва С–Н связи примерно равен эффекту образования О–Н (для наглядности целлюлозу представим в виде формулы  $[C_6(H_2O)_5]_n$ ). Тепловой вклад сгорания водорода ароматической части учитывается большим значением коэффициента  $Q_C$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков М.В., Салганский Е.А. Лигнин: направления использования и способы утилизации (обзор) // Журн. прикл. химии. – 2018. Т. 91, № 7. С. 988–997.
2. Максимук Ю.В., Крук В.С., Антонова З.А. [и др.] Контрольный набор данных стандартной молярной энтальпии образования кислородсодержащих производных бензола // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 14 / ред. О.А. Ивашкевич – Минск: БГУ, 2018. С. 81–103.
3. Merckel R.D., Labuschagne F.J.W.J., Heydenrych M.D. Oxygen consumption as the definitive factor in predicting heat of combustion // Applied Energy. 2019. Vol. 235. P. 1041–1047.
4. Ozyuguran A., Akturk A., Yaman S. Optimal use of condensed parameters of ultimate analysis to predict the calorific value of biomass // Fuel. 2018. Vol. 214. P. 640–646.
5. Максимук Ю.В., Крук В.С., Антонова З.А., Пономарев Д.А. [и др.] Расчет теплоты сгорания древесного топлива по элементному составу // Лесной журнал. 2016. № 6. С. 110–121. (Изв. высш. учеб. заведений).
6. Yin C. Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses // Fuel. 2011. Vol. 90. P. 1128–1132.
7. Lasek J., Głód K., Kazalski K. [et al.] Ocena modeli do określania właściwości kalorycznych paliw stałych pod kątem ich zastosowania w bilansowaniu obiektów energetyki zawodowej – Cz. I. Modelowanie oraz analiza procedur wyznaczania wartości opałowej biomasy // Rynek Energii. 2013. Vol. 104, № 1. P. 95–103.
8. Qian H. Guo X., Fan S. [et al.] A simple prediction model for higher heat value of biomass // J. Chem. Eng. Data. 2016. Vol. 61. P. 4039–4045.

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА МОНОСАХАРИДОВ ПОЛИСАХАРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ФУКУСА ПУЗЫРЧАТОГО *FUCUS VESICULOSUS* L. МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*И.И. Малахова<sup>1</sup>, К.М. Саканян<sup>2</sup>, В.Д. Красиков<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*

<sup>2</sup> *Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений РАСХН, Москва.*

К числу растительных объектов, широко используемых в зарубежной и отечественной гомеопатической практике, следует отнести фукус пузырчатый *Fucus vesiculosus* L., относящееся к бурым водорослям – *Fucaceae*. Сведения о применении в лечебных целях фукуса пузырчатого, как средства нормализующего деятельность щитовидной железы и влияющего на обменные процессы, протекающие в человеческом организме, а также для лечения воспалений лимфатических желез, особенно в детской практике встречаются в рецептурных справочниках с начала XVII века. Ученые связывают это с наличием в составе фукуса и таких соединений, как полисахариды. В связи с этим представляются актуальными исследования, связанные с изучением компонентного состава полисахаридов слоевищ фукуса пузырчатого.

Целью данной работы является определение моносахаридного состава полисахаридных комплексов этих растений, как основной группы биологических соединений, обуславливающих фармакологическую активность. Для проведения анализа мономерного состава полисахаридных комплексов использовали высокоэффективную тонкослойную хроматографию (ВЭТСХ) с предварительным гидролизом полисахаридов. Изучение количественного состава полисахаридного комплекса осуществляли методом денситометрии. Исследования выполняли на приборе видеоденситометр «ДенСкан» фирмы Ленхром. Для ВЭТСХ сахаров были разработаны следующие хроматографические системы элюентов:

- этилацетат - спирт изопропиловый - вода (5: 3,2: 1,6)
- этилацетат - кислота муравьиная - вода (6: 1,5: 1,5)

Наиболее эффективной для моносахаридов, входящих в состав полисахаридов фукуса пузырчатого, оказалась хроматографическая система с муравьиной кислотой. При проведении ТСХ-анализов

применяли высокоэффективные силикагелевые пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-В размером 10 x 15 см. В качестве реперных образцов сахаров (РСО) использовали ксилозу, глюкозу, галактозу, фруктозу, рамнозу, арабинозу, маннозу, мальтозу, сахарозу, лактозу и глюкуроновую кислоту (фирма ) в виде водных растворов с концентрацией 1 мг/мл.

Результаты хроматографического анализа свидетельствуют о том, что основными компонентами полисахаридного комплекса слоевищ фукуса пузырчатого являются: глюкуроновая кислота, глюкоза, рамноза, манноза, мальтоза, арабиноза и ксилоза. Приведенные данные позволяют сделать заключение о том, что превалирующим компонентом является глюкоза.

## **ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ БАВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ КАКТУСА КРУПНОЦВЕТКОВОГО**

*И.И. Малахова<sup>1</sup>, К.М. Саканян<sup>2</sup>, В.Д. Красиков<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*

*<sup>2</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений РАСХН, Москва.*

Кактус крупноцветковый *Selenicereus grandiflorus* (L.) Britten et Rose используется в гомеопатической практике со второй половины XVIII, как средство, оказывающее активное воздействие на сердечную мышцу, подобное таковому наперстянки. В настоящее время отечественными и зарубежными гомеопатическими фирмами выпускается более тридцати наименований монокомпонентных и комплексных препаратов на основе побегов кактуса крупноцветкового. Вместе с тем, сведения о химическом составе этого растения малочисленны. В связи с этим представляются актуальными исследования, связанные с изучением компонентного состава полисахаридов побегов кактуса крупноцветкового.

Целью данной работы является определение основной группы биологически активных соединений (БАВ), обуславливающих фармакологическую активность – их моносахаридного состава полисахаридных комплексов.

При внедрении растительных объектов в отечественную медицинскую практику обязательным условием является не только создание соответствующих нормативных документов, но и включение в них валидированных методик анализа, позволяющих в последующем осуществлять сквозную стандартизацию в ряду лекарственных растительное сырье – субстанция – лекарственное средство. В этой связи представлялось актуальным изучение моносахаридного состава полисахаридных комплексов побегов кактуса крупноцветкового методом ВЭТСХ. Хроматографию проводили в элюенте этилацетат - муравьиная кислота - вода (6: 1,5: 1,5) на отечественных пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-В размером 10x15 см. Детектировали сахара путем обработки хроматограмм раствором анилинфталатного реактива с последующим выдерживанием в сушильном шкафу при температуре 80° С в течение 10-20 мин. Изучение количественного состава полисахаридного комплекса осуществляли методом денситометрии. Исследования выполняли на приборе видеоденситометр «ДенСкан» фирмы Ленхром.

Хроматографические исследования показали, что преобладающим моносахаридом в составе полисахаридного комплекса побегов кактуса крупноцветкового является галактоза, затем следует лактоза, мальтоза и глюконовая кислота. Установлено, что рамноза и глюкоза присутствуют в следовых количествах.

## **ОЗОНИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ *PINUS SILVESTRIS*. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

*Н.А. Мамлеева<sup>1</sup>, А.В. Шумянцева<sup>1</sup>, Д.Г. Чухчин<sup>2</sup>, В.В. Лунин<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Московский государственный университет имени Ломоносова,  
Химический факультет, Ленинские Горы, 1, стр.3, Москва, 119992, Россия.  
mamleevana@bk.ru*

*Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002  
Россия.*

Transformation of pine wood under ozone impact was studied by simultaneous thermal analysis (DTA-TGA). It was determined residual lignin content in wood treated by



ozone. The data allow conclusion that up to ozone consumption ( $Q_r$ ) of 1.5 mmol/g<sub>o.d.w.</sub>, the destruction of the lignin by ozone is the main process, and a delignification degree of 36% achieves at this stage of ozonation. DTG data show that apart from delignification under ozone impact, hemicelluloses removal also occurs. At  $Q_r$  above 1.5 mmol/g<sub>o.d.w.</sub>, the ozonation is possibly accompanied with oxidation of cellulose.

Озон является окислителем ароматических соединений, и в этой связи используется для деструкции остаточного лигнина (ЛГ) в технологии получения бумажной массы. Озонирование является одним из способов предобработки растительной биомассы в процессах получения полисахаридов и моносахаридов. Показано [1], что озонирование древесины сосны сопровождается образованием продуктов озонолиза ЛГ, свидетельствующих о делигнификации лигноцеллюлозного материала (ЛЦМ).

Целью данного исследования является определение условий делигнификации древесины сосны при обработке озоном, оптимальных с точки зрения расхода озона, и оценка возможностей метода термического анализа для изучения превращений древесины под действием озона.

Проведено озонирование образцов древесины сосны (*Pinus silvestris*) (фракция с размером частиц 0,315 - 0,63 мм) с содержанием воды 60-63% относительно массы абсолютно-сухой древесины (а.с.д.). Озонирование проводили в проточной системе в реакторе с неподвижным слоем при концентрации озона 50-60 мг/л и скорости потока 4 л/час [2]. Кинетические кривые поглощения озона приведены на рис. 1. Количество кислото-нерастворимого лигнина (КНРЛ) и кислото-растворимого лигнина (КРЛ) в образцах древесины определяли по методике [2].

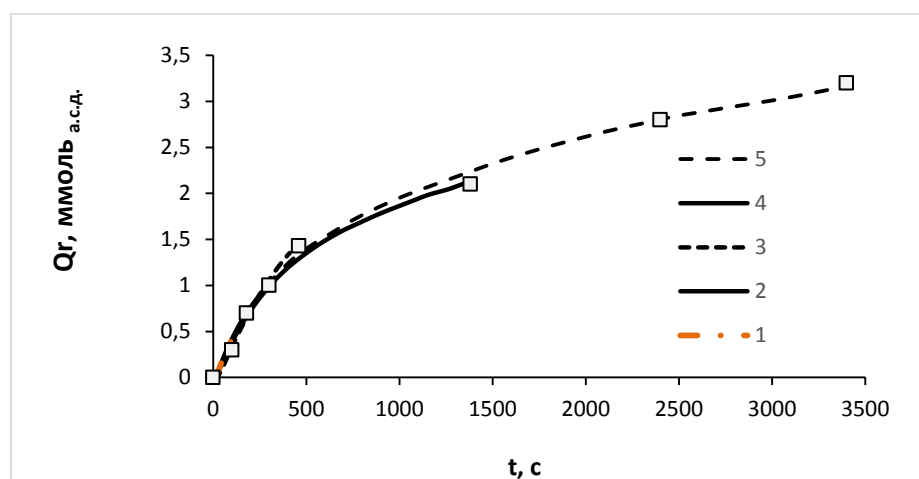


Рис. 1. Зависимость удельного поглощения озона от продолжительности озонирования

Термический анализ образцов проводили на приборе Netzsch 449 С «Jupiter». Образец воздушно-сухой исходной или озонированной древесины анализировали при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$  в интервале  $40^{\circ}\text{C}$  до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона, скорость потока газа –  $8\text{ мл/мин}$ , масса образца  $7\text{ мг}$ .

Определение содержания кислото-нерастворимого лигнина (КНРЛ) и кислото-растворимого лигнина (КРЛ) показало, что в исходном образце содержится  $27,1\%$  КНРЛ и  $0,9\%$  КРЛ. Общее содержание ЛГ в исходной древесине составляет  $28,0\%$ . С увеличением  $Q_{\text{г}}$  общее содержание ЛГ снижается, наблюдается тенденция к увеличению доли КРЛ (до  $2\%$  при  $Q_{\text{г}} = 3,3\text{ ммоль/г}_{\text{а.с.д.}}$ ). На рис. 2 приведена зависимость степени делигнификации ЛЦМ из озонированной древесины от удельного поглощения озона. При увеличении  $Q_{\text{г}}$  до  $1,5\text{ ммоль/г}_{\text{а.с.д.}}$  зависимость степени делигнификации от удельного поглощения озона носит линейный характер и достигает  $36\%$ . Увеличение  $Q_{\text{г}}$  до  $3,0\text{ ммоль/г}_{\text{а.с.д.}}$  повышает степень делигнификации до  $42\%$ .

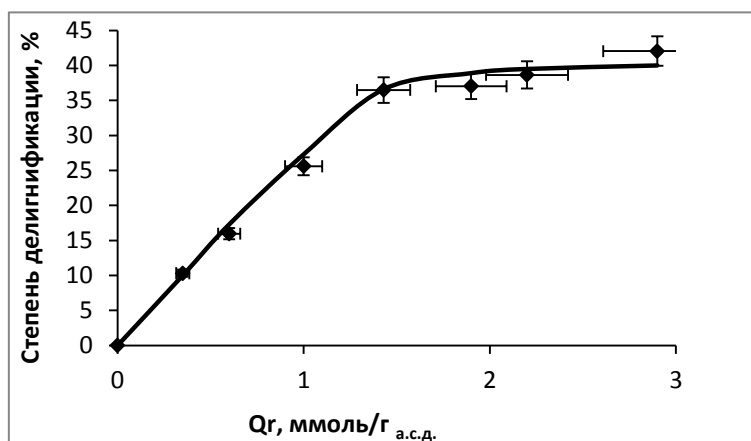


Рис. 2. Зависимость степени делигнификации ЛЦМ из озонированной древесины сосны от удельного поглощения озона

На рис. 3 приведены ТГ и ДТГ кривые в среде аргона, полученные для образцов озонированной древесины сосны. Для исходного образца древесины сосны первый пик скорости потери массы (кривая ДТГ) наблюдается в интервале  $30\div 148,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  с максимумом при температуре  $96,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Потеря массы составляет  $1,66\%$ . Второй пик на кривой ДТГ находится в интервале  $148,9\div 402\text{ }^{\circ}\text{C}$  с максимумом при  $364,2^{\circ}\text{C}$ . Потеря массы составляет  $64,4\%$ . На кривой ДТГ исходного образца имеется плечо в области  $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которое относят к термическому разложению гемицеллюлоз, в то время как основной вклад в потерю массы в этом температурном интервале дает целлюлоза.

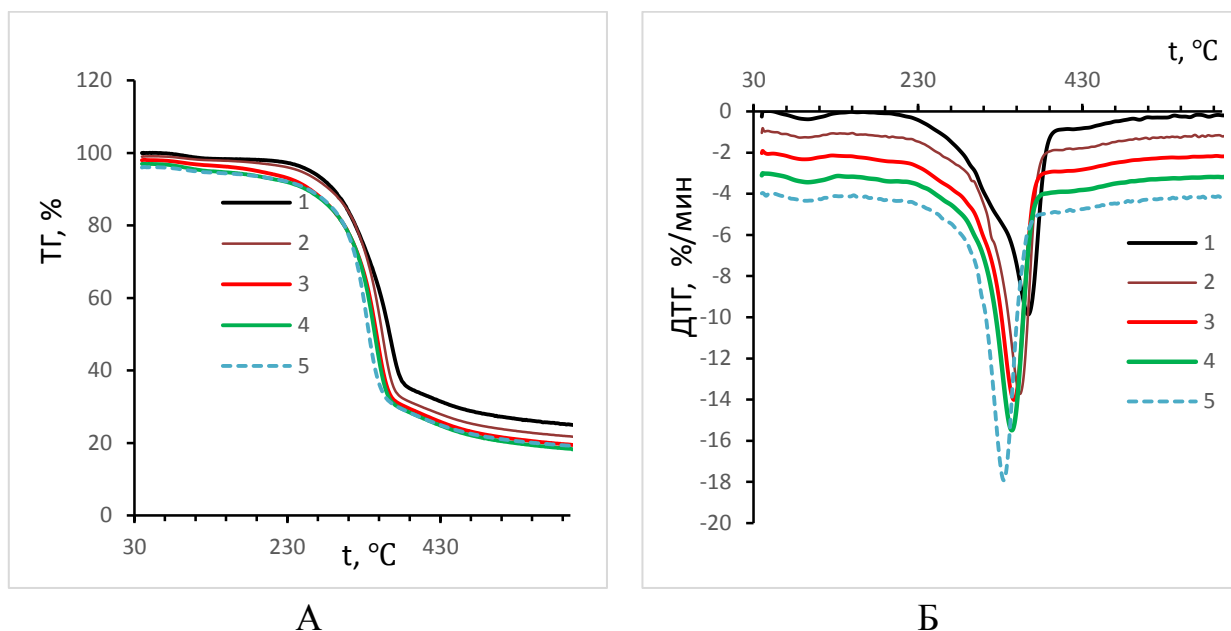


Рис. 3. Результаты термического анализа образцов древесины сосны в среде аргона. ТГ (А), ДТГ (Б). Удельное поглощение озона: 0 (1), 0,6 (2), 1,3 (3), 1,9 (4), 3,3 (5)

Для образцов ЛЦМ, полученного из озонированной древесины, положение первого максимума скорости потери массы практически не меняется, так как он обусловлен потерей физически адсорбированной воды, присутствующей в образцах; значения потери массы образцами также близки. Второй интервал потери массы образцами ЛЦМ сужается и смещается в область более низких температур, заметно смещается и максимум ( $t_{max}$ ) на кривой ДТГ (рис. 3, Б). Для образцов с  $Q_r$ , 0,6 и 1,5 ммоль/г<sub>а.с.д.</sub>  $t_{max}$  находится при 354,0 и 347,5°C, соответственно, а потеря массы на этом этапе составляет 67,2 и 67,3%. При более высоких  $Q_r$  понижение температуры максимума на кривой ДТГ продолжается. Зависимость положения максимума скорости потери массы от удельного поглощения озона приведена на рис. 4.

Термическое разложение структурных компонентов древесинного вещества –гемипеллюлоз, целлюлозы и лигнина происходит в интервалах 225 - 325, 305 - 375 и 150-500°C [3].

С увеличением удельного поглощения озона содержание

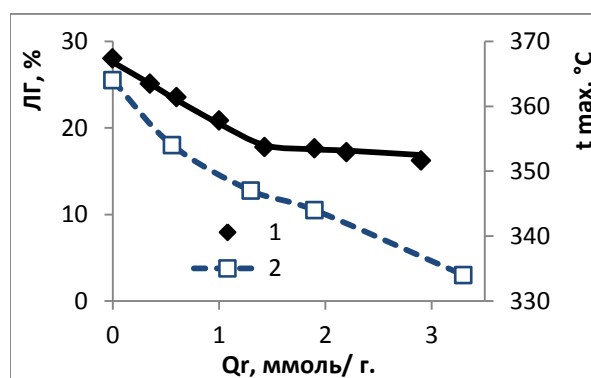


Рис. 4. Зависимость содержания ЛГ (1) и температуры максимума на кривой ДТГ (2) от удельного поглощения озона

наиболее термостабильной структуры (лигнина) в образце ЛЦМ уменьшается, поэтому смещение кривых ДТГ в область более низких температур у озонированных образцов понятно. Сопоставление данных ДТГ с кривой содержания ЛГ в образце показывает, что по мере увеличения  $Q_r$  кривые расходятся. Особенно это видно в области  $Q_r$   $1,5 \div 3,3$  ммоль/г<sub>а.с.д.</sub>, где содержание остаточного ЛГ изменяется мало (от 17,8 до 16,2%).

Отмечено, что реакции озона с модельными соединениями ЛГ сопровождаются образованием окси-ароматики. Поэтому уменьшение термической устойчивости образцов может быть связано и с модифицированием ЛГ кислородсодержащими группами, а также образованием продуктов окисления ЛГ, содержание которых в ЛЦМ возрастает с увеличением  $Q_r$  [1].

Озонирование вызывает и увеличение содержания и изменения структуры полиоз, входящих в состав озонированных ЛЦМ. Сравнение ДТГ-кривых 1 и 2 на рис. 3, Б показывает, что плечо при  $\sim 300^\circ\text{C}$  исчезает при поглощении первых порций озона. Это значит, что уже на этом этапе озонирования происходит разрушение гемицеллюлоз [4].

Показано [4], что среднее значение степени полимеризации целлюлозы, выделенной из древесины сосны, уменьшается от 750 у исходного образца до 510 при  $Q_r$  2,0 ммоль/г<sub>а.с.д.</sub>. Частично деполимеризованная озоном целлюлоза характеризуется более низкой термической устойчивостью, что также дает вклад в усиление термодеструкции ЛЦМ из озонированной древесины.

Данные ТГ и ДТГ отражают всю совокупность процессов деградации структуры древесины при озонировании. ДТГ кривые позволяют установить область  $Q_r$ , соответствующих деструкции гемицеллюлоз при озонировании древесины. На начальном этапе озонирования понижение температуры максимума на кривой ДТГ свидетельствует о делигнификации ЛЦМ.

С точки зрения делигнификации древесины наиболее оптимальным является начальный участок на кривой поглощения озона, соответствующий  $Q_r$  до 1,5 ммоль/г<sub>а.с.д.</sub> Так как на этом этапе озонирования степень превращения озона около 50% [1], то общий расход (доза) озона при этом составляет 2,6 ммоль/г<sub>а.с.д.</sub> (140 мг  $\text{O}_3/\text{г а.с.д.}$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамлеева Н.А. Деструкция лигнина при озонировании древесины сосны [Текст] / Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Бабаева Н.А., Лунин В.В. // Ж. физ. химии. 2019. 93. №1. С.32-39.

2. Yu Z. The effect of delignification of forest biomass on enzymatic hydrolysis. [Text] /Yu Z., Jameel H., Chang H., Park S. Biores. Technol. 2011. V.102. Pp. 9083–9089.
3. Лоскутов С.Р. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород Средней Сибири. [Текст] /Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Анискина А.А. // Сибирский Лесной Журнал. 2015. №6.с. 17-30.
4. Аутлов С.А. Превращение древесины под воздействием озона. [Текст] /Аутлов С.А. Автореферат дисс. канд. хим. наук. 2012. Красноярск.-28.с.

## **ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ СКРУЧЕННОЙ ИНТРОДУЦИРОВАННОЙ**

*А.А. Масленникова, Е.О. Окулова, Я.В. Казаков, Н.А. Бабич  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

*Pinus contorta* – promising timber species. Characterized by rapid growth, compared to Scots pine. Therefore, the use of this species in plantation forestry will allow more intensive use of forest area. By chemical composition, twisted pine is practically not inferior to ordinary pine, has a lower density and lower resin. Under the same conditions, the results of kraft pulping for twisted pine turned out to be better: a greater yield of pulp was obtained, a smaller yield of incomplete cooked with a comparable Kappa number. Therefore it has prospects for use in the pulp and paper industry.

Опираясь на опыт стран Северной Европы, в 1979 году в Архангельской области было начато интродукционное испытание североамериканской сосны скрученной, ранее зарекомендовавшей себя в качестве перспективной быстрорастущей лесопромышленной породы. Были проведены обширные исследования приживаемости и роста побегов сосны скрученной в сравнении с сосной обыкновенной, в зависимости от условий произрастания. Сделан вывод об устойчивости сосны скрученной в условиях Архангельской области, с сохранением преимущества в росте, по сравнению с сосной обыкновенной (в возрасте 6-10 лет превосходит сосну обыкновенную по средней высоте в 1,5 раза) [1].

Естественный ареал сосны скрученной находится на западе Северной Америки, простираясь от Аляски на севере (64° с.ш.) до Калифорнии на юге (30° с.ш.), на востоке до скалистых гор, поднимаясь до 3900 м над уровнем моря [2]. Сосну скрученную подразделяют на три подвида (*Shore pine*, *Sierra lodgepole pine*, *Lodgepole pine*), из которых исследуемый нами подвид *Lodgepole pine* является доминирующим [3].

В Швеции, где на сосну скрученную приходится около 0,6 % от общего запаса лесных земель, специалистами целлюлозной компании «Svenska Cellulosa AB (SCA)», проведены обширные исследования интродукции данного вида. В местных условиях они изучили более 100 экотипов сосны скрученной из семян, заготовленных в Канаде на широтах от 47 до 63 с высотой от 565 до 100 м над уровнем моря, что позволило разработать схему интродукции этой сосны в разных районах Швеции с использованием канадских семян определенных происхождений. Для компании введение экзотических пород являлось решением проблемы нехватки древесины, прогнозируемой для начала XXI века. Исследования показали, что продуктивность сосны скрученной на 30-50 % больше, по сравнению с сосной обыкновенной. Сделан вывод, что для получения технической целлюлозы, древесину сосны скрученной целесообразно смешивать с древесиной сосны обыкновенной, а для производства бумаги – с древесиной ели обыкновенной. Плантации сосны скрученной за пределами Северной Америки подвержены интенсивному лесоводству и являются практичными и экономически эффективными [3,4].

На базе Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова были проведены исследования свойств плантационной сосны скрученной интродуцированной (*Pinus contorta* var. *latifolia* Engelm) в сравнении с сосной обыкновенной дикорастущей. Образцы древесины были отобраны на территории Архангельской области в одном регионе.

По результатам исследования дана сравнительная характеристика свойств древесины дикорастущей и интродуцированной сосны по физическим свойствам. Сосна скрученная в возрасте 22 года имеет высоту 5,5 м, диаметр ствола 15-17 см, что соответствует таким же параметрам сосны обыкновенной, в возрасте 45 лет. При этом сосна скрученная имеет толщину коры 2...3 мм, неоднородную толщину годовых колец, составляющую в ядровой части 4...8 мм, в заболони 1...3 мм, рис. 1.



*а*



*б*

Рис. 1. Поперечный срез исследованной древесины: *а* – сосна скрученная интродуцированная; *б* – сосна обыкновенная дикорастущая

Плотность древесины сосны скрученной составила  $387 \text{ кг/м}^3$ , она дает слабое выделение смолы при рубке, небольшое количество смоляных ходов. Толщина коры исследуемой сосны обыкновенной составила 2...10 мм, толщина годовых колец однородна по всему диаметру и составила 0,5...1,5 мм. Плотность древесины сосны обыкновенной составила  $409 \text{ кг/м}^3$ , при рубке наблюдалось интенсивное выделение смолы, большое количество смоляных ходов [5].

Результаты химического анализа свидетельствуют о схожести древесины сосны скрученной и обыкновенной [5]. При близкой величине содержания целлюлозы ( $49,8 \pm 2,0$  и  $50,9 \pm 2,0$  %) и лигнина ( $24,6 \pm 1,5$  и  $25,9 \pm 1,5$  %), древесина сосны скрученной имеет пониженное содержание пентозанов ( $6,3 \pm 1,0$  против  $8,2 \pm 1,0$ ), экстрактивных веществ ( $1,06 \pm 0,1$  против  $1,87 \pm 0,1$ ) и золы ( $0,16 \pm 0,05$  против  $0,20 \pm 0,05$ ), что вызывает оптимизм при обсуждении перспектив ее химической переработки.

Варку сульфатной целлюлозы проводили на автоклавной системе CAS 420 одновременно в четырех автоклавах, две пробы сосны скрученной и, для сравнения, две пробы сосны обыкновенной. Условия варки: гидромодуль 3, расход активной щелочи на варку 18,5 %; температура варки  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ . Результаты варки представлены в таблице.

Результаты сульфатной варки сосны скрученной и обыкновенной

Параметр	Сосна скрученная	Сосна обыкновенная
Выход а.с. целлюлозы, %	53,6	42,0
Количество непровара, %	0,01	1,41
Число Каппа	39	41
Содержание сухих веществ в черном щелоке, г/л	197	220
Содержание а.щ. в черном щелоке, г/л $\text{Na}_2\text{O}$	4,6	5,3

При одинаковых условиях варки, результаты для сосны скрученной оказались лучше: был получен больший выход целлюлозы, меньший выход непровара при сопоставимом числе Каппа. Вероятно, это обусловлено меньшей плотностью древесины сосны скрученной.

Результаты микроскопических исследований полученной целлюлозы представлены на рис. 2. Для исследований применяли исследовательский моторизованный микроскоп высокого разрешения «ImagerZ2m Carl Zeiss». Как и волокна сосны обыкновенной, волокна целлюлозы сосны скрученной имеют большое количество окаймленных пор. Но в отличие от сосны обыкновенной, волокна целлюлозы из сосны скрученной имеют так же большое количество оконцевых пор.

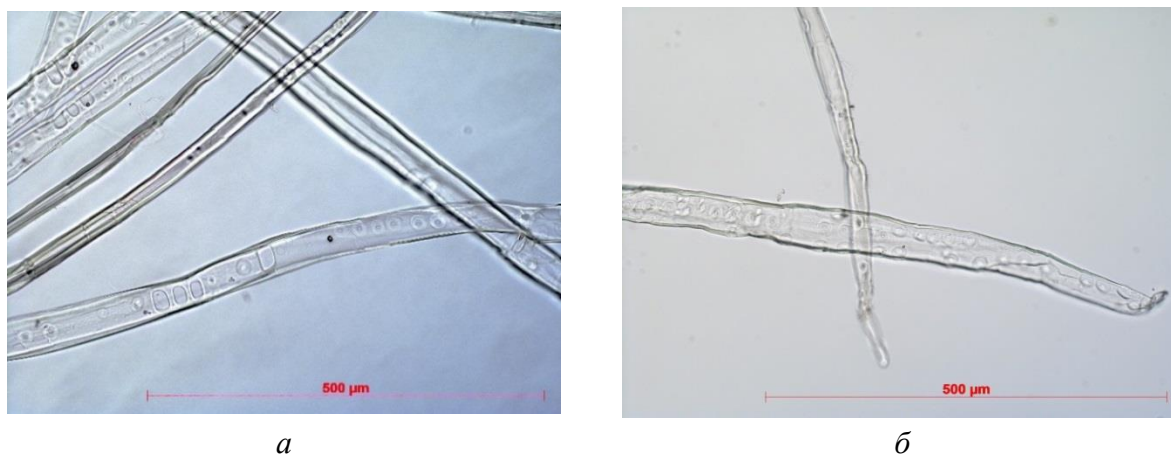


Рис. 2. Микрофотографии целлюлозы сосны: *а* – скрученной интродуцированной; *б* – обыкновенной

**Заключение.** Выращивание древесины в искусственных условиях является перспективным способом повышения продуктивности лесов. Получение достоверной информации о химическом составе древесины лесных культур и бумагообразующих свойствах ее волокон позволяет оценить пригодность их при производстве получения высококачественных видов целлюлозы, бумаги и картона с заданными свойствами.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стафеев Б.Л. Северо-американская сосна скрученная – перспективная порода для интродукционного испытания в Архангельской области //



Вопросы интродукции хозяйственно-ценных древесных пород на Европейский Север. Архангельск: АИЛиЛХ, 1989. С. 35–43.

2. Гутый Л.Н., Федорков А.Л. Экспериментальные культуры сосны скрученной в Сыктывкарском лесничестве республики Коми // Лесн. журнал. 2016. № 1. С. 48–54. (Изв. высш. учеб. заведений)

3. Hämäläinen M. Lodgepole pine – stability after thinning: Master Thesis no. 146/ [Swedish University of Agricultural Sciences]. Alnarp, 2010. 43 p.

4. Novotný P. Lodgepole Pine (*Pinus contorta* Douglas ex Loudon) from the Perspective of Its Possible Utilization in Conditions of Changing Central European Climate [Electronic resource] / P. Novotný, M. Fulín, J. Čáp, J. Dostál – Research Institute, Jíloviště, Czech Republic – Electronic text data. – Open access peer-reviewed chapter. IntechOpen 2018 – 24 p. Mode of access: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79713>, access from IntechOpen (16.01.2019). – Title from screen.

5. Попов А.В., Казаков Я.В., Бабич Н.А. Особенности свойств древесины интродуцированной сосны для использования ее в ЦБП / В сб. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование»: матер. второй междунауч. научн.-технич. конфер. Том 3 / Под. ред. В.М. Гедьо. – СПб.: СПбГЛТУ, 2017. С.220–222.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОСПРЕЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА ПЕППЕРА**

*П.С. Некрасова<sup>1</sup>, В.А. Белый<sup>1</sup>, Е.И. Истомина<sup>1</sup>, Н.И. Богданович<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар.*

<sup>2</sup>*Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск.*

Лигнин – полифенольный природный полимер, присутствующий во всех наземных растениях [1]. Лигнин физически и химически прочно соединяет структуру растительной ткани и его выделение промышленными методами представляет собой весьма сложную химическую задачу. Так же технические формы, полученные извлечением из растительной ткани при помощи различных физико-химических процессов. Лигнин не выделяют целенаправленно; он и его химически видоизменяемые формы

являются отходами лесохимического и биохимического производства. В ходе физико-химической переработки растительной ткани молекулярная масса лигнина уменьшается в несколько раз, а его химическая активность возрастает.

Проблема его рационального использования остается актуальной на протяжении всей истории промышленной химической переработки древесного сырья. В целлюлозно-бумажном производстве и при получении биотоплива лигнин представляет собой отход, который утилизируется сжиганием для обеспечения энергетических нужд предприятий. Однако ведется поиск более высокотехнологичного применения лигнина для получения веществ и материалов с добавочной стоимостью. Причиной активности в этом направлении служат потенциально полезные свойства лигнина, повышенные показатели термостойкости и термопластичности, высокое содержание углерода, что важно для синтеза углеродных материалов.

Одним из наиболее перспективных технологических процессов получения наноструктурированных материалов, в том числе из лигнина, является электроформование [2]. В этом процессе высокое напряжение прикладывается к капилляру, через который подается раствор полимера, в результате действия электростатических сил струя полимера вытягивается по направлению к противоположно заряженному электроду с образованием волокон (электроспиннинг) или рассеивается до получения сферических наночастиц (электроспрей). Противоположно заряженный электрод накапливает на себе наночастицы полимера высушенные от растворителя. Получение сферических наночастиц из лигнина необходимо для создания на их основе катализаторов и сорбентов.

Целью данной работы было установление оптимальных параметров процесса электроспрея, таких как напряжение, расстояние между электродами, концентрация и скорость подачи раствора лигнина в ДМФА, для создания наноразмерных гранул лигнина. Впервые изучено влияние фактора температуры на процесс электроспрея раствора лигнина. В качестве образца лигнина был выделен лигнин березы методом Пеппера [3]. Лигнин был охарактеризован методом нитробензольного окисления и двумерной ЯМР-спектроскопии. Установка для электроспрея состояла из источника высокого напряжения (6 – 14 кВ), шприцевого дозатора (0.1 мл/ч – 1 мл/мин), термостатируемой стеклянной камеры (25 – 60 °С), в которой размещались держатель капилляра (положительно заряженный электрод) и накопительный (заземленный) электрод.

Выявлено, что скорости подачи раствора лигнина больше чем 0.1 мл/ч при комнатной температуре не позволяют получить сухой препарат на накопительном электроде. Однако с повышением температуры пространства камеры до 50°C, был получен препарат сухих дисперсно-однородных гранул лигнина субмикронного размера (200 нм) со скоростью подачи 0.2 мл/ч. Концентрация лигнина варьировалась в диапазоне от 1% до 20%, что соответствовало изменениям в размерах частиц от 200 нм до 1000 нм. Варьирование напряжением (от 6 до 12 кВ), также, как и снижение расстояния между электродами, приводило к получению более мелкодисперсных гранул лигнина. Судя по данным (см. таблицу) метода низкотемпературной адсорбции азота, полученных на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 mri, методом электроспрея, используя заданные параметрами, можно получить нанодисперсные гранулы лигнина с развитой удельной поверхностью.

Поверхностные свойства гранул лигнина Пеппера (условия электроспрея: 10% раствор лигнина, 30°C, дистанция 20 см, напряжение 12 кВ (ЭС), в сравнении с исходным образцом (ИСХ) по ВЕТ (I); T-plot, Carbon Black STSA (II); ВJHдес, Broekhoff-de Boer (III); Horvath-Kawazoe (IV); Dubinin-Radushk (V)

Обра- зец	УП*	УП мезо- и макро- пор	УП мезопор (1,7-50нм)	$V_{\Sigma\text{пор}}$	$V_{\text{мезопор}}$ (1,7-50нм)	$V_{\text{микропор}}$	$V_{\text{микропор}}$	Средняя ширина микропор
	м <sup>2</sup> /г	м <sup>2</sup> /г	м <sup>2</sup> /г	см <sup>3</sup> /г	см <sup>3</sup> /г	см <sup>3</sup> /г	см <sup>3</sup> /г	нм
	I	II	III	I	III	IV	V	IV
ЭС	30	17.9	17.6	0.055	0.055	0.009	0.005	1.80
ИСХ	20	14.0	10.2	0.027	0.026	0.006	0.003	1.76

\*УП – удельная поверхность

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская Химия древесины и синтетических полимеров: Учеб. для вузов. - СПб: СПбЛТА, 1999. - 628 с.
2. А.Т. Матвеев, И.М. Афанасов. Получение нановолокон методом электроформования. // М.: МГУ, 2010, 83 с.
3. J.M. Pepper, M. Siddiqueullah. The effect of initial acid concentration on the lignin isolated by the acidolysis of aspen wood. // Canad. J. Chem., V. 39, 1961. P. 1454–1461.

## ТЕКСТУРНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОМОТИРОВАННЫХ Fe-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА-ИРГИ (АМЕНАНШИЕР) - В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ СО

*Г.В. Панкина, П.А. Чернавский, В.В. Лунин*

*Московский государственный университет имени Ломоносова,  
Химический факультет, Ленинские Горы, д.1, стр.3, Москва, 119992,  
Россия. pankina5151@inbox.ru*

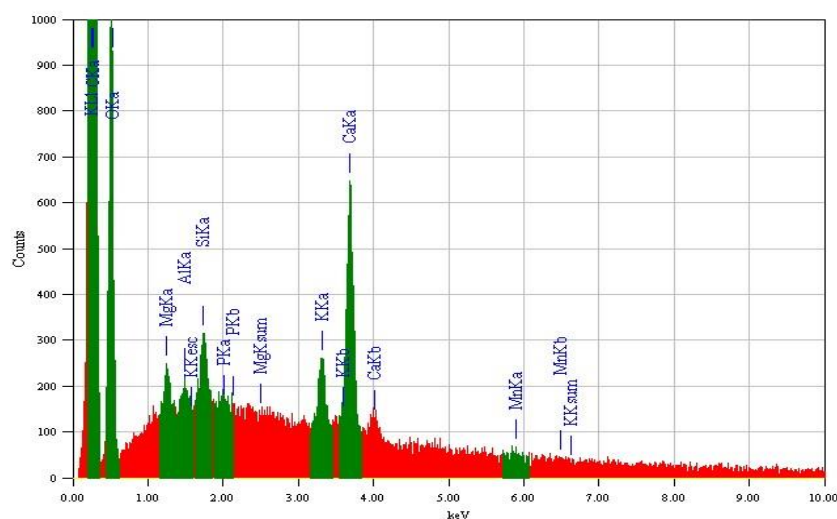
The carbon material (CM) as support of Bi-promoted Fe-containing catalysts of Fischer-Tropsch synthesis (FTS) were investigated. Carbon material were formed from vegetable biomass sample as amenanchier. When activated in synthesis gas, the promotion of bismuth Fe-catalysts in both the carbon (C) and the carbon with spinel (AMSH) significantly affects the amount of magnetite in the original sample. When the Fe/C catalyst is activated in the synthesis gas, only Hegg carbide is formed, and the promotion of Fe/C catalyst by bismuth does not affect the amount of Hegg carbide formed. When the catalyst Fe/C + AMSH is activated in synthesis gas,  $\epsilon'$ -Fe<sub>2.2</sub>C is formed along with  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>. The promotion of Fe/C + AMSH catalyst by bismuth increases the amount of Hegg carbide  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> and decreases the amount of  $\epsilon'$ -Fe<sub>2.2</sub>C.

Большой интерес исследователей в последнее время к изучению углеродных материалов (УМ) на основе возобновляемых природных источников, таких как древесина различных пород, сахара и т.д. связан с возможностью их использования в качестве недорогих носителей катализаторов, в частности, синтеза Фишера-Тропша (СФТ) [1]. Немалым достоинством УМ, как носителей катализаторов, считается отсутствие оксид-оксидного взаимодействия (ООВ) между прекурсором и подложкой, приводящего на стадиях приготовления катализаторов к образованию трудно-восстанавливаемых промежуточных соединений типа шпинельных структур [2]. Металлсодержащие катализаторы, нанесенные на пористые углеродные носители, востребованы при селективном получении C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкенов, C<sub>5+</sub> – углеводородов и жидких парафинов в процессе гидрирования СО (СФТ).

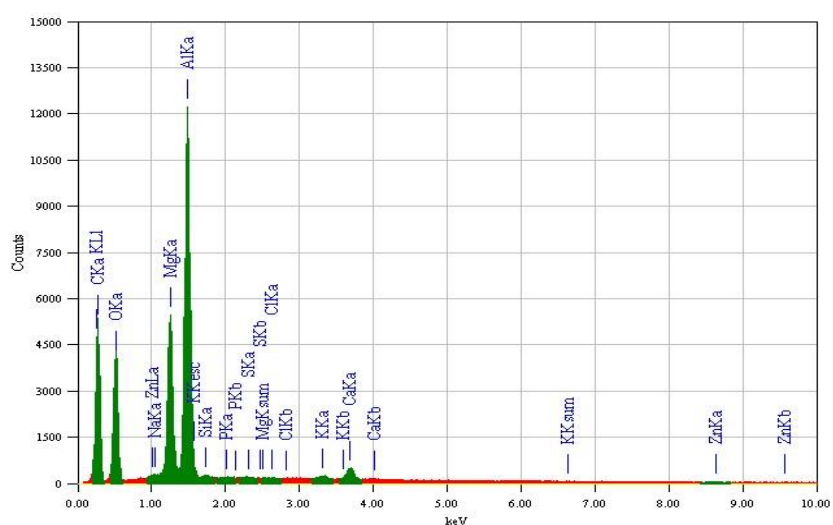
В настоящей работе углеродные материалы на основе растительной биомассы – ирги – C<sub>Am</sub> и механической смеси C<sub>Am</sub> +АМШ, где АМШ- алюмо-магниева шпинель – изучены в качестве носителей Fe-содержащих и промотированных висмутом (0.6 масс.%) катализаторов СФТ. Нитрат железа наносили на предварительно приготовленный УМ - C<sub>Am</sub>, который

перед использованием химически активировали  $K_2CO_3$  для формирования анизотропных соединений углерода, несколько раз отмывали горячей дистиллированной водой от ионов калия, а затем сушили при  $90^\circ C$  на воздухе и кальцинировали при  $500^\circ C$  в течение нескольких часов в атмосфере азота. Носитель  $C_{Am} + AMШ$  готовили тщательным перетиранием смеси в весовом соотношении 1:1, а затем также подвергали отжигу.

Элементный состав УМ и синтезированных катализаторов (масс.%) определяли методом локальной энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) (рис. 1) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а массовое содержание железа определяли методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии (РФС). Удельную поверхность образцов и распределение пор по объемам оценивали по методу низкотемпературной адсорбции азота.



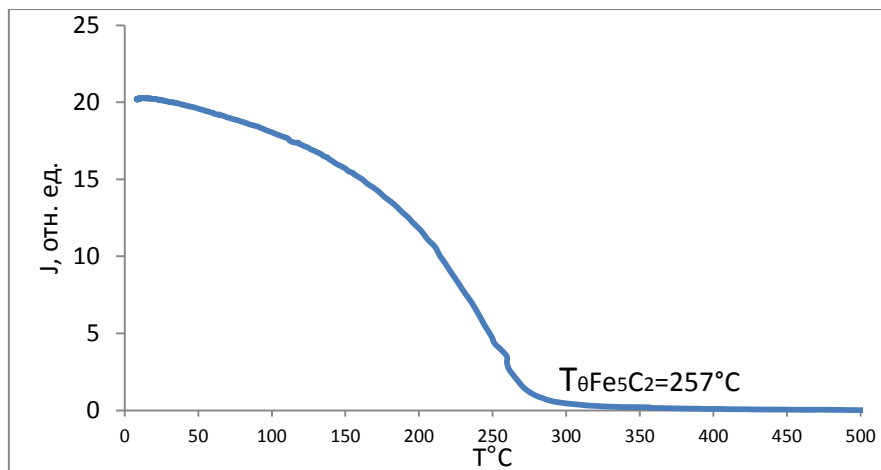
а



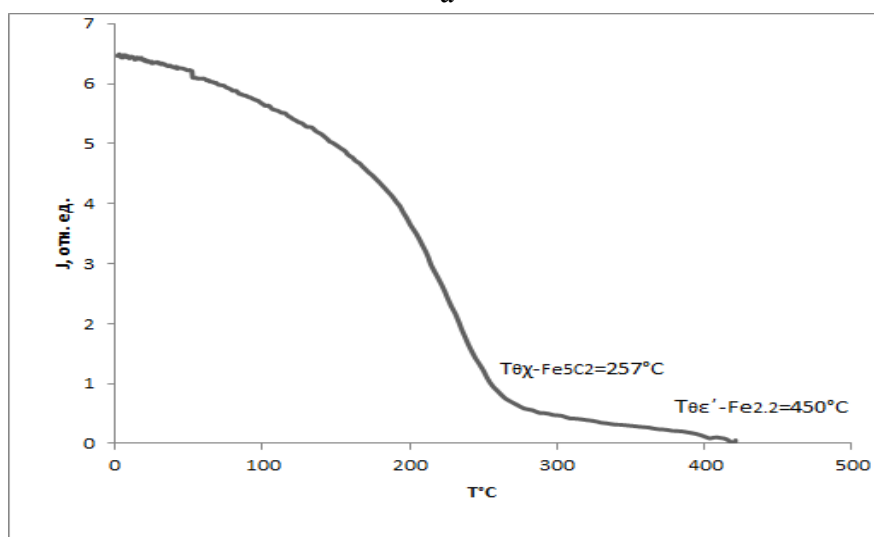
б

Рис. 1. Спектры ЭДС носителей: а) УМ на основе ирги, б) смесь УМ и алюмо-магниевого шпинели (АМШ) в массовом соотношении 1:1

Магнитометрическим методом *in situ* восстанавливали образцы катализаторов в смеси CO/H<sub>2</sub> до постоянного значения намагниченности, затем охлаждали до комнатной T и снимали термомагнитную кривую (ТМК) с целью определения состава полученных продуктов (рис. 2).



а



б

Рис. 2. Термомагнитная зависимость (ТМК) для: а) 15%Fe/C<sub>Am</sub> и 15%FeBi/C<sub>Am</sub>, б) 15%Fe/C<sub>Am</sub>+АМШ

Из рис. 2, а следует, что после активации катализаторов Fe/C<sub>Am</sub> и FeBi/C<sub>Am</sub> в синтез-газе образуется карбид Хэгга  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> с температурой Кюри  $T_{\theta} = 257^{\circ}\text{C}$ . Температуру Кюри определяли по пересечению касательной к термомагнитной кривой с осью X. Характерно, что ТМК для систем Fe/C+АМШ (рис. 2, б) и FeBi/C+АМШ имеет бимодальный вид, т.е. отчетливо виден перегиб, разделяющий кривую на 2 части, отвечающую различным температурам Кюри. Так,  $J_{\text{общ}} = J_{\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2} + J_{\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}}$ , где температура Кюри карбида  $\epsilon'$ -Fe<sub>2.2</sub>C составляет  $T_{\theta} = 450^{\circ}\text{C}$ .

Определение магнитных характеристик, приведенных в таблице, проводили из зависимости намагниченности  $J$  от величины магнитного поля  $H$  при  $T$  комн. до восстановления и сразу после восстановления образцов в атмосфере синтез-газа.

В таблице представлены магнитные характеристики образцов 15%Fe/C<sub>Am</sub>, 15%Fe/C<sub>Am</sub>+АМШ, 15%FeBi/C<sub>Am</sub> и 15%FeBi/C<sub>Am</sub>+АМШ: коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность.

Применение метода магнитной гранулометрии (зависимость  $H - J$ , где  $H$  – величина магнитного поля в кЭ,  $J$  – удельная намагниченность в отн. ед.) позволило оценить количество образовавшегося продукта:  $m = I_s/I^0$ , где  $I^0$  – удельное значение намагниченности магнетита и карбида Хэгга, соответственно.

Образец	Js,эл. магн. ед.	Jr,эл. магн. ед.	Hс, кЭ	масс.% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Js,эл. магн. ед.	Jr, эл. магн. ед.	Hс, кЭ	масс.% $\chi$ -Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> - $\epsilon'$ -Fe <sub>2,2</sub> C
	до активации в СО/Н <sub>2</sub>				после активации в СО/Н <sub>2</sub>			
Fe/C <sub>Am</sub>	130.0	6.4	48.0	14.0	286.0	56.0	404.0	20.0
FeBi/C <sub>Am</sub>	172.0	12.0	54.0	19.0	260.0	85.0	617.0	18.0
Fe/C+Ш	92.0	15.0	76.0	20.0	58.0	29.0	626.0	6.6/1.4
FeBi/C+Ш	134.0	14.0	82.0	27.0	213.0	64.0	423.0	25.5/1.5

Из таблицы следует, что при активации в синтез-газе промотирование висмутом как УМ, так и смеси УМ со шпинелью несущественно влияет на количество магнетита в исходном образце.

При активации в синтез-газе катализатора Fe/C<sub>Am</sub> образуется только карбид Хэгга, а промотирование висмутом катализатора Fe/C<sub>Am</sub> не влияет на количество образованного карбида Хэгга. При активации в синтез-газе катализатора Fe/C<sub>Am</sub>+АМШ наряду с  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> образуется  $\epsilon'$ -Fe<sub>2,2</sub>C, однако промотирование висмутом катализатора Fe/C<sub>Am</sub>+АМШ повышает количество карбида Хэгга  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> и понижает количество  $\epsilon'$ -Fe<sub>2,2</sub>C (в процентном выражении).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Castro C.S., Guerreiro M.C., Oliveira L.C.A. etc. Iron oxide dispersed over activated carbon.: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. [Текст] //Appl. Catalysis A. General. -2013. -209. -V. 367. - p. 53-58.
2. Чернавский П.А., Лунин В.В.: Оксид-оксидное взаимодействие в нанесенных катализаторах. [Текст] // ЖФХ. -1994. –Т.34. -№3. –с. 531-539.

3. Wei Chu, Petr A. Chernavskii, Léon Gengembre, Galina V. Pankina, Pascal Fongarland and Andrei Y. Khodakov.: Cobalt Species in Promoted Cobalt Alumina Supported Fischer-Tropsch Catalysts. [Text] // J. Catal. –2007. - V. 252. -p.215-230.

### **ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОРОДЫ ДРЕВЕСИНЫ В АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*В.М. Пожидаев, В.М. Ретивов, Е.И. Панарина, Е.Б. Яцишина*  
*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,*  
*Москва*

53 coniferous wood species samples and 77 leafy wood species samples of central Russia trees were studied by single attenuated total internal reflectance IR spectroscopy method. Specific absorption bands in the studied samples IR spectra were described and absorption bands areas characteristic for coniferous and leafy wood species were discovered. Characteristic differences in coniferous and leafy wood species spectra suitable for their identification were established. Three archaeological materials wood species identification was performed using the established characteristic differences

Древесные останки являются частыми находками в археологических раскопках, а также экспонатами в исторических музеях. Для атрибуции археологических и музейных материалов важно определение породы древесины, из которой они изготовлены. Разработка новых методов исследования природы археологических древесных материалов позволит получить новую историческую информацию, провести достоверную атрибуцию музейных предметов, интерпретировать связанный с ними исторический контекст, раскрыть подлинный информационный потенциал памятника, обеспечить современный уровень его хранения и реставрации.

Остатки древних предметов, найденные при археологических изысканиях, часто имеют небольшие размеры и представляют большую историческую ценность. В связи с этим, особое предпочтение имеет использование неразрушающих методов анализа. Одним из таких методов является инфракрасная спектроскопия, которая позволяет проводить



исследования без разрушения, что в приложении к археологическим артефактам представляет серьезное преимущество.

ИК-Фурье-спектроскопия (FTIR) является полезным аналитическим методом для характеристики химии древесины с минимальной обработкой образцов. Он эффективен по времени и для получения спектра требует лишь небольших количеств материала [1-5]. Большой вклад в изучение ИК-спектроскопии современной древесины и её основных компонентов был внесен коллективом авторов под руководством Карклинь В.Б. [6-11] еще во второй половине 20-го столетия и были отмечены характерные особенности в спектрах поглощения разных пород.

Для исследования были отобраны образцы древесины основных пород деревьев, произрастающих в средней полосе России. Образцы древесины кедра и кипариса отобраны на юге Краснодарского края. С целью обеспечения максимально возможной представительности проб был проведен сбор образцов древесины разного возраста и сохранности (свежая, упавшая и пролежавшая на земле несколько лет) вне зоны влияния антропогенных факторов современной окружающей среды. Образцы отбирались от деревьев на свежих порубках путем сбора опилок после спила ближе к сердцевине ствола, исключая отбор материала коры и ближайшей к ней древесины. Размеры древесных стволов 15-65 см в диаметре. Для анализа образцы измельчали и высушивали на открытом воздухе при температуре 40-45°C до остаточной влажности не более 7%. Размеры образцов: около 1x1 и толщиной около 0.1 мм. Характеристика исследуемых пород деревьев, а также количество отобранных образцов представлены в таблице.

Порода дерева	Латинское название	Количество образцов
Сосна обыкновенная	<i>Pinus sylvestris</i>	15
Ель обыкновенная или Ель европейская	<i>Picea abies</i>	12
Можжевельник обыкновенный	<i>Juniperus communis</i>	11
Лиственница европейская	<i>Larix decidua</i>	7
Кедр ливанский	<i>Cedrus libani</i>	5
Кипарис	<i>Cupressus</i>	3
Осина обыкновенная или Тополь дрожащий	<i>Pópulus trémula</i>	9
Клён остролистный или Клён платановидный	<i>Acer platanoídes</i>	7
Липа сердцевидная или Липа мелколистная	<i>Tilia cordata</i>	12
Берёза повислая	<i>Betula pendula</i>	17
Ольха серая или Ольха белая	<i>Alnus incana</i>	7
Вяз гладкий или Вяз обыкновенный	<i>Ulmus laevis</i>	6
Дуб черешчатый или Дуб обыкновенный	<i>Quercus robur</i>	19

Съемка ИК-спектров проводилась на ИК-Фурье спектрометре Vertex-70 (Bruker) с приставкой однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, ATR) с кристаллом ZnSe. Разрешение: 4 см<sup>-1</sup>, количество сканов фона/образца: 16 (относительно воздуха), диапазон измерений: 4000-600 см<sup>-1</sup>.

Анализ полученных ИК-спектров показал наличие областей характерного поглощения хвойных и лиственных пород. Отнесение, выявленных полос поглощения, колебаниям соответствующих функциональных групп и связей, проведенное по данным литературы. По результатам анализа ИК-спектров были определены основные различия в положении максимумов поглощения хвойной и лиственной древесины в пяти характеристичных областях спектра, соответствующие колебаниям различных связей гваяцильного и сирингильного колец лигнинов, которые можно использовать для идентификации породы: 1665-1593, 1515-1505, 1270-1225, 875-830 и 815-805 см<sup>-1</sup>.

С целью оценки возможности применения метода ИК-спектроскопии для идентификации породы древесины археологических предметов были выбраны три образца из коллекции Государственного исторического музея (ГИМ). Образцы имели хорошую сохранность и были предварительно проанализированы, традиционным для идентификации породы древесины, методом оптической микроскопии. По результатам микроскопических исследований образцы № 1 и 3 были идентифицированы, как Можжевельник обыкновенный (*Juniperus communis*), образец № 2 – Вяз обыкновенный (*Ulmus laevis*).

Описание археологических образцов древесины приведены в таблице.

Образец	Описание, происхождение
Образец 1	Труха от деревянной шкатулки. Первая половина 2 в. н.э. Некрополь Пантикапея, Керчь, Крым.
Образец 2	Образец фрагмента деревянного настила. XXIV в. до н. э. Республика Калмыкия, Средние Ергени, курган 6, погребение 3. Катакомбная культура.
Образец 3	Труха от деревянного саркофага. Первая половина 2 в. н.э. Некрополь Пантикапея, Керчь, Крым.

Используя характеристичные полосы поглощения была проведена идентификация породы древесины трех археологических образцов. На основании анализа ИК-спектров была идентифицирована древесина

хвойной породы в образцах № 1 и № 3 и лиственной породы в образце № 2. Полученные результаты совпадают с предварительной идентификацией, проведенной методом оптической микроскопии, что предполагает хорошие перспективы использования метода ИК-спектроскопии для идентификации породы древесины археологических образцов.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам Государственного исторического музея Н.И. Шишлиной, Д.В. Журавлеву и Е.С. Азарову за предоставленные для исследования археологические материалы.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Faix O., Bottcher J.H.* The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood // *Holz. Roh. Werkst.* 1992. V. 50. P. 221.
2. *Popescu C.M., Popescu M.C., Singurel G., Vasile C., Argyropoulos D.S., Willfor S.* Spectral characterization of eucalyptus wood // *Appl. Spectrosc.* 2007. V. 61. P. 1168.
3. *Banks W.B., Owen N.L.* FTIR studies of hydrophobic layers on wood // *Spectrochim. Acta A.* 1987. V. 43. P. 1527.
4. *Moore A.K., Owen N.L.* Infrared spectroscopic studies of solid wood // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2001. V. 36. P. 65.
5. *Higuchi T.* *Biochemistry and Molecular Biology of Wood.* 1997. Berlin: Springer-Verlag. 362 p.
6. *Карклин В.Б., Трейманис А.П., Громов В.С.* ИК-спектроскопия древесины и её основных компонентов // *Химия древесины.* 1975. № 2. С.45.
7. *Карклин В.Б., Якобсон М.К., Столдере И.А.* ИК-спектроскопия древесины и её основных компонентов // *Химия древесины.* 1975. № 3. С. 100.
8. *Карклин В.Б., Охерина Е.Э.* ИК-спектроскопия древесины и её основных компонентов // *Химия древесины.* 1975. № 4. С.49.
9. *Карклин В.Б., Эйдус Я.А., Крейцберг З.Н.* ИК-спектроскопия древесины и её основных компонентов // *Химия древесины.* 1977. № 4. С. 86.
10. *Карклин В.Д.* ИК-спектроскопия древесины и её основных компонентов. V. количественное сравнение ИК-спектров древесины на основе внешнего стандарта –гексаферрицианида калия // *Химия древесины.* 1975. № 1. С. 56.
11. *Карклин В.Б., Крейцберг З.Н., Екабсоне М.Я.* ИК-спектроскопия древесины и её основных компонентов. VII. Определение по ИК-спектрам содержания лигнина в препаратах березовой древесины, разрушенной грибом *Fomitopsis pinicola* // *Химия древесины.* 1975. № 2. С. 53.

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИОКСАНЛИГНИНА БЕРЕЗЫ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

*Н.Р. Попова, Т.В. Торцева, Л.Д. Комиссарова  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова n.porova@narfu.ru*

Исследовано влияние продолжительности, рН среды, природы и концентрации катализатора, концентрации надуксусной кислоты и температуры на образование низкомолекулярных продуктов окисления диоксанлигнина березы.

Целью данной работы является исследование образования низкомолекулярных продуктов при каталитическом окислении диоксанлигнина березы надуксусной кислотой.

В качестве объекта исследований использовали диоксанлигнин, выделенный из древесины березы по методу Пеппера (см. таблицу).

Функциональный состав диоксанлигнина березы

Препарат лигнина	Сильнокислые карбоксильные группы, %	Карбонильные группы, %	Фенольные гидроксильные группы, %
Диоксанлигнин березы	0,73±0,04	3,61±0,18	1,13±0,06

В качестве окислителя использовалась надуксусная кислота. В качестве катализаторов - пероксованадомолибдофосфат натрия и пероксомарганецсодержащий ванадомолибдофосфат натрия, которые образуются при взаимодействии  $\text{Na}_7[\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]$  (ПОМ) и  $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$  (ПОМ1) с надуксусной кислотой (НУК) в соотношении концентраций [ПОМ]:[НУК] = 1:40 [1].

Каталитическое окисление лигнина осуществляли в реакционной ячейке при постоянном перемешивании и термостатировании. рН в растворе создавали путем добавления в определенных количествах 0,1н растворов HCl и NaOH и контролировали с помощью рН-метр-иономера «Эксперт-001-3-0.1».

Отделение высокомолекулярной фракции продуктов окисления лигнина осуществляли путем подкисления раствора HCl(конц.) с последующим центрифугированием. Образующийся фугат анализировали на содержание низкомолекулярных продуктов окисления. Идентификацию и определение

содержания низкомолекулярных продуктов окисления проводили хромато-масс-спектрометрическим методом (Shimadzu QP-2010 Plus) по методике [1].

Было установлено, что основными низкомолекулярными продуктами окисления диоксанлигнина березы являются ванилин, сиреневый альдегид и 2,6-диметоксибензохинон, который в свою очередь является продуктом окисления сиреневого альдегида. Исследовано влияние продолжительности процесса (рис. 1), pH (рис. 2), концентрации катализатора (рис. 3), концентрации надуксусной кислоты (рис. 4), температуры (рис. 5) на процесс образования низкомолекулярных продуктов.

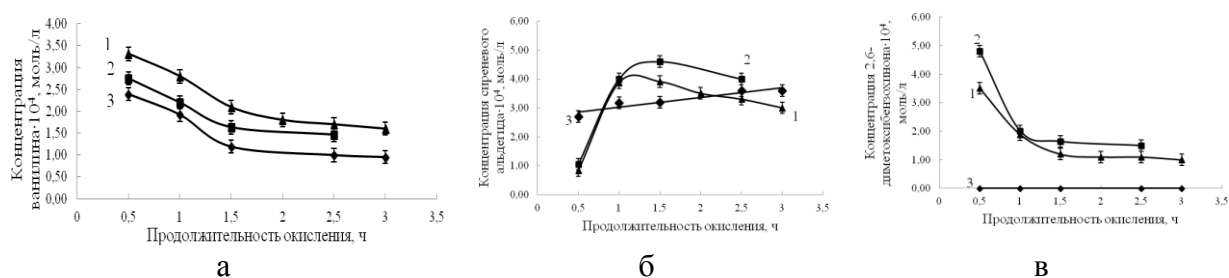


Рис. 1. Зависимость концентрации ванилина (а), сиреневого альдегида (б), 2,6 – диметоксибензохинона (в) от продолжительности процесса окисления, в присутствии катализатора: 1 – ПОМ; 2 – ПОМ1; 3 – в отсутствие катализатора

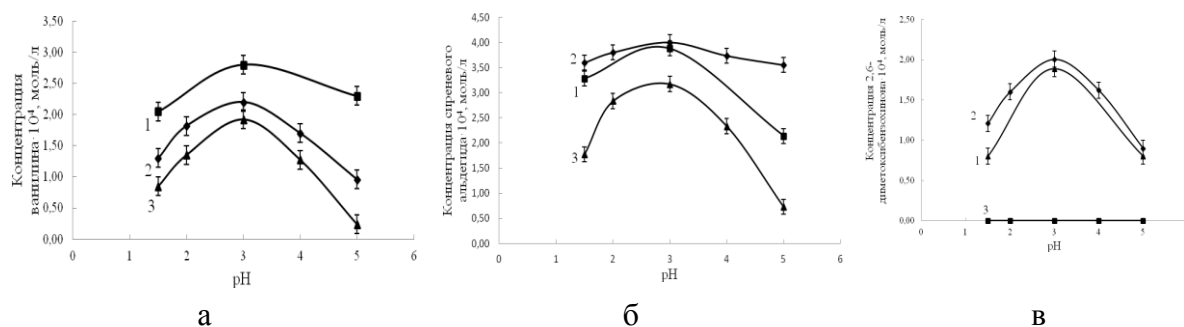


Рис. 2. Зависимость концентрации ванилина (а), сиреневого альдегида (б), 2,6 – диметоксибензохинона (в) при окислении диоксанлигнина от pH раствора, в присутствии катализатора: 1 – ПОМ; 2 – ПОМ1; 3 – в отсутствие катализатора

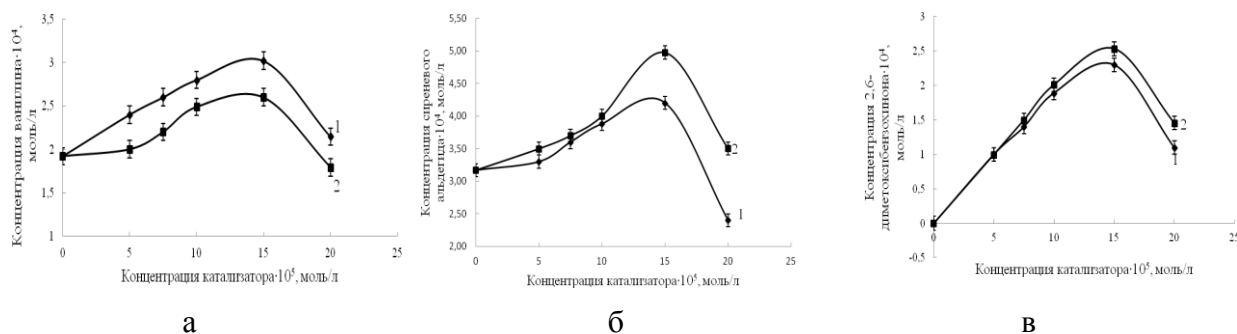


Рис. 3. Зависимость концентрации ванилина (а), сиреневого альдегида (б), 2,6 – диметоксибензохинона (в) при окислении диоксанлигнина от концентрации катализатора, в присутствии: 1 – ПОМ; 2 – ПОМ1.

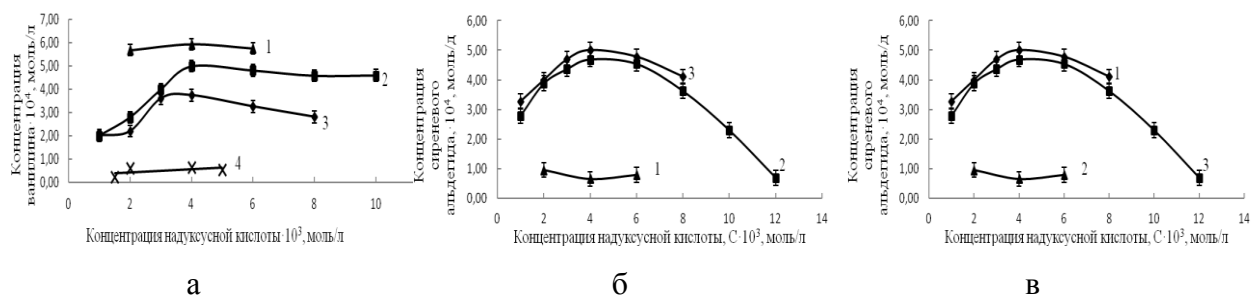


Рис. 4. Зависимость концентрации ванилина (а), сиреневого альдегида (б), 2,6 – диметоксибензохинона (в) при окислении диоксанлигнина от концентрации надуксусной кислоты, в присутствии катализатора: 1 – ПОМ (продолжительность - 0,5 часа); 2 – ПОМ (продолжительность – 1,0 час); 3 – ПОМ1 (продолжительность – 1,0 час); 4 – окисление диоксанлигнина ели в присутствии ПОМ1.

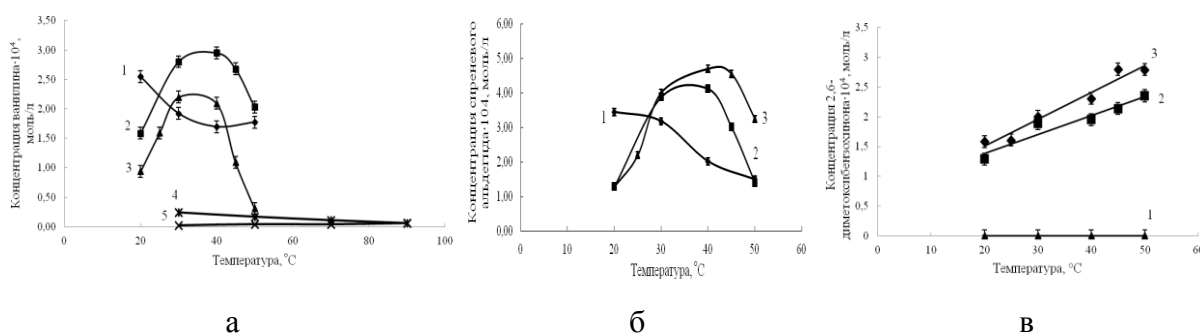


Рис. 5. Зависимость концентрации ванилина (а), сиреневого альдегида (б), 2,6 – диметоксибензохинона (в) при окислении диоксанлигнина от температуры: 1 – в отсутствии катализатора; 2 – в присутствии ПОМ; 3 – в присутствии ПОМ1; 4 – окисление диоксанлигнина ели в присутствии ПОМ1; 5 - окисление диоксанлигнина ели в отсутствии катализатора.

В результате проведенных исследований установлено, что катализаторы проявляют каталитическую активность в процессе образования низкомолекулярных продуктов, при этом максимальное количество ванилина и 2,6-диметоксибензохинона образуется при продолжительности процесса 0,5 часа, максимальное количество сиреневого альдегида наблюдается при продолжительности 1,0 час (рис. 1). Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к дальнейшим превращениям данных веществ и снижению их концентраций.

Исследование рН показало, что наибольшее количество низкомолекулярных веществ образуется при рН 3 (рис. 2). Данный факт обусловлен стабильностью катализатора и надуксусной кислоты в этой области рН. При рН<3 и при рН>3 катализаторы подвергаются деструктивной диссоциации [1].

Анализ полученных данных по исследованию влияния концентрации катализатора показал (Рис.3), что наибольшее количество ванилина, сиреневого альдегида и 2,6 – диметоксибензохинона в экспериментах с ПОМ и ПОМ1 образуется при их концентрации -  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Дальнейшее уменьшение содержания низкомолекулярных продуктов с увеличением концентрации катализатора связано с их дальнейшими превращениями.

Исследование влияния концентрации надуксусной кислоты показало (Рис.4), что наибольшее количество ванилина и сиреневого альдегида в экспериментах как с ПОМ, так и с ПОМ1 образуется при концентрации надуксусной кислоты  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, что соответствует соотношению  $[\text{ПОМ1}] : [\text{НУК}] = 1 : 40$ . Как было показано в работе [1] подобный факт объясняется образованием пероксокомплексов, которые являются каталитически более активными, чем сами полиоксометаллаты. Сравнение результатов образования ванилина при окислении диоксанлигнина ели и диоксанлигнина березы показало, что в последнем случае образуется значительно большее его количество, что связано с большей реакционной способностью диоксанлигнина березы.

Наибольшее количество ванилина и сиреневого альдегида при исследовании влияния температуры образуется при  $30-40^\circ\text{C}$  (рис. 5), дальнейшее увеличение температуры приводит к их превращениям.

Таким образом, исследования влияния основных параметров процесса на образование низкомолекулярных продуктов окисления показали, что наилучшие результаты были получены при продолжительности 0,5-1,0 час, при рН3, при соотношении  $[\text{ПОМ1}] : [\text{НУК}] = 1 : 40$ , температуре  $40^\circ\text{C}$ , при этом выход ванилина и сиреневого альдегида в сумме составлял 18 % в пересчете на диоксанлигнин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова Н.Р., Белоглазова А.Л., Боголицын К.Г., Торцева Т.В., Верхоломова К.М., Покрышкин С.А. Окисление модельных соединений лигнина надуксусной кислотой в условиях гомогенного катализа полиоксометаллатами // Журнал общей химии. 2014.Т.84.№11.Р. 1794-1799.

## ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ СОРБЦИИ ВОДЫ ДИОКСАНЛИГНИНОМ БЕРЕЗЫ

*Ю.А. Попова, С.Л. Шестаков, А.Ю. Кожевников*  
*Северный (Арктический) Федеральный университет*  
*имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным*  
*оборудованием «Арктика»*

The processes of water sorption by birch dioxan lignin are studied with solid-state NMR spectroscopy. It was found that lignin absorbs the amount of water equal to 55% of sample weight at maximum relative humidity of the air. Using the  $^1\text{H}$ -NMR spectra, it was found that the lignin is hydrated in the whole volume, however, the distribution of water at the likely sorption sites is uneven. It was obtained with use of  $^{31}\text{P}$ -NMR and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy that the main part of all adsorbed water (~ 68%) accounts for the aromatic part of lignin and about 32% for aliphatic.

В настоящее время возобновился интерес к исследованию структурных особенностей лигнина в связи с появлением спектрометров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения и развитием твердотельной спектроскопии ЯМР [1,2]. Одной из особенностей спектроскопии ЯМР является возможность изучения сорбированной полимерами воды. Способность лигнина поглощать и удерживать некоторое количество воды является важным аспектом в изучении его свойств. Известно, что лигнины хвойных и лиственных пород обладают разными структурными особенностями. Целью работы является изучение сорбции воды лигнином лиственных пород древесины с помощью твердотельной спектроскопии ЯМР.

В качестве представительного лигнина лиственных пород древесины выбран диоксанлигнин березы повислой (*Betula pendula*), полученный по методу Пеппера. При подготовке образца для анализа  $^{31}\text{P}$ -ЯМР в целях установления количества гидроксильных групп лигнина использована методика фосфитилирования [3, 4]. Для твердотельного анализа на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  сухие образцы лигнина насыщались водой в эксикаторах с фиксированной относительной влажностью воздуха (RH).

Спектры ЯМР регистрировали с помощью ЯМР-спектрометра Bruker AVANCE III 600. Полученные спектры обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения «TopSpin».



По результатам спектроскопии  $^{31}\text{P}$ -ЯМР (рис. 1.) определены массовые доли ОН-групп в исследованном лигнине: 6,54% алифатических, 2,64% сиригильных, 1,08% гваяцильных, 0,46% карбоксильных.

При низких влагосодержаниях в спектрах твердотельного  $^1\text{H}$ -ЯМР наблюдаются два широких сигнала (рис. 2). При повышении влагосодержания сигналы постепенно сливаются, и ширина усредненного сигнала уменьшается. Усредненный сигнал занимает промежуточное положение между сигналами связанной ( $\sim 8,5$  м.д.) и почти свободной ( $\sim 5$  м.д.) воды, следовательно, протоны свободной воды с повышением влагосодержания более интенсивно вовлекаются в протонный обмен, и их подвижность уменьшается за счет образования множественных водородных связей. Таким образом, по данным спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР можно сделать вывод, что при набухании вода проникает в более глубокие структуры полимера и большинство протонов участвуют в процессах быстрого обмена. Положение сигнала  $^1\text{H}$ -ЯМР определяется сорбционной емкостью полимера (табл. 1) относительно воды, сорбированной из воздушной среды при заданной относительной влажности.

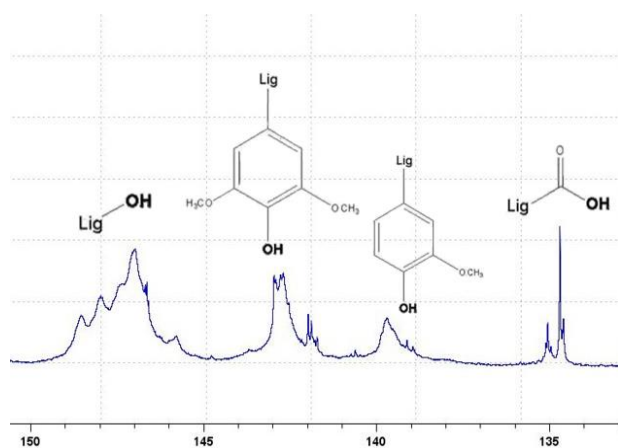


Рис. 1. Спектр  $^{31}\text{P}$ -ЯМР образца лигнина березы

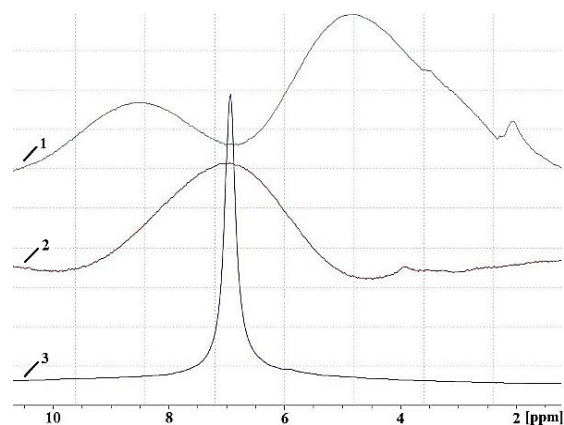


Рис. 2. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР образцов лигнина, выдержанных при RH: 1) 11%; 2) 32%; 3) 100%

Таблица 1. Сорбционная емкость образцов лигнина по отношению к воде, сорбированной из воздушной среды

RH, %	100	95	75	58	32
Сорбционная емкость на 1 мг лигнина, мг	0,543	0,196	0,054	0,030	0,006

Так как гидратируется весь полимер, представляет интерес механизм гидратации, в частности, распределение мест сорбции воды в лигнине.

При изменении влажности положение сигналов твердотельного  $^{13}\text{C}$ -ЯМР практически не изменяется, но с ростом влагосодержания изменяется ширина сигналов. Уменьшение ширины сигнала свидетельствует об увеличении подвижности группировки атомов, отвечающих данному сигналу [5]. На рис. 3 показана зависимость ширины линий сигналов  $^{13}\text{C}$ -ЯМР от влагосодержания образцов. На основании таблиц химических сдвигов [6] и отнесения полос спектра [3] установлено, каким атомным группам отвечают наблюдаемые сигналы.

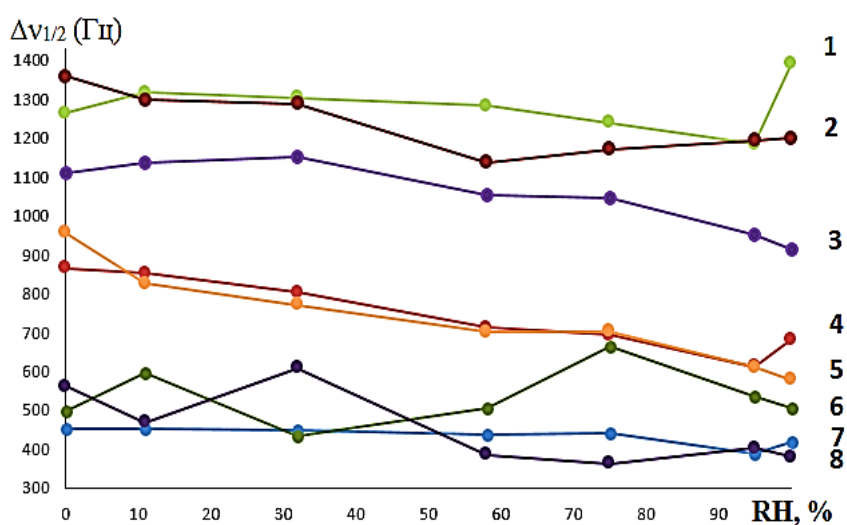


Рис. 3. Зависимость ширины линий в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР от влагосодержания (RH): 1)  $\delta = 74,5$  м.д.; 2)  $\delta = 136,7$  м.д.; 3)  $\delta = 85,5$  м.д.; 4)  $\delta = 62,2$  м.д.; 5)  $\delta = 115,5$  м.д.; 6)  $\delta = 150,0$  м.д.; 7)  $\delta = 58,0$  м.д. 8)  $\delta = 155,5$  м.д.

В табл. 2 приведены относительные изменения ширины выбранных сигналов при изменении влагосодержания от 0 % до 100 %. На основании относительных изменений ширины выбранных сигналов видно, что фрагменты образца гидратируются неравномерно, и некоторые группы сорбируют воду более активно, чем другие. Предположив, что вся сорбированная вода аккумулируется вокруг указанных функциональных групп, можно вычислить доли от общего количества воды, приходящиеся на каждый тип групп (табл. 2). Наибольшее количество воды сорбируется метоксильными и гидроксильными группами лигнина. Так как подвижность атомов, не связанных с указанными группами, также увеличивается с ростом влагосодержания, то предполагается, что в

определенной степени гидратируются и гидрофобные фрагменты макромолекул.

Диоксанлигнин березы способен сорбировать из газовой фазы до 55 % воды по массе. При этом около 68 % всей сорбированной воды приходится на ароматическую часть лигнина и около 32 % на алифатическую. Согласно данным спектроскопии  $^{31}\text{P}$ -ЯМР, количества синрингилпропановых и гваяцилпропановых структурных единиц в образце соотносятся как 2,44:1, следовательно, на долю синрингильных и гваяцильных групп приходится ~ 48,2 % и ~ 19,8 % сорбированной воды соответственно.

Таблица 2. Ширина линий  $\Delta\nu_{1/2}$  (Гц) в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР лигнина с различным влагосодержанием (RH) и массовая доля воды, поглощенной различными функциональными группами

$\delta$ , м.д.	Группы	Ширина линии, Гц		Кратность изме- нения ширины	Коли- чество весовых частей	Массовая доля воды, %
		RH = 0%	RH = 100%			
58,0	$\text{OCH}_3$ в Ar- $\text{OCH}_3$	452	420	1,076	1,00	<b>13,75</b>
62,2	$\text{C}_\gamma$ $\beta$ -O-4 связи	866	681	1,272	1,18	<b>16,26</b>
74,5	$\text{C}_\alpha$ $\beta$ -O-4 связи	1264	1392	0,908	-	-
85,5	$\text{C}_\beta$ при $\beta$ -O-4 связи с $\alpha$ -C=O- группой	1108	912	1,215	1,13	<b>15,53</b>
115,5	C-5 в G; C-3, C-5 в H	956	578	1,654	1,54	<b>21,14</b>
136,7	C-1, C-4 в S; C-1 в G	1158	1200	1,132	1,05	<b>14,47</b>
150,0	C-3, C-4 в G; C-3, C-5 в S	498	506	0,984	-	-
155,5	C-3 в G при 5-5-связи; C-3, C-5 в S; $\text{C}_\alpha$ в Ar-CH=CH- CHO; C-3, C-5 в G с замещением у C-5	561	380	1,476	1,37	<b>18,86</b>

*Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика»*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fițiḡău I. F., Peter F., Boeriu C.G. Structural analysis of lignins from different sources // International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering. – 2013. – Vol. 7. – № 4. – P. 167-172.
2. Heitner C., Dimmel D., Schmidt J. Lignin and lignans: advances in chemistry. – CRC press, 2016. – 683 p.
3. Balakshin M., Capanema E. On the quantification of lignin hydroxyl groups with  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy // Journal of wood chemistry and technology. – 2015. – Vol. 35. – №. 3. – P. 220-237.
4. Шестаков С. Л. и др. Совершенствование методики определения гидроксильных групп лигнина методом ЯМР-спектроскопии // Химия растительного сырья. – 2017. – №. 2. – С. 81-88.
5. Блюмих, Б. Основы ЯМР: для ученых и инженеров [Текст]: Учеб. пос. / Б. Блюмих; пер. с англ. П.А. Белякова; под ред. В.П. Ананникова. – М.: Техносфера, 2011. – 252 с.
6. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – Мир:, 2006.

## РОЛЬ СТРЕССОВЫХ МЕТАБОЛИТОВ В АДАПТАЦИИ ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ СУБАРКТИЧЕСКОГО РЕГИОНА РОССИИ

*Н.А. Самсонова<sup>1</sup>, М.А. Гусакова<sup>1</sup>, А.А. Красикова<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*ФГБУН ФИЦКИА РАН, Архангельск.*

<sup>2</sup>*Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск.*

The investigation of seasonal dynamic of the main stress metabolites of *Pinus sylvestris* L wood greenery growing in the subarctic region of Russia was carried out. It is shown that one of the protective mechanisms of adaptation to adverse climatic and edaphic conditions is increasing of concentration of low molecular weight antioxidants, such as chlorophylls *a* and *b*, carotenoids, ascorbic acid and phenolic compounds.

Хвойным древесным растениям принадлежит ведущая роль в формировании лесных биоценозов северных территорий России. Обладая

высоким защитно-приспособительным потенциалом, они способны функционировать в условиях низких температур, непродолжительного светового дня в зимний период, а также постоянного избыточного увлажнения почв [1].

Устойчивость хвойных к неблагоприятным факторам внешней среды выражается в их способности к саморегуляции, поддержании естественного окислительно-восстановительного баланса клетки, благодаря различным адаптационным механизмам, в значительной степени связанных с функционированием многокомпонентной системы антиоксидантной защиты (АОС), основу которой составляют высокомолекулярные и низкомолекулярные компоненты [2]. Нарушение функционирования любого звена этой многоступенчатой системы, неизбежно отразится на равновесии протекающих окислительных процессов, и как следствие, приведет к изменению компонентного состава оболочек клеточной стенки и привычной схемы биосинтеза основных биополимеров растительной матрицы.

В связи с наличием у хвойных растений высокочувствительного ассимиляционного аппарата, процесс адаптации к неблагоприятным экологическим условиям окружающей среды, в первую очередь, сопряжен с биосинтезом ряда ключевых низкомолекулярных метаболитов АОС (пигментов, витаминов, а также фенольных соединений), непосредственно участвующих в поддержании фотосинтетической активности хвои [1,3].

Таким образом, целью данной работы является изучение роли основных стрессовых метаболитов, повышающих ассимиляционную активность и обеспечивающих защиту хвойных в лесных биоценозах Севера, где их присутствие и стабильность определяют жизнеспособность большинства других видов на всех трофических уровнях экосистем.

На основе анализа природно-ландшафтного состояния и биоразнообразия в субарктическом регионе России в качестве фитообъекта исследований была выбрана сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L), как основная лесообразующая порода региона. Опытные участки располагались в разновозрастных сосновых древостоях подзоны северной тайги на относительно дренированных, типичных подзолистых суглинистых почвах. Отбор образцов древесной зелени *Pinus sylvestris* L проводился в начале роста побегов (первая декада июня) и в конце вегетационного периода (первая декада октября) с представительных растений без учета возраста хвои.

Определение содержания хлорофиллов, каротиноидов, аскорбиновой кислоты и общих фенолов проводилось спектрофотометрическим методом на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu) в соответствии методиками [1,3].

Содержание и состав фотосинтетических пигментов являются показателями основного метаболизма растений, в значительной мере определяющими степень их адаптации к условиям местообитания. Постоянное избыточное увлажнение почв на Севере, медленное прогревание её корнеобитаемого слоя в начальный период вегетации отрицательно сказывается на усвоении углекислоты в хлоропластах и, как следствие, приводит к снижению содержания зеленых пигментов ассимиляционного аппарата (см. таблицу).

Содержание фотосинтетических пигментов в начальный и конечный периоды вегетации в хвое *Pinus sylvestris* L

Содержание компонента	Тип леса			
	Сосняк мохово-лишайниковый	Сосняк черничный разнотравный	Сосняк черничный влажный	Сосняк брусничный
Хлорофилл <i>a</i> , мг/г сырой массы	<u>0,48</u> <sup>*</sup> <u>0,62</u> <sup>**</sup>	<u>0,67</u> <u>0,68</u>	<u>0,75</u> 0,79	<u>0,71</u> 0,75
Хлорофилл <i>b</i> , мг/г сырой массы	<u>0,19</u> 0,26	<u>0,27</u> 0,29	<u>0,30</u> 0,34	<u>0,32</u> 0,31
Каротиноиды, мг/г сырой массы	<u>0,14</u> 0,22	<u>0,20</u> 0,24	<u>0,22</u> 0,24	<u>0,20</u> 0,21

\* Среднее значение в начальный период вегетации; \*\* среднее значение в конечный период вегетации.

Однако к концу периода вегетации в хвое сосны обыкновенной происходит накопление хлорофиллов *a* и *b*, а также каротиноидов, что является приспособительным свойством, обеспечивающим наряду с другими адаптационными механизмами устойчивость фотосинтетического аппарата и предотвращающим фотодинамическую деструкцию в условиях низких температур и избыточного увлажнения [4].

В ответ на стрессовые нагрузки хвойные реагируют перестройкой целого ряда метаболических процессов, в том числе, накоплением соединений, обладающих антиоксидантными свойствами, способными нейтрализовать свободнорадикальные процессы, осуществляя, таким образом, защитностабилизирующую функцию в растительных клетках [1].

Фенольные соединения растений – группа вторичных метаболитов, которые содержат один или несколько фенольных остатков и имеют различное число оксигрупп и заместителей, определяющих их антиоксидантные свойства. В результате воздействия неблагоприятных факторов внешней среды в растительных тканях начинается интенсивное новообразование фенольных соединений, сопровождающееся окислительной конденса-

цией: продукты конденсации образуют защитный слой, что выражается в формировании полимерных фенольных компонентов. По сути, в этом также проявляется роль фенолов, как фактора иммунитета растений [5].

В хвое сосны обыкновенной, произрастающей в субарктическом регионе России, к концу периода вегетации происходит накопление фенольных соединений (от 19,8 мг/г до 31,8 мг/г), обеспечивая ее устойчивость к неблагоприятным климатическим и эдафическим условиям произрастания.

Один из важнейших компонентов антиоксидантной защитной системы растений является аскорбиновая кислота. Для хвои сосны обыкновенной отмечена тенденция усиления синтеза аскорбиновой кислоты к концу вегетационного периода. Если в начальный период вегетации ее содержание варьирует от 155 до 280 мг%, то в конечный период увеличивается до 185 - 300 мг%, что может быть связано с повышением роли аскорбиновой кислоты как антиоксиданта растительных клеток при воздействии экстремальных факторов среды и подготовкой растения к перезимовке. Необходимо отметить, что содержание аскорбиновой кислоты у *Pinus sylvestris* L, произрастающей в субарктическом регионе, гораздо выше по сравнению с сосной южных широт, что положительно влияет на стрессоустойчивость хвойных и расширяет ареал их произрастания в суровых условиях Севера [3].

Таким образом, защитным механизмом *Pinus sylvestris* L, отражающим ее пластичность и способность адаптироваться к неблагоприятным климатическим и эдафическим факторам среды, является повышение концентрации низкомолекулярных антиоксидантов: общего фонда пигментов, аскорбиновой кислоты и фенольных соединений, обеспечивающим устойчивость, как фотосинтетического аппарата, так и основных растительных биополимеров, путем укрепления клеточных стенок вновь синтезированным лигнином.

В завершении следует подчеркнуть, что различные антиоксиданты «работают» преимущественно в комплексе, взаимодействуя друг с другом. Изменение активности одних представителей приводит к соответствующим перестройкам других, благодаря чему сохраняется общая активность радикальных окислительных процессов, жизненно важных для поддержания гомеостаза клеток высших растений.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке ФАНО России (тема № АААА-А18-118012390231-9) и проекта УрО РАН №АААА-А18-118012390228-9. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП*

*НО «Арктика» (САФУ) и ЦКП НО «КТ РФ в области экологической безопасности Арктики» (ФГБУН ФИЦКИА РАН).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тужилкина В. В., Реакция пигментной системы хвойных на длительное аэротехногенное загрязнение // Экология. 2009. № 4. С. 243–248.
2. Загоскина Н.В., Назаренко Л.В. Активные формы кислорода и антиоксидантная система растений // Вестник МГПУ. Серия: естественные науки. 2016. №22. С. 9–23.
3. Тарханов, С. Н., Аганина Ю.Е., Пахов А. С. Сезонная изменчивость биохимических показателей и поврежденность разных форм сосны обыкновенной в условиях постоянного избыточного увлажнения почв северной тайги // Лесной вестник. - 2018. - Т. 1, т. т. 22, № 1, С 5-12.
4. Судачкова Н.Е., Милютин И.Л., Романова Л.И. Биохимическая адаптация хвойных к стрессовым условиям Сибири / Отв. ред. Л.И. Милютин. Новосибирск: Акад. изд-во «Гео». - 2012. 178 с.
5. Кавеленова Л.М., Лищинская С.Н., Карандаева Л.Н. Особенности сезонной динамики водорастворимых фенольных соединений в листьях березы повислой в условиях урбосреды в лесостепи // Химия растительного сырья. 2001. №3. С. 91–96.

## СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ШЛАМ-ЛИГНИНА

*Е.Л. Седова, К.Б. Воронцов, Н.И. Богданович  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

The efficiency of coagulation treatment of lignin-containing wastewater of pulp and paper plants is confirmed by numerous studies, but is not widely used due to the formation of large amounts of sludge-lignin. The processing of this sediment by pyrolysis by thermochemical activation with sodium hydroxide is proposed. The properties of the obtained carbon adsorbents such as iodine and methylene blue adsorption, water vapor and hexane were investigated. The influence of experimental factors – temperature and duration of pyrolysis, sodium hydroxide dosage – on the formation of adsorption properties was established. The resulting adsorbents have a developed porous structure and have high adsorption properties, which will allow them to be used in liquid and gas environments.



В настоящее время все большую популярность приобретают методы коагуляционной очистки производственных сточных вод от высокомолекулярных соединений коллоидной степени дисперсности. В стоках целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) таким компонентом является лигнин. Однако, технология очистки лигнинсодержащих сточных вод коагулянтами не находит широкого применения из-за образования большого объема осадка – шлам-лигнина, требующего соответствующей переработки. Из всех возможных путей квалифицированной переработки шлам-лигнина следует выделить наиболее перспективный – пиролиз, который можно рассматривать как способ получения органоминерального сорбента для очистки сточных вод [1, 2]. Для очистки сточных вод ЦБП используются коагулянты на основе солей алюминия и железа. Ранее нами были получены образцы активного угля из шлам-лигнина от коагуляционной очистки модельного стока с использованием оксихлорида алюминия и изучены их адсорбционные свойства [3].

Целью данной работы являлось получение и изучение свойств углеродных адсорбентов, полученных путем пиролиза шлам-лигнина от очистки сточной воды коагулянтом - сульфатом железа (III).

Методика приготовления лигнинсодержащей сточной воды и обработки ее коагулянтом, а также оптимальные условия очистки приведены в работе [4]. Проводили пиролиз шлам-лигнина с термохимической активацией, в качестве активирующего агента применяли гидроксид натрия. Исследования проводили методом планированного эксперимента. Использовали ротатабельный центральный композиционный план для трёх факторов. В качестве факторов были выбраны следующие: температура пиролиза ( $T$ ), продолжительность пиролиза ( $\tau$ ) и дозировка гидроксида натрия ( $D_{\text{NaOH}}$ ). Значения и интервалы варьирования факторов были определены на основании предварительных экспериментов и представлены в табл. 1.

Таблица 1. Уровни и интервалы варьирования факторов

Факторы	Уровни факторов					Шаг варьирования
	$-\alpha$	-1	0	1	$\alpha$	
Температура, °C ( $x_1$ )	550	570	600	630	650	30
Продолжительность, мин. ( $x_2$ )	30	42	60	78	90	18
Дозировка щёлочи, % ( $x_3$ )	120	144	180	216	240	36

Адсорбционные свойства активных углей оценивали по адсорбции йода ( $A_{\text{J}_2}$ ) и метиленового голубого ( $A_{\text{МГ}}$ ) из стандартных водных растворов и по адсорбции паров воды ( $A_{\text{В}}$ ) и гексана ( $A_{\text{Г}}$ ). Полученные

экспериментальные данные (изотермы адсорбции) были использованы для расчёта коэффициентов уравнений регрессии и разработки статистических моделей, связывающих значения выходных параметров с условиями их получения. По уравнениям, описывающим математические модели, были построены поверхности отклика, которые наглядно демонстрируют влияние режимных параметров на выходные характеристики. Для всех уравнений регрессии расчётные значения критерия Фишера не превосходят табличные, поэтому можно считать, что полученные эмпирические уравнения достаточно верно описывают опытные данные. Результаты эксперимента приведены в табл. 2 и на рис. 1, 2.

Таблица 2. Результаты экспериментов

№	Уровни факторов в кодированных переменных			Выходные параметры			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$A_{J_2}$ , %	$A_{MG}$ , мг/г	$A_B$ , мг/г	$A_G$ , мг/г
1	-1	-1	-1	130	381	170	306
2	1	-1	-1	107	433	188	218
3	-1	1	-1	146	287	194	282
4	1	1	-1	122	284	121	282
5	-1	-1	1	165	321	210	343
6	1	-1	1	101	672	148	189
7	-1	1	1	122	397	255	308
8	1	1	1	112	368	104	133
9	$-\alpha$	0	0	150	298	146	367
10	$\alpha$	0	0	159	515	323	370
11	0	$-\alpha$	0	130	405	139	281
12	0	$\alpha$	0	129	418	137	199
13	0	0	$-\alpha$	118	617	148	160
14	0	0	$\alpha$	124	368	273	282
15	0	0	0	152	449	141	250
16	0	0	0	118	419	198	186
17	0	0	0	117	324	133	279
18	0	0	0	143	308	122	314
19	0	0	0	149	334	142	196
20	0	0	0	149	267	133	171

Адсорбционная активность по йоду характеризует степень развития микропористой структуры угля. Как следует из результатов, при продолжительности пиролиза до 70 минут с ростом дозировки щелочи адсорбция по йоду возрастает, а в дальнейшем – проходит через максимум при  $D_{NaOH}$  около 200% (рис. 1, а). Осветляющая способность по метиленовому голубому (МГ) характеризует способность активных углей

сорбировать из водных растворов крупные молекулы органических веществ. С увеличением  $\tau$  адсорбционные свойства по отношению к МГ несколько снижаются, а при дозировке гидроксида натрия 200% их значения минимальны (рис. 1, б). Адсорбция паров воды с увеличением дозировки щелочи возрастает во всем исследованном интервале температур и минимальна в центре плана при температуре 600 °С (рис. 2, а).

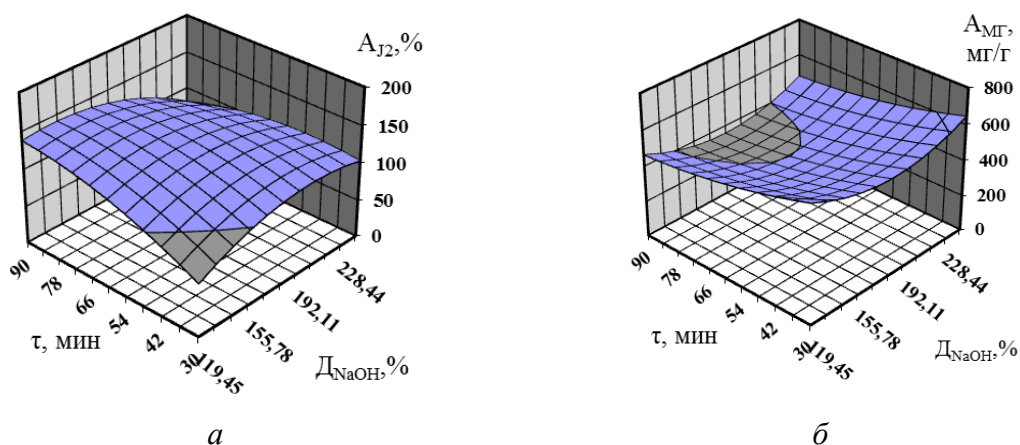


Рис. 1. Влияние продолжительности пиролиза и дозировки гидроксида натрия на адсорбционную активность по йоду (а) и осветляющую способность по метиленовому голубому (б)

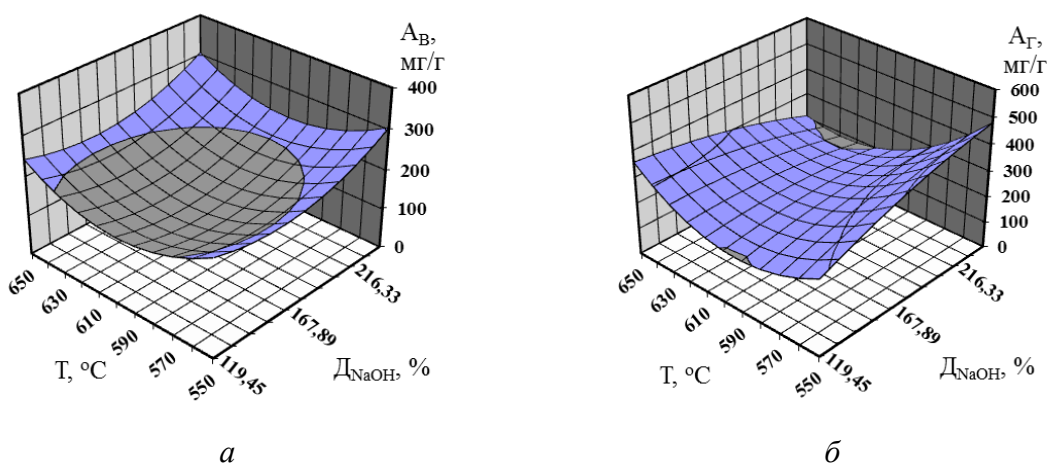


Рис. 2. Влияние температуры пиролиза и дозировки гидроксида натрия на адсорбцию паров воды (а) и гексана (б)

Адсорбция паров гексана характеризует гидрофобность поверхности адсорбента и адсорбционные свойства угля по отношению к углеводородам. Увеличение дозировки гидроксида натрия положительно сказывается на адсорбции паров гексана при температуре пиролиза ниже 600 °С, и отрицательно – при больших значениях температур (рис. 2, б).

В целом, полученные углеродные материалы, обладают довольно высокими адсорбционными свойствами:  $A_{J_2}$  – 150%,  $A_{MG}$  – 600 мг/г,  $A_B$  –

300 мг/г, А<sub>Г</sub> – 500 мг/г. Таким образом, адсорбенты из шлам-лигнина могут быть пригодны для практического использования, как в газовых, так и жидких средах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданович Н. И. Пиролиз технических лигнинов // Лесной журнал – 1998. – № 2. – С. 120-132.
2. Лудников С.А., Богданович Н.И., Богомолов Б.Д. Получение сорбентов из шлам-лигнина в совмещенном процессе пиролиза-активации для очистки сточных вод // Лесохимия и подсочка: Науч.-техн. реф. сборник. ВНИПИЭИлеспром – 1983. – № 2. - С. 8–9.
3. Чалакова Е. С., Воронцов К. Б., Богданович Н. И. Формирование адсорбционных свойств и пористой структуры углеродных адсорбентов термохимической активации шлам-лигнина // Развитие Северо-Арктического региона: проблемы и решения. – 2016. – С. 402-406.
4. Седова Е.Л., Кулебякина С.А., Воронцов К.Б. Влияние условий обработки коагулянтном на эффективность очистки лигнинсодержащей сточной воды // Проблемы и перспективы современной науки – 2016. - № 12. – С. 46-51.

#### АНАЛИЗ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСИНЫ И ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ МОЖЖЕВЕЛЬНИКА ОБЫКНОВЕННОГО, СУБАРКТИЧЕСКОГО РЕГИОНА РОССИИ МЕТОДОМ ГХ-МС

*Н.В. Селиванова<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, М.А. Гусакова<sup>1</sup>, А.А. Красикова<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Институт экологических проблем Севера ФИЦКИА РАН, Архангельск, Россия*

*<sup>2</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия*

The chemical composition of extracts of wood greenery and juniper wood (*Juniperus Communis* L.) was studied using the GC-MS method. It is shown that wood greenery is rich in monoterpenes, while juniper wood is characterized by the presence of a large number of sesquiterpenes and terpenoids.

В настоящее время нерешенными остаются многие вопросы биосинтеза индивидуальных компонентов, их взаимодействия при формировании надмолекулярной структуры в различных слоях клеточных оболочек, а также состава и устойчивости формирующихся надмолекулярных образований. В хвойных растениях биологические процессы наиболее активно протекают в древесной зелени, где происходит синтез и накопление широкого спектра соединений (вторичных метаболитов), расходуемых в течение многолетних циклов на построение вегетативной массы растения. Практически все компоненты древесной зелени синтезируются из небольшого набора исходных веществ. Как следствие, процессы их синтеза являются конкурирующими и определяются совокупностью условий произрастания (температурный режим, количество осадков, продолжительность вегетационного периода и т.д.). При этом максимальное влияние на соотношение основных растительных метаболитов в древесной зелени оказывает температурный режим региона произрастания. Стоит отметить, что биосинтез экстрактивных веществ в древесине можжевельника идет одновременно с процессами биосинтеза и самоорганизации основных биополимеров древесной матрицы [1], в то время как формирование экстрактивных веществ в древесной зелени происходит на ранних стадиях биосинтеза.

Традиционными методами извлечения экстрактивных веществ из растительного сырья являются перегонка с водяным паром и экстракция в аппарате Сокслета. При выборе экстрагента всегда руководствуются тем, что он должен быть доступен и извлекать как можно большее количество веществ. Для древесной зелени таким экстрагентом чаще всего является этанол, хорошо извлекающий эфирные масла, хлорофилл, каротиноиды, витамины, дубильные вещества [2,3].

Таким образом, целью работы являлось сопоставление химического состава экстрактов древесной зелени и древесины, полученных традиционными методами.

В качестве объекта исследований был выбран можжевельник обыкновенный (*Juniperus Communis* L.) - древесная порода, в которой проявляются особенности биосинтеза и формирования структуры и химического состава древесного вещества, свойственные как для хвойных, так и для лиственных пород, а также обладающая высоким содержанием экстрактивных веществ [4]. Отбор представительных образцов древесины и древесной зелени *Juniperus Communis* L. проводился в зоне северной тайги согласно ГОСТу, возраст исследуемых образцов составил  $85 \pm 5$  лет [5]. Древесную зелень анализировали по общепринятым в химии

древесины методикам [6]. Выделение эфирного масла из древесной зелени можжевельника проводили перегонкой с водяным паром с последующим расчетом объемно-массовой доли отстоявшегося слоя эфирного масла.

Идентификация отдельных классов химических веществ в экстрактах проводилась методом хромато масс-спектрометрии на газовом хромато масс-спектрометре GS-MS QP-2010Ultra (Shimadzu, Япония) с использованием колонки Rtx-5MS.

Проведенный анализ показал, что древесная зелень можжевельника обыкновенного концентрирует в себе множество экстрактивных веществ, таких как эфирные масла, воски, жиро- и водорастворимые вещества и др. (табл. 1). Эфирное масло, полученное из лапки можжевельника, представляет собой маслянистую прозрачную жидкость с характерным запахом.

Основные группы терпенов, ввиду близкой природы отдельных классов соединений, извлекаются комплексно в виде достаточно сложной смеси. В исследуемых экстрактах методом ГХ-МС со степенью достоверности выше 80% идентифицировано до 75% соединений, относящихся к классам, указанным в табл. 2.

Таблица 1. Компонентный состав древесной зелени можжевельника обыкновенного

	Содержание, %
Водорастворимые вещества	24,9 - 25,7
Экстрактивные вещества, извлекаемые этанолом	20,3 - 28,2
Жирорастворимые вещества	7,8 - 8,5
Эфирное масло	2,0 - 2,9
Воск	2,6 - 3,6
Хлорофилл «а», мг/г	0,9 - 1,6
Хлорофилл «б», мг/г	0,5 - 1,1
Минеральные компоненты (зола)	2,5 - 4,4

Таблица 2. Групповой состав исследуемых экстрактов и эфирного масла, % (отн.) от суммы всех компонентов

	Древесная зелень*	Древесина*
Монотерпены	8 / 18,70	0 / 0
Сексвитерпены	10 / 4,55	9 / 40,46
Дитерпены	1 / 0,92	1 / 0,78
Кислородсодержащие производные терпенов	21 / 32,91	13 / 50,87
Одноосновные предельные карбоновые кислоты	2 / 1,12	0 / 0
Мононенасыщенные жирные кислоты	1 / 1,16	0 / 0
Одноосновные карбоновые кислоты	1 / 0,45	0 / 0

\*В числителе указано количество компонентов, в знаменателе – их относительная доля в экстракте, %

Основу эфирного масла хвои можжевельника составляют монотерпены ( $\alpha$ -пинен - 12,83 %,  $\beta$ -фелландрен - 1,88 %,  $\Delta^3$ -карен - 1,36 %) и кислородсодержащие производные терпенов (t-мууролол - 8,98%, спатуленол - 6,07 %,  $\alpha$ -кадинол - 5,29 %,  $\alpha$ -терпинеол - 3,13 %). Также в эфирном масле обнаружены олеиновая и линолевая кислоты.

Содержание экстрактивных веществ в древесине составляет 4,5 % (масс.) от массы исходной древесины. Экстракция древесины по традиционной технологии в аппарате Сокслета позволяет выделить наибольшее суммарное содержание сесквитерпенов, причем в максимальном количестве представлены  $\delta$ -кадинен (16,05%),  $\beta$ -кариофиллен (4,3%),  $\alpha$ -цедрен (8,5%).

Анализ группового состава исследуемых экстрактов показал, что наличие монотерпенов характерно для древесной зелени, что свидетельствует о формировании этой фракции на начальном этапе биосинтеза растительного сырья. На более поздних этапах биосинтеза отмечено образование большого количества сесквитерпенов (до 40% (отн.) от суммы всех компонентов) и кислородсодержащих производных терпенов (50-60% (отн.) от суммы всех компонентов), что может быть связано с окислительным стрессом, которому подвергается растение в процессе своей жизнедеятельности.

Таким образом, показано, что как древесная зелень, так и древесина можжевельника обладают широким спектром экстрактивных веществ, причем, древесная зелень богата монотерпенами, а для древесины можжевельника характерно наличие сесквитерпенов и терпеноидов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. и др. «Физическая химия лигнина», М.: Академкнига, 2010, 492 с.
2. Репях С.М., Чупрова Н.А., Барабаш Н.Д. Экстрактивные вещества древесной зелени // Химия древесины. 1983. №4. С.62-65.
3. Нарчуганов А.Н., Ефремов А.А., Оффан К.Б. Экстрактивные вещества лапки хвойных эвенкии, извлекаемые при спиртовой обработке с использованием ультразвука // Химия растительного сырья. 2010. №1. С.105-108.
4. Adams R. P., Tashev A. N. The volatile leaf oils of *Juniperus communis* from Bulgaria. *Phytologia*, 2013. Vol. 95(4), p.302-307.
5. ГОСТ 21769-84. Зелень древесная. М., 1984. 5с.
6. Кутакова Н.А. Анализ БАВ и древесной зелени. АГТУ. 2002. 33с.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке ФАНО России в рамках темы № АААА-А18-118012390231-9 и проекта УрО РАН АААА-А18-118012390228-9. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) и на оборудовании ЦКП НО «Критические технологии РФ в области экологической безопасности Арктики» (ФГБУН ФИЦКИА РАН).*

## **ИЗУЧЕНИЕ РЕДОКС ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ «Fe(II)–KMnO<sub>4</sub>–ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ» И СВОЙСТВ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ**

*Е.А. Скрипников<sup>1</sup>, В.А. Вешняков<sup>1</sup>, Ю.Г. Хабаров<sup>1</sup>, А.В. Малков<sup>2</sup>,  
Г.В. Панкина<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

*<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр комплексного изучения  
Арктики им. академика Н.П. Лаверова РАН.*

*<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

Based on the study of the partial oxidation of iron(II) cations with KMnO<sub>4</sub>, the magnetoactive system (MAS) was synthesized. Samples synthesized at close to the stoichiometric molar ratio of KMnO<sub>4</sub> to Fe(II) have the maximum magnetic activity. In the range of 30...70 °C, the initial rate of formation of magnetic activity is linearly dependent on the inverse thermodynamic temperature. The sedimentation of MAS during synthesis under an external magnetic field is completed within 2...3 min. Samples with crystalline magnetite phase and superparamagnetic properties are formed at molar ratio of KMnO<sub>4</sub>:Fe(II) of 0.08...0.18. MAS synthesis in the presence of lignosulfonates with consumption more than 4.1 mg/mg Fe leads to formation of stable colloidal solution.

Смешанные оксиды железа и марганца имеют важное практическое значение. Они служат катализаторами окисления органических соединений [1], разложения озона [2], катализаторов механо-химических реакций [3], окисления при удалении оксидов азота из воздушной среды [4]. Их можно применять в импульсных источниках кислорода [5] и в

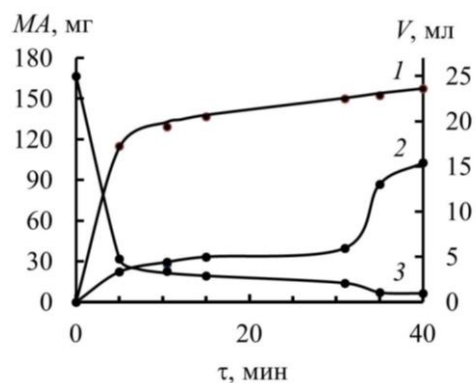


качестве одного из реагентов при термохимическом производстве водорода. Смешанные оксиды железа и марганца являются электродами для суперконденсаторов [6] и литий-ионных источников тока [7], магнитными материалами [8], адсорбентами [9], в том числе для удаления арсенитов и селенитов из водных растворов [10], их можно использовать в качестве твердо-фазного экстрагента при электрохимическом определении Hg(II) [11]. Смешанные оксиды железа и марганца получают с помощью спекания, гидротермических методов, ультразвуковой обработки растворов, осаждения из растворов, микроэмульсий, электрохимически, технологией единственного геля и другими методами [12].

Цель исследования состояла в изучении синтеза магнитоактивной системы (МАС) на основе окислительно-восстановительной реакции катионов железа(II) с перманганат ионами и влияния на него лигносульфонатов.

Для образования магнетита из соли железа(II) необходимо окислить 2/3 катионов железа(II). В качестве окислителя был использован перманганат калия (мольное соотношение  $\text{KMnO}_4 : \text{FeSO}_4$  0,133). В кислой среде редокс-реакция проходит мгновенно. Конденсацию проводили с использованием водного раствора аммиака и контролировали магнитную активность и седиментацию (по величине объема осадка). Полученные результаты приведены на рисунке.

В естественных условиях скорость седиментации снижается через 3...5 мин после начала конденсации (см. рис., кр. 3). Магнитная активность увеличивается с течением времени (см. рис., кр. 2). После первой стадии седиментации (первые 5...8 мин) объем осадка уменьшается медленно. На этой стадии основным является процесс формирования магнитоактивной фазы. При проведении конденсации в естественных условиях на 31 мин реакционная пробирка была поставлена на неодимовый магнит. Это привело к значительному увеличению магнитной активности (см. рис., кр. 2). Для сравнения конденсация МАС также



Динамика формирования магнитной активности при конденсации на неодимовом магните (1) и в естественных условиях (2) и динамика седиментации (3); МА – магнитная активность, V – объем осадка, τ – продолжительность конденсации

была проведена сразу на неодимовом магните (рис. кр. 1). В этих условиях седиментация МАС завершается за 2...3 мин. Магнитная активность быстро возрастает в течение первых 5 мин. Затем скорость прироста снижается примерно в 5 раз и остаётся постоянной в течение 5...40 мин. Магнитная активность через 48 ч достигла одинаковых значений вне зависимости от того, проводили конденсацию сразу на магните или первые 31 мин конденсации были в естественных условиях.

Для оценки влияния температуры конденсацию проводили при 30, 40, 50, 60 и 70 °С и мольном соотношении  $\text{KMnO}_4 : \text{FeSO}_4$  0,133. Конденсация представляет сложный процесс, кинетика формирования магнитной активности не описывается кинетическими уравнениями первого и второго порядка. Начальная скорость конденсации увеличивается с ростом температуры и хорошо аппроксимируется полиномом 1-й степени от обратной термодинамической температуры ( $R^2 = 0,9949$ ).

МАС, синтезированные при мольном соотношении  $\text{KMnO}_4 : \text{FeSO}_4$  0,08...0,18, были проанализированы с помощью методов магнитной гранулометрии и рентгеновской дифрактометрии. Оказалось, что эти образцы относятся к суперпарамагнитным веществам и имеют кристаллическую структуру. На рентгеновских дифрактограммах МАС имеются четко выраженные рефлексy, свидетельствующие о присутствии магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

ЛСТ оказывают влияние на свойства продуктов конденсации. Установлено, что при расходе ЛСТ более 4,1 мг/мг Fe образуется коллоидный раствор, устойчивый в течение 30...40 дней.

Таким образом, на основе изучения взаимодействия перманганат ионов с катионами железа(II) предложен метод синтеза МАС, основанный на парциальном окислении катионов железа(II). В присутствии лигносульфонатов образуется устойчивый коллоидный раствор.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО Арктика Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nicolae S., Neațu F., Florea M. Selective catalytic oxidation reaction of *p*-xylene on manganese-iron mixed oxide materials // Comptes Rendus Chimie. – 2018. – Vol. 21, N 3-4. – P. 354-361.

2. Lian Z., Ma J., He H. Decomposition of highlevel ozone under high humidity over Mn-Fe catalyst: The influence of iron precursors // *Catal. Commun.* – 2015. – Vol. 59. – P. 156-160.
3. Barroso Quiroga M.M., Barbero B.P., Cadus L.E. Synthesis of a catalyst of Mn-Fe-O by mechano-chemical reaction // *Applied Catalysis A: General.* – 2014. – Vol. 474. – P. 26-33.
4. Qi G., Yang R.T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over iron and manganese oxides supported on titania // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2003. – Vol. 44, N 3. – P. 217-225, 2003.
5. Shafiefarhood A., Stewart A., Li F. Iron-containing mixed-oxide composites as oxygen carriers for Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) // *Fuel.* – 2015. – Vol. 139. – P. 1-10.
6. Lee M.-T., Chang J.-K., Hsieh Y.-T., Tsai W.-T. Annealed Mn-Fe binary oxides for supercapacitor applications // *J. Power Sources.* – 2008. – Vol. 185, N 2. – P. 1550–1556.
7. Zhang Z., Ji Y., Li J., Tan Q., Zhong Z., Su F. Yolk bishell Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow microspheres and their embedded form in carbon for highly reversible lithium storage // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – Vol. 7, N 11. P. 6300-6309.
8. Long J.W., Logan M.S., Carpenter E.E., Rolison D.R. Synthesis and characterization of Mn-FeO<sub>x</sub> aerogels with magnetic properties // *J. NonCryst. Solids.* 2004. – Vol. 350. – P. 182-188.
9. Buccolieri A., Serra A., Maruccio G., Monteduro A.G., Padmanabhan S.K., Licciulli A., Bonfrate V., Salvatore L., Manno D., Calcagnile L., Giancane G. Synthesis and Characterization of Mixed Iron-Manganese Oxide Nanoparticles and Their Application for Efficient Nickel Ion Removal from Aqueous Samples // *J. Anal. Methods Chem.* – 2017. – Vol. 2017. – Article ID 9476065. – 9 p.
10. Zhang G., Liu F., Liu H., Qu J., Liu R. Pespective Role of Fe and Mn oxide contents for arsenic sorption in iron and manganese binary oxide: an X-ray absorption spectroscopy investigation // *Environ. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 48, N 17. – P. 10316-10322.
11. Fayazi M., Taher M.A., Afzali D., Mostafavi A. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnO<sub>2</sub> assembled on halloysite nanotubes: A highly efficient solid-phase extractant for electrochemical detection of mercury(II) ions // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2016. – Vol. 228. – P. 1-9.
12. Yuan C., Wu H.B., Xie Y., Lou X.W. Mixed transition- metal oxides: design, synthesis, and energy- related applications // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2014. – Vol. 53, N 6. – P. 1488-1504.

## НИТРОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА АЦЕТИЛНИТРАТОМ В АПРОТОННОЙ СРЕДЕ

*И.А. Снизирев, В.А. Вешняков, Ю.Г. Хабаров, Д.Е. Лахманов  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

Hydrolysis lignin is one of three types of technical lignins. It has the most complex chemical structure, which is caused by condensation during acid hydrolysis. Hydrolysis lignin is the most condensed technical lignin. The nitration of hydrolysis lignin with acetyl nitrate in an aprotic medium was studied. It was found that under these conditions the depolymerization of hydrolysis lignin is minimum. Yield, spectral characteristics, elemental composition of nitration products was determined. It was found that the reaction proceeds rapidly and after 2...5 min nitrogen content in products reaches 4,6%.

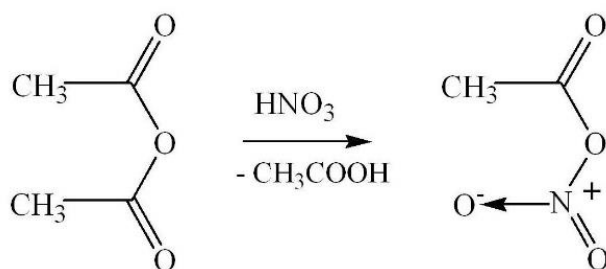
Гидролизный лигнин (ГЛ) образуется при гидролизе древесного сырья под действием разбавленной серной кислоты при повышенных температурах. В этих условиях с нативным лигнином древесины происходят конденсационные процессы, в результате которых в структуре ГЛ появляются фрагменты не характерные для других лигнинов. К ним относятся нафталиновые, антраценовые, фенантроновые структуры [1]. Кроме того для ГЛ характерна трехмерная сетчатая структура, поэтому он практически не растворяется в водных и органических средах. ГЛ является крупнотоннажным побочным продуктом, который имеет большой потенциал для практического использования [2]. Для практического использования ГЛ предлагается модифицировать. Один из методов модификации – деполимеризация с получением низкомолекулярных ароматических продуктов [3], [4]. Другой подход к модификации ГЛ заключается в том, чтобы рассматривать его как трехмерную матрицу – основу для функционализации без ее разрушения. Нитрование ароматических соединений является одной из важных реакций органической химии [5]. При нитровании в водно-диоксановой среде происходит быстрая деполимеризация ГЛ, это обусловлено тем, что наряду с реакцией нитрования также расщепляются связи между структурными единицами и частично окисляются структурные фрагменты. Нитрогруппа в органическом соединении приводит к значительному перераспределению

электронной плотности молекулы, изменяются кислотнo-основные свойства, появляются новые реакционные центры. Нитросоединения часто выступают в качестве прекурсоров в органическом синтезе, при проведении синтезов соединений различной природы.

Целью исследований было разработать метод нитрования ГЛ, при котором не происходит разрушение трехмерной структуры.

В качестве нитрующих реагентов различной силы применяют азотную кислоту, нитрующие смеси, содержащие азотную кислоту, смеси азотной кислоты с уксусной кислотой, нитраты металлов, оксиды азота, ацетилнитрат и бензоилнитрат, эфиры азотной кислоты, соли нитрония, тетранитрометан и др. Эффективность действия нитрующих реагентов зависит от используемого растворителя и ряда других факторов.

Для решения поставленной задачи был выбран ацетилнитрат, который относится к мягким нитрующим реагентам. Ацетилнитрат, является смешанным ангидридом уксусной и азотной кислот, он образуется в ходе  $S_N$ -реакции уксусного ангидрида с азотной кислотой:



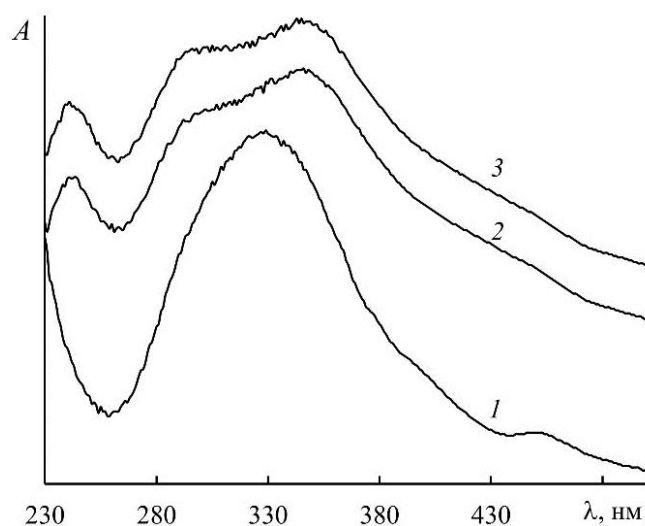
**Синтез ацетилнитрата** проводили в соответствии [6].

**Нитрование ГЛ** проводили в установке с обратным холодильником при нагревании на кипящей водяной бане в течение заданного времени. Для этого в реакционную колбу помещали навеску ГЛ (700 мг), 5 мл диоксана и раствор ацетилнитрата, синтезированного из 0,5 мл азотной кислоты (65 %) и 1,9 мл уксусного ангидрида. После завершения реакции смесь охлаждали и разбавляли дистиллированной водой до 25 мл. Продукт нитрования отделяли с помощью вакуум-фильтрования, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе. Нитрованный ГЛ характеризовали с помощью ИК-спектроскопии и элементного анализа. У фильтратов были записаны электронные спектры ионизации. Результаты экспериментов приведены в таблице и отражены на рисунке.

Как видно из результатов, приведенных в таблице, нитрование проходит быстро, содержание азота практически остается на одном уровне через 2 мин. Выход нитрованного ГЛ с увеличением продолжительности нитрования снижается незначительно, что свидетельствует о малой степени деполимеризации ГЛ.

#### Выход и элементный состав продуктов нитрования ГЛ

№	Продолжительность нитрования, мин	Выход, %	Элементный состав, %			
			N	C	H	O
1	исходный ГЛ	–	0,1	61,9	7,0	31,0
2	2	111	4,6	48,4	5,6	41,4
3	3	109	4,6	46,8	5,5	43,0
4	4	103	4,8	47,2	5,6	42,5
5	5	101	4,6	45,3	5,4	44,8



Спектры ионизации фильтратов.  
Продолжительность нитрования, мин: 1(1), 3(2), 15(3)

Спектры ионизации фильтратов представляют собой суперпозицию с сильно перекрывающимися полосами поглощения, они значительно изменяются от продолжительности нитрования. Полосы поглощения, обусловленные наличием ионизирующихся фенольных ОН-групп (в области 250 и 290...300 нм) появляются только после 3 мин нитрования. В области 360 нм на спектрах ионизации отражается поглощение карбонильных групп, сопряженных с ароматическими структурами [7]. Поглощения в области 400...500 нм связано с накоплением в фильтрах продуктов частичной деполимеризации ГЛ, содержащих нитрогруппы [8], [9].

На ИК-спектрах нитрованного ГЛ появились новые полосы поглощения в области 1340 и 1550 см<sup>-1</sup>, которые относятся к поглощению нитро-группы [10].

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-73-00250 с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика»*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крутов С.М., Грибков И.В., Зарубин М.Я. Изучение строения и свойств промышленных гидролизных лигнинов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2007. – № 179. – С. 201-210.
2. Спирина Т.Н., Сапрыкина Н.Н., Андреева О.А., Куликова Е.М., Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Юдин В.Е. Морфология модифицированного гидролизного лигнина // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, Вып. 5. – С. 794-798.
3. Зарубин М.Я., Крутов С.М. Исследование технического гидролизного лигнина и продуктов его щелочной деструкции // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2003. – № 169. – С. 222-232.
4. Хабаров Ю.Г., Лахманов Д.Е. Изучение взаимодействия конденсированных лигнинов с азотной кислотой в водно-органо-сольвентной среде // Лесн. журн. – 2015. – № 2. – С. 142-151. – (Изв. высш. учеб. заведений).
5. Ono N. The nitro group in organic synthesis. – N.Y.: A John Wiley & Sons, Inc., Publication. – 2001. – 372 p.
6. Louw R. Acetyl Nitrate // Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. – 2001. DOI: 10.1002/047084289X.ra032.
7. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. – Рига: Зинатне, 1975. – 176 с.
8. Lemon, H.W. The effect of alkali on the ultraviolet absorption spectra of hydroxyaldehydes, hydroxyketones and other phenolic compounds // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – Vol. 69, N 12. – P. 2998-3000. PubMed ID: 18919703..
9. Perkampus H.-H. UV-VIS spectroscopy and its applications. – Berlin: Springer-Verlag, 1992. - 244 p. DOI: 10.1007/978-3-642-77477-5.
10. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1971. – 318 с.

## НОВОЕ БИОУДОБРЕНИЕ НА ОСНОВЕ ТОРФА

*А.Э. Томсон<sup>1</sup>, Т.В. Соколова<sup>1</sup>, Н.Е. Сосновская<sup>1</sup>, Т.Я. Царюк<sup>1</sup>, Ю.Ю. Навоша<sup>1</sup>,  
В.С. Пехтерева<sup>1</sup>, И.П. Фалюшина<sup>1</sup>, З.М. Алещенкова<sup>2</sup>, Л.И. Картыжова<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт природопользования НАН Беларуси, Минск*

*<sup>2</sup>Институт микробиологии НАН Беларуси, Минск*

A new composite biofertilizer was developed, including peat and fermented waste from poultry farms. On the basis of the laboratory vegetation experiments, the composition containing 10-20% of fermented chicken manure, the bog peat, and the dose of its introduction into the soil, which in terms of fermented chicken manure does not exceed 2t/ha are proposed.

В Республике Беларусь отмечается ежегодная тенденция к снижению объемов внесения органических удобрений. Если в 1986–1990 гг. заготавливалось более 80 млн. т органических удобрений, а положительный баланс гумуса обеспечивало внесение 14,4 т/га пашни, то в 2011–2013 гг. – 6,3 т/га. Внесение такого количества органических удобрений не обеспечивает бездефицитного баланса гумуса в пахотных почвах республики, поэтому необходимо ежегодно вносить не менее 40 млн. т органических удобрений, что соответствует 9,4 т/га пашни.

Поиск инновационных путей решения проблемы с минимальными затратами материальных и энергетических ресурсов приводит к разработке технологий получения и применения биоудобрений, обеспечивающих повышение урожайности сельскохозяйственных культур, замену азотных и снижение доз вносимых фосфорных минеральных удобрений, повышение экологической безопасности сельскохозяйственного производства.

Одним из путей снижения экологической напряженности в районах масштабного складирования отходов птицефабрик является их утилизация путем аэробной ферментации подстилочного помета, которая также позволяет получить биоудобрение, насыщенное элементами минерального питания, макро– и микроэлементами, активными микроорганизмами [1, 2].

Совместно с сотрудниками лаборатории взаимоотношений микроорганизмов почвы и высших растений Института микробиологии НАН Беларуси разработана и внедрена технология получения биоудобрения ПолиФунКур, включающая процесс аэробной ферментации отходов



птицефабрик (подстилочного куриного помета) и обогащение агрономически ценной микрофлорой.

Целью работы – разработка композиционного удобрения, сочетающего в себе полезные свойства торфа, как источника гумуса, и ферментированного куриного помета. В качестве материалов были выбраны верховой пушицево-сфагновый торф со степенью разложения 35–40 %, зольностью 1,4 % и pH 4,1, а также аэробно ферментированный куриный помет (ФКП), наработанный на опытно-промышленной установке ОДО «Радмедтех», агрохимические показатели которого представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Агрохимическая характеристика ферментированного куриного помета

Образец	pH	Влажность, %	Зольность, %	Органическое вещество, %	Азот			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	K <sub>2</sub> O, %
					общий	нитратный, мг/кг	аммиачный, г/кг		
ФКП	7,97	23,7	16,9	83,1	3,8	89,1	6,79	3,0	3,5

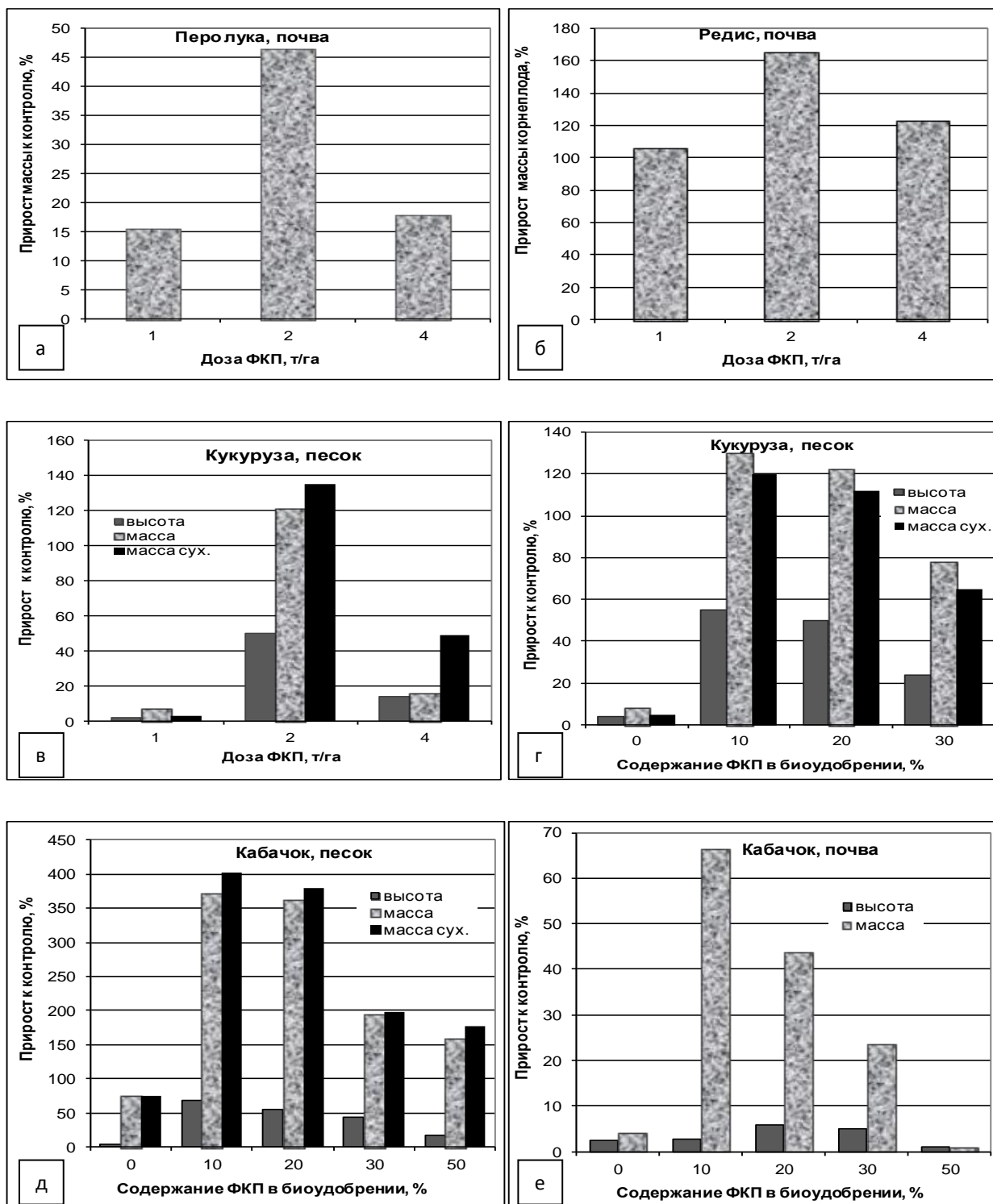
Таблица 2. Содержание микроэлементов в ферментированном курином помете (мг/кг)

Образец	Медь	Цинк	Железо	Марганец
ФКП	261,5	404,8	5667,0	587,6

Для разработки нового композиционного биоудобрения выбраны составы, содержащие 10, 20, 30, 50, 75 % аэробно ферментированного куриного помета, а остальное – верховой торф. Доза внесения биоудобрения в почву (1, 2, 4 т/га) отрабатывалась на составе, содержащем 75 % ФКП.

Агрономическая эффективность композиционных составов биоудобрения оценивалась по результатам лабораторных микровегетационных опытов по показателям роста и развития овощных и пропашных культур (выход зеленой/сухой биомассы, биометрические показатели роста растений). Опыты проводились на модельной песчаной культуре и дерново-подзолистой почве в лабораторных условиях в емкостях площадью 0,025 м<sup>2</sup>, количество учетных растений – 10 штук, повторность опытов – четырехкратная. В качестве контроля использовался песок и дерново-подзолистая почва. В качестве тест-культур выбраны овощные культуры: лук севок Штуттгартер ризен, редис сорта Жара, кабачок сорта Грибовский и кукуруза сорта Краснодарский сахарный.

В результате проведенных экспериментов установлен ростстимулирующий эффект дозы внесения биоудобрения в пересчете на ФКП (см. рисунок, а-в).



Влияние дозы внесения (а-в) и содержания ФКП в композиционном биоудобрении (г-е) на рост и развитие растений

Так максимальный прирост зеленой массы лука-севка составил 46 % и массы корнеплодов редиса – 162 %, выращенных на дерново-подзолистой почве, а максимальный прирост зеленой массы кукурузы, выращенной на песке, составил 120 %, накопление сухой массы – 135 %, высоты роста – 50 %, что соответствует дозе внесения нового состава биоудобрения – 2 т/га.

Результаты микровегетационных опытов по определению оптимального состава биоудобрения представлены на рисунке (2-е), анализ которых подтверждает ростстимулирующий эффект его применения. Прирост зеленой биомассы кукурузы по сравнению с контролем достигает 130 %, накопление сухой массы – 120 %, увеличение высоты/длины – до 55 % для состава, содержащего от 10 до 20 % ФКП. Необходимо отметить значительное ростстимулирующее действие композиционного биоудобрения при выращивании рассады кабачка. Прирост зеленой массы кабачка на песке составил до 360 %, сухой – 370–400 %, длины стебля – до 70 % при применении композиционного биоудобрения, содержащего 10 и 20 % ФКП. Аналогичная тенденция наблюдается при выращивании кабачков на дерново-подзолистой почве. С применением биоудобрения указанного выше состава прирост зеленой массы кабачков составил 42–67 %, длины стебля – до 16 %. Установлено, что увеличение количества ФКП в составе биоудобрения свыше 30 % угнетает рост и развитие исследуемых растений. Наблюдалось снижение прироста зеленой массы и накопление сухой, высоты/длины растений.

Механизм полифункционального действия биоудобрения, по видимому, связан с наличием в нем макро – и микроэлементов, деятельностью микроорганизмов, как входящих в его состав, так и активированных почвенных, а также высоким содержанием органического вещества гумусовой природы, что способствует повышению плодородия.

Таким образом, в результате проведенных микровегетационных лабораторных опытов установлено, что композиционное биоудобрение, включающее 10–20 % ФКП и 90–80 % верхового торфа, оказывает ростстимулирующее действие, а в дозе 2 т/га в пересчете на ФКП является оптимальным количеством для внесения в почву при выращивании овощных и пропашных культур, что согласуется с литературными данными [3].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вайшля, О.Б. Биологические активаторы плодородия почв / О.Б. Вайшля, А.А. Ведерникова, А.И. Кин, О.М. Минаева // Наука и

инновации XXI века: материалы VI конф. мол. уч., Сургут: Изд-во СурГУ, 2006. – С. 175–177.

2. Гребенникова, В. В. Эффективность биопрепаратов в системе биологического земледелия / В. В. Гребенникова // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 2. – С. 99–100.

3. Архипченко, И.А. Полифункциональные микробные удобрения / И.А. Архипченко // Наука в России. 1996. № 6. С. 62–64.

## **АГРОСОРБЫ НА ОСНОВЕ СОЛОМЫ РАСТЕНИЙ МАСЛЕНИЧНЫХ КУЛЬТУР**

*Ю.Я. Спиридонов<sup>1</sup>, Н.И. Богданович<sup>2</sup>, В.М. Мухин<sup>3</sup>, К.А. Хвиюзова<sup>2</sup>,  
Ю.С. Корельская<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*ФГБНУ «ВНИИ фитопатологии», р.п. Большие Вяземы*

<sup>2</sup>*Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

<sup>3</sup>*ОАО «ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь*

The article describes an alternative method of using carbon-containing plant agricultural annually renewable waste, in particular, rape straw to obtain new materials with a complex of valuable properties. Active carbons based on the processing of secondary plant materials are obtained and their effectiveness in the detoxification technologies of the agro-industrial complex is evaluated.

Экологическая безопасность сельскохозяйственного производства и качество пищевых ресурсов являются одними из основных приоритетов современности во всех странах мира, в том числе и России. Продукция с брендом «Зеленые технологии» является самой востребованной в настоящее время на «цивилизованном» рынке. Анализ, проведенный мировыми экспертами, показывает, что среди угроз национальной безопасности, связанных с состоянием окружающей среды, именно загрязнение водоемов и питьевой воды, а также общая проблема пестицизации земель и экологическая чистота продуктов питания стоят на 3 месте после радиационного загрязнения местности и разлива

нефтепродуктов. 50 млн. гектаров почв сельхозугодий России, на которых выращивается продукция растениеводства (зерновые, масличные, овощные, кормовые и др.), загрязнены остатками пестицидов и продуктами их полураспада выше установленных норм.

Целью нашей работы являлось получение углеродных адсорбентов на основе переработки углеродсодержащих растительных сельскохозяйственных ежегодно возобновляемых отходов (соломы рапса) методом термохимической активации.

Определение эффективности полученных АУ непосредственно при детоксикации почв от остатков применяемых пестицидов и продуктов их полураспада предварительно осуществлено в модельных опытах. Опыты проводили в лаборатории искусственного климата (ЛИК) в ФГБНУ ВНИИ фитопатологии по соответствующей методике.

В качестве пестицида, слабо деградирующего в почве, в данном опыте использовали гербицид Зингер, СП (60% метсульфурон-метила) с нормой применения 1,0 г/га. Выбор этого токсичного «загрязнителя» почвы обоснован тем, что это - один из эффективнейших гербицидов последнего поколения, относящийся к гербицидам класса сульфонил-мочевин, с уникальной физиологической активностью, широко применяющийся в сельском хозяйстве Российской Федерации для борьбы с сорняками в посевах различных сельскохозяйственных культур, но сохраняющийся в течение длительного периода в почве до полного разложения. К сожалению, к остаточным количествам гербицида Зингер, СП в почве и продуктам его полураспада очень чувствительны некоторые овощные, масличные, в том числе капустные (рапс), и другие двудольные культуры, которые либо плохо развиваются, либо вообще погибают при возделывании на таких сельхозугодьях.

В качестве тест-растений в данном опыте испытывали яровой рапс сорта Ратник. В качестве детоксиканта гербицида Зингер, СП использовали активные угли, полученные термохимической активацией, вносимые в почву в дозах 200 и 100 кг/га. Контролем служили образцы почвы, не обработанные гербицидом и активным углем. В опыте были также заложены варианты, где в почву вносились только гербицид и только активный уголь.

При анализе полученных данных сравнительных испытаний активных углей АУ в дозах 100 и 200 кг/га, полученных переработкой первичных растительных сельскохозяйственных отходов масличных капустных культур (рапса) с помощью метода термохимической

активации, по снятию пестицидной (в частности, гербицидной) нагрузки на примере гербицида Зингер, СП на тест - растениях ярового рапса выявлено, что полученные активные угли оказались эффективными при обеих дозах внесения (16,7% и 22,2% в дозах 100 и 200 кг/га соответственно). При этом все испытанные АУ в дозе 200 кг/га способствовали стимулированию роста тест-растений рапса сорта Ратник в вариантах без внесения гербицида Зингер, СП на 27,8%. При проведении полевых испытаний полученных активных углей в качестве матриц-носителей с детоксикационной активностью при предпосевной обработке семян прибавка урожая составила 24,60%. Следовательно, полученные физико-химические характеристики АУ позволяют рекомендовать их в качестве перспективных материалов с наноструктурной организацией для реабилитации почв от остаточных количеств пестицидов и других детоксикационных процессов в АПК.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ACD/LABS® ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ В ДВУМЕРНЫХ СПЕКТРАХ ЯМР НЕКОТОРЫХ СТРУКТУР ДИОКСАНЛИГНИНА ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ**

*А.В. Фалёва, С.Л. Шестаков, А.Ю. Кожевников  
Северный (Арктический) Федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова*

Using correlation 2D NMR experiments it is possible to determine the general regularities of the chemical structure of lignin macromolecules and to establish their main structural fragments. In this paper the procedure for identification of structural fragments on the example of dioxanlignin of softwoods using ACD/Labs software is described. Using the appropriate ACD/Labs algorithms, we modeled spectra that have no significant differences from the spectra obtained during the natural experiment. Briefly, the identification procedure is as follows: (1) creation of 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC model spectrum of lignin predicted from chemical structures; (2) comparison of chemical shifts of predicted spectrum with chemical shifts of the experimental spectrum of the studied dioxanlignin. After identification in one sample, the same fragments can be easily identified in other lignin macromolecules.

При использовании одномерной  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии ЯМР в исследованиях структуры лигнина зачастую не возможно однозначное соотнесение всех сигналов из-за сильного взаимного перекрытия полос. В связи с этим современные исследования лигнина проводятся преимущественно с использованием двумерной спектроскопии ЯМР. Применение корреляционных 2D ЯМР экспериментов позволяет определить общие закономерности химического строения макромолекул лигнина и установить их основные структурные фрагменты. При исследовании такого сложного объекта как лигнин, который является нерегулярным природным полимером, его получаемые 2D спектры чрезвычайно сложны. Интерпретация таких спектров возможна только с помощью применения автоматических специализированных баз данных с системами учета взаимного влияния атомов друг на друга. На сегодняшний день ACD/Labs<sup>®</sup> является одной из наиболее популярных программ для обработки и управления аналитическими данными. С помощью определенных алгоритмов, обладая большой базой данных, программа позволяет прогнозировать как одномерные, так и двумерные ЯМР спектры различных соединений непосредственно по их химическим структурам. Для проверки структуры предсказанные спектры можно напрямую сравнивать с экспериментальными данными.

Целью данной работы являлась идентификация структурных фрагментов лигнина с использованием данных 2D ЯМР спектроскопии  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC и HMBC.

**Подготовка образцов.** В качестве объектов исследования были выбраны диоксанлигнины хвойных пород, относящиеся к семейству сосновые – ель (*Picea abies*), лиственница (*Larix sibirica*), сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris*) и сосна кедровая (*Pinus cembra*). Диоксанлигнин выделяли из исследуемых образцов, после удаления экстрактивных веществ ацетоном в аппарате Сокслета, по методу Пеппера [1]. Полученные образцы лигнина подвергались дополнительной очистке переосаждением из диоксана в диэтиловый эфир.

**Двумерная ЯМР спектроскопия.** Спектры  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation - корреляция между химическими сдвигами протонов и химическими сдвигами ядер  $^{13}\text{C}$  через прямое спин-спиновое взаимодействие) и HMBC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence - корреляция между протонами и ядрами  $^{13}\text{C}$ , разделенными двумя или тремя связями) регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE III 600 с рабочей частотой для протонов 600 МГц. Около 50 мг

лигнина растворяли в 0,6 мл DMSO-d<sub>6</sub> и помещали раствор в ампулу внешним диаметром 5 мм. Параметры экспериментов выбирались в соответствии с литературными данными [2] с небольшими изменениями.

**Прогнозирование ЯМР спектров.** Обработка данных проводилась при помощи программного пакета ACD/Labs<sup>®</sup>. Для прогнозирования спектра структуры (рис. 1) введены в ACD/ChemSketch<sup>™</sup>. Прогнозирование осуществлялось с использованием программы ACD/Spectrus Processor<sup>™</sup>, используемый алгоритм – «Corrected Weighted Average Experimental». Моделирование спектра осуществлено для параметров ЯМР эксперимента аналогичным параметрам записи экспериментальных данных. Для сравнения предполагаемых структур с экспериментальными данными использовался алгоритм «HOSE-code (Hierarchical Organization of Spherical Environments)». Для проверки точности алгоритма было осуществлено моделирование спектров различных простых соединений – синаповая и феруловая кислота, глюкоза, кофеин и холестерин – и сопоставлением полученных спектров с экспериментальными данными. Степень совпадения расчетных значений химических сдвигов с экспериментальными составляла 98-100%, за исключением глюкозы – 83%. Снижение степени совпадения в данном случае вероятно связано с тем, что программа переоценивает влияние кислородов, входящих в состав гидроксильных групп.

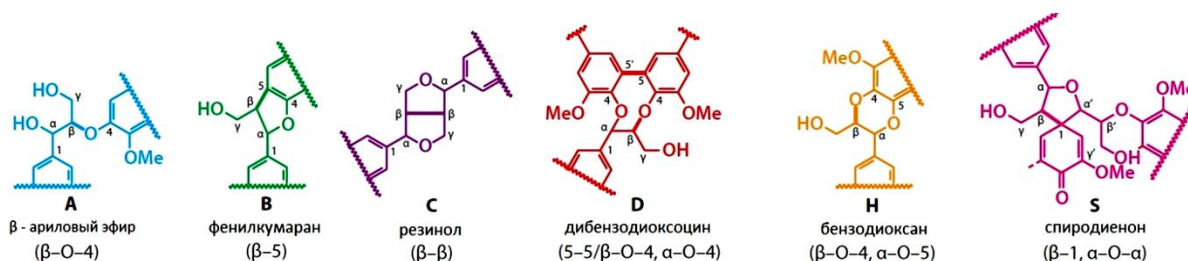
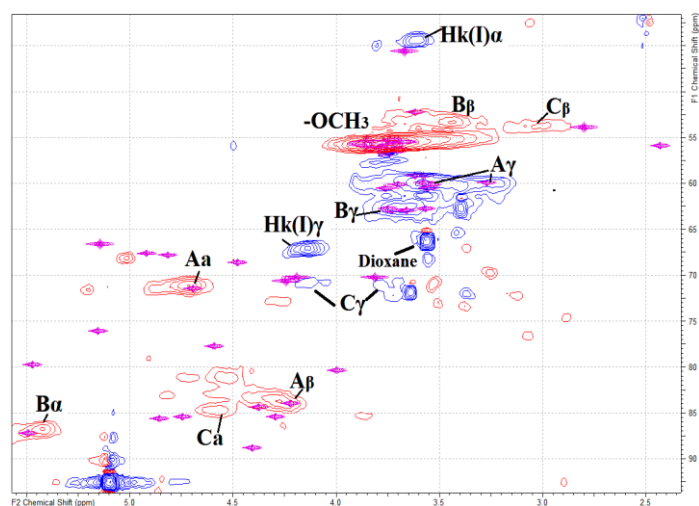


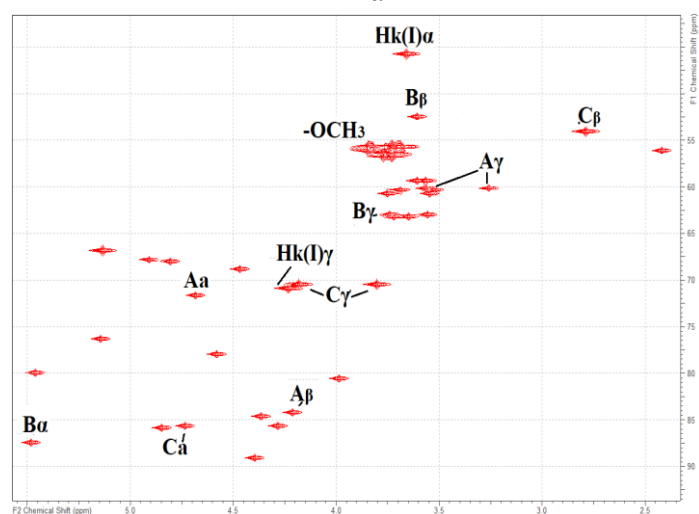
Рис. 1. Структурные фрагменты лигнина

Основываясь на фрагментах, описанных в литературных источниках (рис. 1) [3], нами был спрогнозирован модельный <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC спектр лигнина (рис. 2, б). Полученный спектр сравнивался с экспериментальным спектром диоксанлигнина ели. Для этого было произведено сравнение модельного спектра с экспериментальным (рис. 2, а). Корреляционные сигналы визуально сравнивались, для всех визуально подходящих фрагментов рассчитана степень совпадения расчетных и экспериментальных значений химических сдвигов (см. таблицу), соединения с плохой корреляцией удалены.





а



б

Рис. 2. Частичные  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC спектры: а) объединение модельного спектра с экспериментальным спектром ДЛЕ; б) модельный спектр

Степень совпадения расчетных значений химических сдвигов с экспериментальными: ДЛЕ – диоксанлигнин ели; ДЛЛ – диоксанлигнин лиственницы; ДЛС – диоксанлигнин сосны обыкновенной; ДЛСк – диоксанлигнин сосны кедровой

Фрагмент	Исследуемый образец			
	ДЛЕ	ДЛЛ	ДЛС	ДЛСк
<i>β</i> -ариловый эфир	0,92	0,93	0,93	0,91
Фенилкумаран	0,92	0,93	0,93	0,91
Пинорезинол	0,93	0,92	0,92	0,92
Кетон Гибберта I	0,79	0,77	0,83	0,81
Кетон Гибберта II	0,90	0,72	0,88	0,81
Ванилин	0,99	0,47	1,00	0,90
Ванилиновая кислота	0,98	0,77	0,83	0,77
Кониферилловый альдегид	0,96	0,94	0,91	0,89

Для большинства фрагментов степень совпадения превышает 90%, за исключением Кетонов Гибберта (*I* –  $\beta$ -оксикониферильный спирт (кетофорфа); *II* –  $\alpha$ -гидроксипропиованилон), что как и в случае с глюкозой может быть связано с влиянием кислородов, входящих в состав кетонной и гидроксильной группы.

Несмотря на относительно низкую степень соответствия сигналов экспериментальным значениям нами показано, что исследуемые корреляционные сигналы относятся именно к этим структурам. Об этом свидетельствуют данные, полученные с помощью НМВС эксперимента, в котором нами исследованы корреляции  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  на больших расстояниях (рис. 3).

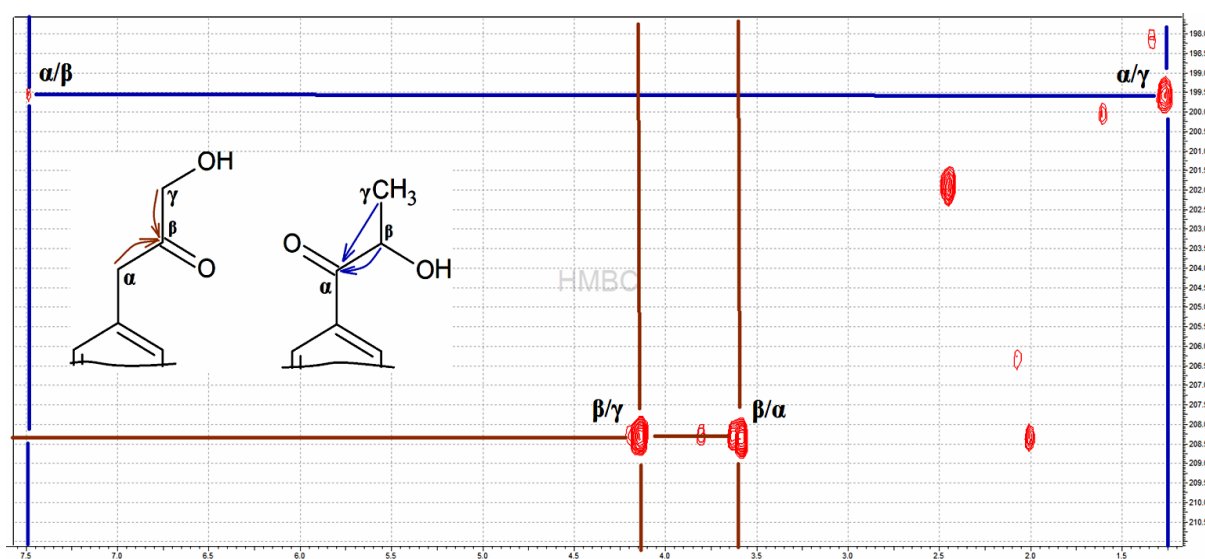


Рис. 3. Частичный  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС спектр ДЛС

В результате данного подхода нами получен модельный спектр лигнина, с помощью которого подобные фрагменты легко определяются на спектрах диоксанлигнинов, выделенных из других хвойных пород. Установлено, что изучаемые лигнины построены из гваяцильных фрагментов, соединенных, преимущественно,  $\beta$ -O-4 и  $\alpha$ -O-4/ $\beta$ -5 связью. Так же во всех лигнинах наблюдаются сигналы слабой интенсивности, относящиеся к структуре пинорезинола. В структуре диоксанлигнинов сосны также обнаружены сигналы, относящиеся к *p*-оксифенильным единицам.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pepper J.M., Baylis P.E.T., Adler E. // *Can. J. Chem.* 1959. Vol. 37. N 8. P. 1241–1248.
2. Nishimura H, Kamiya A, Nagata T, Katahira M, Watanabe T. Direct evidence for  $\alpha$  ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls. *Sci Rep.* 2018;8:6538.
3. J. Ralph and L. L. Landucci, in *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*, ed. C. Heitner, D. R. Dimmel and J. A. Schmidt, CRC Press, Boca Raton, USA, 2010, pp.137–243.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ

*О.А. Фридман, А.В. Сорокина*

*ООО «ЭТИОЛ», Россия, г. Владимир, ул. Б. Нижегородская, 77,*

*e-mail: [eklip.nauka@mail.ru](mailto:eklip.nauka@mail.ru)*

Three types of plasticization of cellulose acetate are considered: thermodynamically compatible systems; systems compatible only at product molding temperatures, and systems containing a plasticizer in quantities that are known to exceed the compatibility limit.

Термодинамическая совместимость пластификатора с полимером во всем диапазоне температур формования и эксплуатации безусловно является достаточным признаком при оценке возможности использования того или иного соединения в качестве пластификатора, но отнюдь не необходимым. Необходимым признаком является только термодинамическая совместимость пластификатора с полимером при температурах формования - в расплаве.

В качестве примера, рассмотрим зависимость температуры стеклования ацетатцеллюлозных пластиков от концентрации пластификаторов. Диметифталат и триэтиленгликольдипропинат снижают температуру стеклования полимера по мере повышения концентрации пластификатора, что, в первом приближении, позволяет сделать вывод о термодинамической совместимости компонентов. Так как вырождение зависимости

температуры стеклования от концентрации бис(циклогексенат)диэтиленгликоля наблюдается уже при 30%-ном содержании пластификатора (рис. 1, кривая 2), совместимость этого пластификатора с ацетатом целлюлозы не превышает 30% от массы полимера.

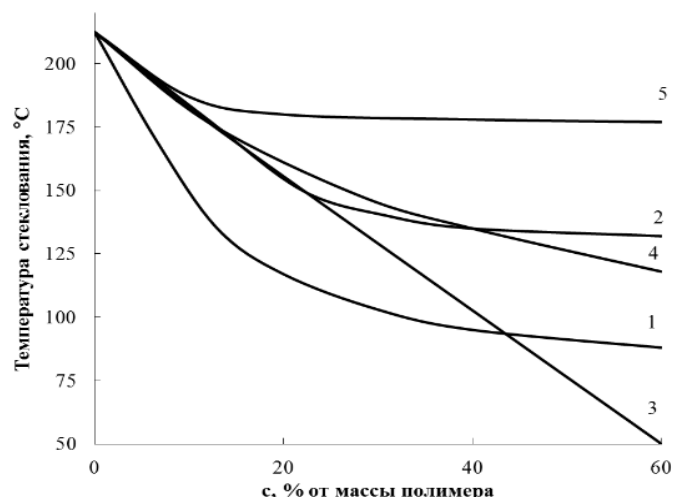


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования ацетата целлюлозы от концентрации и способа введения пластификатора: 1 – диметилфталат; 2 – бис(циклогексенат)диэтиленгликоль; 3, 4 – триэтиленглико-дипропионат; 5 – образцы (3) после отжига при 180°C. Образцы 1-3 получены через расплав, образец 4 получен через раствор

Введение более высоких концентраций бис(циклогексенат)диэтиленгликоля приводит к тому, что при охлаждении расплава пластификатор частично выделяется в отдельную фазу, о чём свидетельствует появление опалесценции в образцах, полученных методом литья под давлением. Такие образцы имеют повышенные теплостойкость и механические свойства по сравнению с введенными в равных количествах полностью совместимыми пластификаторами [1]. Следовательно, система ацетат целлюлозы - бис(циклогексенат)диэтиленгликоля представляет собой вариант, когда избыток пластификатора (по сравнению с его пределом совместимости при температуре эксплуатации) выделяется во вторую фазу непосредственно в ходе формования изделия.

В том случае, если вследствие резкого повышения вязкости при быстром охлаждении расплава, разделение фаз не произойдет, содержание пластификатора в полимерной фазе превысит термодинамически равновесную величину. Такая неравновесность может сохраняться длительное время, и температура стеклования будет определяться фактическим

содержанием пластификатора в единой фазе с полимером. При нагревании такой системы выше температуры стеклования создаются условия для разделения фаз, вследствие чего температура стеклования повышается до уровня, соответствующего равновесному содержанию пластификатора.

Таким образом, мы рассмотрели три типа пластификаторов и два типа пластификации (см. таблицу).

Типы пластификации стеклообразных полимеров.

Тип пластификатора	Тип пластификации
Совместим с полимером при температурах переработки и эксплуатации	Термодинамический
Совместим с полимером только при температурах переработки (в расплаве) и выделяется в отдельную фазу в процессе формования изделия	Кинетический
Совместим с полимером только при температурах переработки (в расплаве), но не выделяется в отдельную фазу в процессе формования изделия.	Кинетический

По-видимому, лубриканты, компатибилизаторы, структурные пластификаторы – как бы мы их не называли – работают по механизму кинетической совместимости.

Рассмотренные выше примеры требуют вновь обратить внимание на роль предыстории исследуемого образца. Ответ на вопрос насколько структура реальных образцов отличается от термодинамически равновесной, имеет большое значение не только в случае формования образцов для испытаний через расплав, но даже при получении пленок из растворов полимеров.

По нашему мнению, и в случае так называемой «антипластификации» [2,3] мы имеем дело с обычной пластификацией, однако предыстория исследуемых образцов, методики и температура испытаний таковы, что их результаты ошибочно истолковываются как «антипластификация».

Так, например, по данным работы [4] рост разрушающего напряжения и предела текучести при растяжении в области малых концентраций пластификатора (так называемая антипластификация) наблюдается только тогда, когда испытания проводятся при температурах, заведомо удалённых от температуры стеклования полимерного материала (рис. 2). Это обусловлено тем, что при низких температурах релаксационные процессы заторможены. Как следствие, влияние пластификатора на механические свойства обусловлено главным образом его влиянием на предысторию образца. В пределе, при температуре хрупкости, время релаксации

чрезвычайно велико и свойства определяются исключительно структурным фактором, то есть степенью участия пластификатора в формировании более или менее структурно равновесного образца.

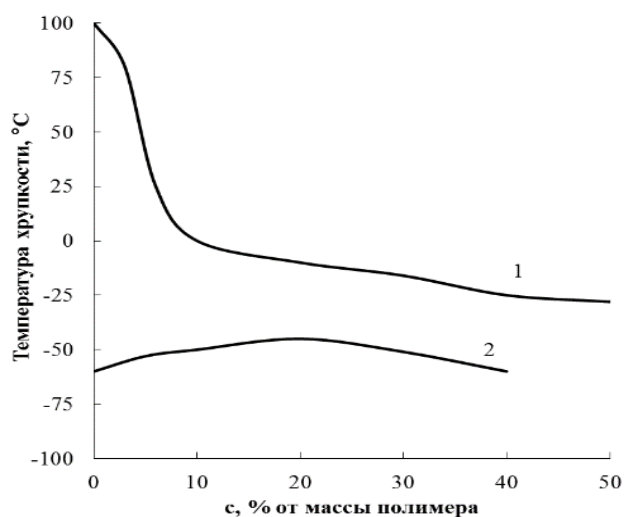


Рис. 2. Зависимость температуры хрупкости от концентрации диэтилфталата. Способ формования: 1 – через расплав, 2 – через раствор

По мере приближения температуры испытания к температуре стеклования определяющее значение начинает приобретать повышение подвижности структурных образований под воздействием пластификатора. Увеличение концентрации пластификатора снижает температуру стеклования. Поэтому, когда механические испытания проводятся при комнатной температуре, увеличение концентрации пластификатора равносильно повышению температуры испытания. Вследствие этого, эффект «антипластификации» наблюдается только при низких концентрациях пластификаторов - то есть в тех случаях, когда температура испытания и температура стеклования далеки друг от друга.

Влияние пластификатора на предысторию образца особенно наглядно видно при сравнении концентрационных зависимостей температуры хрупкости для образцов, полученных через расплав и через раствор (рис. 2).

Если образец формовался через расплав, повышение текучести расплава при увеличении содержания пластификатора, способствовало формированию структуры, приближенной к равновесной. При этом температура хрупкости закономерно снижается по мере повышения содержания пластификатора (рис. 2, кривая 2). При получении образцов через раствор (рис. 2, кривая 1), влияние пластификатора на формирование структуры менее выражено и при малых концентрациях пластификатора

перекрывается снижением подвижности его молекул при низких температурах. Если температура испытания значительно ниже температуры замерзания пластификатора, то в таком случае пластификатор может препятствовать развитию вынужденно-эластической деформации, играя роль инертного наполнителя.

Таким образом, при интерпретации результатов механических испытаний пластифицированных материалов, необходимо учитывать предысторию испытываемых образцов. Это особенно важно для тех случаев, когда испытания проводятся при высоких скоростях нагружения.

Следовательно, пластификация – это метод модификации полимеров, заключающийся в снижении времени релаксации макромолекул, что позволяет формировать структурно-равновесные материалы и сохранять свойства изделий в заданных условиях эксплуатации интервале температур и механических напряжений.

Исследование структурно-релаксационных аспектов механизма пластификации стеклообразного полимера на примере ацетатцеллюлозных пластиков показало наличие трёх типов пластификаторов: пластификатор совместим с полимером при температурах переработки и эксплуатации; пластификатор совместим с полимером при температуре переработки и не совместим при температуре эксплуатации и выделяется при охлаждении в отдельную фазу; пластификатор совместим при температурах переработки, и не совместим при температурах эксплуатации, но не выделяется при охлаждении в отдельную фазу. В первом случае механизм пластификации термодинамический, в двух последних случаях – кинетический.

Свойства пластифицированного материала определяются не только тем, как пластификатор повлиял на формирование структуры материала, но и степенью его влияния на скорость релаксации напряжений при температуре испытания. «Антипластификация» - это обычная пластификация, однако предыстория исследуемых образцов, методики и температура испытаний таковы, что их результаты ошибочно истолковываются как «антипластификация».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fridman O.A., Sorokina A.V.* // Polym. Sci. B. 2006. V. 48. № 9-10. P.233.
2. *Kozlov P. V.* // Acta Polym. 1983. V. 34. № 8. P. 449.
3. *Frenkel S.* // Acta Polym. 1983. V. 34. № 8. P. 499.
4. *Зацепин А.Г., Жегалова Н.Н., Васильев Б.В., Наймарк Н.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19 № 1. С. 45.

## ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*К.А. Хвиюзова<sup>1</sup>, Н.И. Богданович<sup>2</sup>, Д.С. Анциферова<sup>1</sup>, В.А. Рыжов<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Северный (Арктический) Федеральный университет*

*имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

*<sup>2</sup>ООО Научно-технический центр «ХИМИНВЕСТ», г. Н. Новгород*

The article shows the possibility and conditions for the synthesis of microporous carbon adsorbents by the method of thermochemical activation. The effect of temperatures pre-pyrolysis and thermochemical activation, as well as the dosage of the activating agent on the yield and adsorption properties of activated carbon is given

Для производства углеродных адсорбентов (УА) с развитой и однородной пористой структурой все большее применение находит термохимическое активирование (ТХА).

В качестве исходного сырья использовали еловые опилки. На первом этапе провели предпиролиз (П/П) сырья при заданном интервале температур, в результате которого сформировалась первичная пористая структура угля-сырца. Затем провели активацию угля-сырца, используя в качестве активирующего агента гидроксид калия.

Адсорбционные свойства активных углей оценивали по адсорбции йода (I<sub>2</sub>) и метиленового голубого (МГ) из стандартных водных растворов. В таблице представлены сравнительные данные некоторых образцов углей (ОП) с требованиями ГОСТ.

Сравнительные данные АУ с требованиями ГОСТ

Наименование образца	Условия получения			Сорбция по йоду мг/г	Сорбция по МГ, мг/г
	T <sub>п/п</sub> , °C	T <sub>ТХА</sub> , °C	D, г/г		
ОП-4	460	710	120	2220,0	960,0
ОП-8	460	710	180	2480,0	1455,0
ОП-14	400	650	200	2160,0	1310,0
ОП-20	400	650	150	2040,0	975,0
Требования ГОСТ				800,0	225,0

Как видно из таблицы адсорбционные свойства полученных образцов превышают требования ГОСТ в 3 и более раза.



Анализ полученных данных показывает, что с повышением температуры предпиролиза в интервале 380–420°C и температуры термохимической активации в интервале 640–700°C значение выхода проходит через оптимум. Дозировка активирующего агента значительного влияния не оказывает. Наиболее высокая активность АУ по метиленовому голубому достигается при наивысших температурах предпиролиза и термохимической активации. Увеличение дозировки активирующего агента целесообразно при максимальной и минимальной температуре предпиролиза.

Важными характеристиками углеродных адсорбентов, а также других наноструктурированных пористых и высокодисперсных материалов являются удельная поверхность ( $S_{уд}$ ), размер и объём пор. Определение удельной поверхности чаще всего основано на измерении количества газа-адсорбата, адсорбирующегося на поверхности исследуемого адсорбента при различных относительных парциальных давлениях  $P/P_0$ . Для практической реализации данной методики обычно используются адсорбционные волюметрические (измерение объёма) анализаторы, основанные на методе низкотемпературной адсорбции азота, при его температуре кипения  $t = 77$  К. В настоящей работе исследование пористой структуры полученных адсорбентов проводили на анализаторе удельной поверхности ASAP2020MP.

Из экспериментальных данных следует, что расход гидроксида калия, а также повышение температур предпиролиза и термохимической активации опилок оказывают линейное и положительное влияние на формирование удельной поверхности синтезируемых активных углей.

По результатам экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- максимальный выход активного угля достигается при  $T_{п/п}=380-420$  °С,  $T_{тха} = 640-700$ °С,  $D= 1,3-1,6$  г/г ;

- уголь с высокими сорбционными свойствами получается при максимальных значениях всех режимных параметров, а именно  $T_{п/п}$ ,  $T_{тха}$ ,  $D$ ;

- характер зависимости формирования удельной поверхности АУ от режимных параметров процесса одинаков с характером формирования сорб-ционных свойств, следовательно, уголь с высокой удельной поверхностью будет получен при максимальных температурах предпиролиза и термохимической активации, а также дозировки гидроксида калия.

## ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НАТРОННОГО ЛИГНИНА В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ИЗОПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ

*И.С. Шаврина, Д.С. Косяков, А.Д. Ивахнов, И.И. Пиковской,*

*Д.В. Овчинников*

*Северный (Арктический) Федеральный университет*

*имени М.В. Ломоносова*

This paper presents the results of lignin depolymerization in sub- and supercritical isopropyl alcohol. In order to select the optimal conditions of the experiment, the effect of temperature and reaction time on lignin conversion was studied. High-performance liquid chromatography and high resolution mass spectrometry were carried out to evaluate the composition of liquid products. Supercritical isopropyl alcohol treatment of alkali lignin at 350 °C for 180 min resulted the highest conversion degree of 64 %.

Технический лигнин является побочным продуктом, образующимся в процессе производства целлюлозы и биотоплив из растительного сырья. Благодаря уникальной структуре, лигнин является потенциальным возобновляемым источником различных органических соединений и сырьем для производства широкого круга продуктов. Но, несмотря на это, чаще всего существующие технологии рассматривают лигнин как отход производства. В настоящее время во всем мире ведутся активные поиски оптимального метода деполимеризации лигнинов в ценные продукты. Существует большое количество таких методов, среди которых наиболее распространенными являются пиролиз, каталитический гидрогенолиз, щелочной гидролиз и т.д. [1].

В последнее десятилетие все более актуальным и перспективным становится новое направление работ, основанное на применении сверхкритических растворителей. В качестве растворителей чаще всего используются вода, спирты (метанол, этанол), водно-спиртовые и водно-фенольные смеси [2].

Но, несмотря на количество работ в данном направлении, имеющиеся знания недостаточны для понимания процесса деполимеризации лигнина в сверхкритических условиях, имеется потребность в более фундаментальных исследованиях механизма, кинетики и термодинамики превращений биополимера и максимально полной характеристики образующихся продуктов.

Целью данной работы является изучение влияния различных факторов (температура, продолжительность эксперимента) на скорость процесса деполимеризации лигнина и выход низкомолекулярных ароматических соединений в среде сверхкритического изопропилового спирта. В качестве объекта исследования выступал щелочной (натронный) лигнин, полученный в ходе натронной делигнификации еловой древесины в лабораторных условиях.

Обработка лигнина в сверхкритических условиях проводилась при температурах 200, 300 и 350 °С в течении 30, 90 и 180 мин. На рис. 1 представлена диаграмма, отражающая зависимость степени конверсии лигнина от температуры и продолжительности эксперимента. Максимальное значение данного параметра наблюдается при температуре эксперимента 350 °С и обработке в течение 180 мин и составляет 64 %.

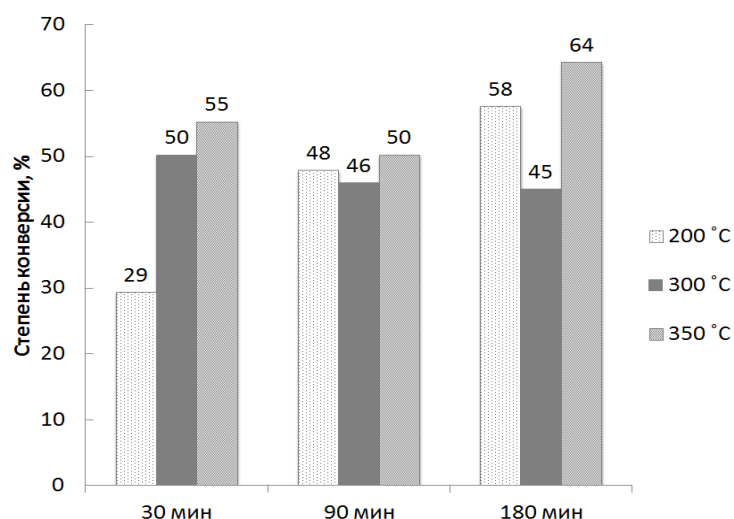


Рис. 1. Зависимость степени деполимеризации лигнина от температуры и продолжительности эксперимента

Методом эксклюзионной хроматографии были определены молекулярные массы и полидисперсность образцов. Определение проводилось с использованием ВЭЖХ системы LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония) со спектрофотометрическим детектированием при длине волны 275 нм. На рис. 2 изображен график зависимости среднемассовой молекулярной массы от температуры и продолжительности. В эксперименте с максимальной температурой удалось достичь массы 700 Да, что в 5 раз меньше массы исходного лигнина. Варьирование продолжительности процесса деполимеризации в меньшей степени влияет на значение молекулярных масс.

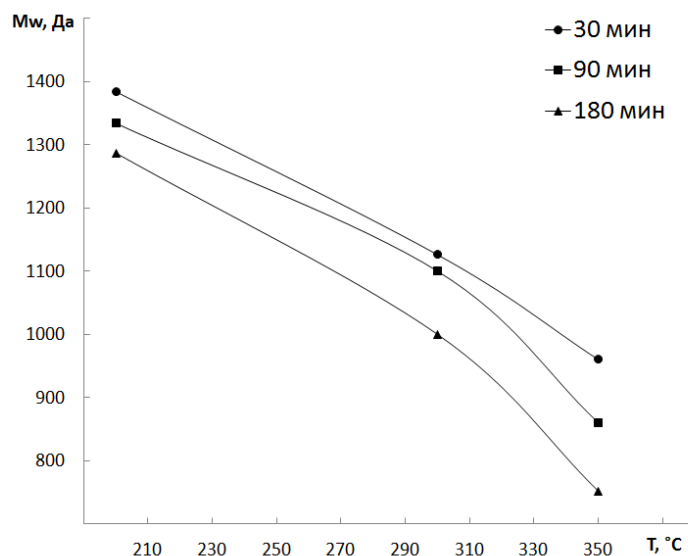


Рис. 2. График зависимости среднемассовой молекулярной массы от температуры для характеристики продуктов деструкции лигнина в сверхкритических растворителях были применены такие методы как масс-спектрометрия высокого разрешения и высокоэффективная жидкостная хроматография

Методом ВЭЖХ в исследуемых образцах было определено содержание основных мономерных структур лигнина: ванилиновой кислоты, катехина, гваякола, крезол, эвгенола, ванилина и ацетованилона (см. таблицу).

#### Содержание мономерных структур

τ, мин	T, °C	Концентрация компонента, мг/г							Сумма
		Ванилиновая кислота	Катехин	Гваякол	Креозол	Эвгенол	Ванилин	Ацетованилон	
30	200	0,50	0	0,15	0,41	0	3,03	0,53	<b>4,62</b>
30	300	0,40	0	0,33	0,25	0	2,29	0,43	<b>3,69</b>
30	350	0,40	0,28	2,96	1,61	0	3,69	1,24	<b>10,18</b>
90	200	0,99	0	0,35	0,85	0	4,93	0,72	<b>7,79</b>
90	300	0,46	0,29	2,21	1,01	0	3,89	1,15	<b>9,01</b>
90	350	0	0,83	8,96	3,65	0	0,89	1,02	<b>15,35</b>
180	200	1,50	0	0,26	0,75	0	6,56	0,89	<b>9,92</b>
180	300	0,37	0,26	3,31	1,39	0	3,99	1,31	<b>10,62</b>
180	350	5,68	24,14	27,23	9,29	0,40	0,60	0,57	<b>67,91</b>

По сумме данных соединений прослеживается увеличение концентрации фенольных соединений с увеличением времени и

температуры. При максимальной температуре и 3-часовой обработке наблюдается самая высокая концентрация мономерных структур – 68 мг/г, из которых концентрация катехина и гваякола составляет 24 и 27 мг/г, соответственно. Кроме того, при 200 °С с увеличением продолжительности обработки возрастает концентрация ванилина, а при 350 °С для данного соединения характерна обратная зависимость. Аналогичная корреляция характерна и для ацетованилона.

Для более полной характеристики продуктов деполимеризации лигнина был применен метод масс-спектрометрии высокого разрешения. Масс-спектры высокого разрешения регистрировали с использованием гибридного масс-спектрометра Q Exactive Plus (Thermo Scientific, США) с масс-анализатором на основе орбитальной ионной ловушки при разрешении 70 000 (FWHM, для  $m/z$  200) и источником ионов Ion Max, оснащенный системой фотоионизации при атмосферном давлении. Полученные масс-спектры высокого разрешения продуктов деполимеризации лигнина отличаются исключительной сложностью и содержат порядка 4000 пиков депротонированных молекул  $[M-H]^-$  с относительной интенсивностью более 0,1%. На рис. 3 представлены диаграммы ван Кревелена компонентов натронного лигнина и его продуктов деструкции при 350 °С с молекулярной массой более 300 Да.

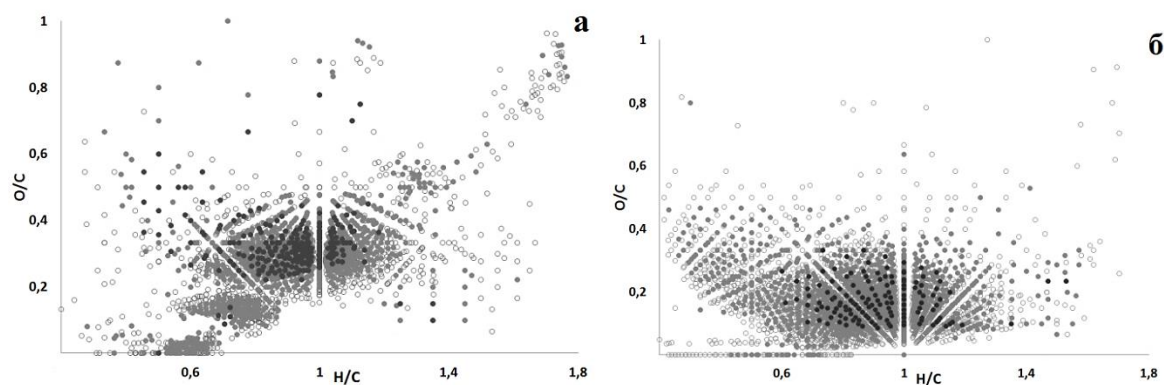


Рис. 3. Диаграммы ван Кревелена: а – исходного натронного лигнина, б – продуктов деполимеризации лигнина (350 °С, 60 мин). Цвет точек соответствует относительной интенсивности пиков в масс-спектре (белый 0,1-1%, серый 1-10%, черный > 10%)

На диаграмме исходного лигнина область в диапазоне Н/С от 0.6 до 1.2 и О/С от 0.2 до 0.5 является основной и содержит максимальное количество пиков, в том числе наиболее интенсивных. Она характерна для типичных лигнинов и содержит точки, соответствующие олиголигнолам. Для продуктов деструкции лигнина характерно смещение большинства

точек диаграммы в область с меньшим количеством кислорода (О/С 0,05 – 0,35) и водорода (Н/С 0,1 – 1,0), что подтверждает восстановительные свойства спиртов.

В ходе работы было изучено влияния температуры и продолжительности эксперимента на скорость процесса деполимеризации лигнина. Определены оптимальные условия эксперимента 350°C и 180 мин, при которых достигается максимальная степень конверсии (64%) и высокий выход низкомолекулярных соединений.

*Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при поддержке Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI59417X0013) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-43-290657).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agarwal A., Rana M., Park J. Advancement in technologies for the depolymerization of lignin // *Fuel Processing Technology*. 2018. Vol. 18. p. 115–132.
2. Wang H., Tucker M., Ji Y. J. Depolymerization of Lignin with Supercritical Fluids: A Review // *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 10. P. 1126 – 1134.

## Алфавитный указатель

- Marshall J.E.A. 70  
Аким Э.Л. 9, 28, 66, 105, 134  
Албулов А.И. 14  
Алещенкова З.М. 288  
Амосов А.С. 151  
Аникеенко Е.А. 153  
Антонова З.А. 234  
Анциферова Д.С. 304  
Арсеньева Д.Ю. 37  
Архилин М.А. 155  
Бабаханова Х.А. 42  
Бабич Н.А. 245  
Бадогина А.И. 160  
Белесов А.В. 46, 146  
Белый В.А. 75, 164, 249  
Бенько Е.М. 168  
Берлин А.А. 28  
Богдан В.И. 126  
Богданов М.В. 216  
Богданович Н.И. 50, 84, 155, 178, 212, 229, 249, 272, 292, 304  
Боголицын К.Г. 50, 79, 88, 101, 138, 178, 186, 195, 205, 221, 268, 276  
Бойцова Т.А. 195  
Болотова К.С. 22, 54, 146  
Бровко О.С. 50, 146, 178, 195  
Варламов В.П. 14  
Веселова И.А. 32  
Вешняков В.А. 114, 193, 280, 284  
Виноградов Н.В. 105  
Возняковский А.А. 174  
Возняковский А.П. 174  
Волков А.С. 138  
Воробьева О.И. 68  
Воронко В.Е. 57  
Воронцов К.Б. 272  
Выдрина И.В. 54, 146  
Галимова З.К. 42  
Глуханов А.А. 124  
Горшков Н.И. 77  
Горшкова Н.А. 50, 178  
Гринштейн И.Л. 16  
Грунин Ю.Б. 182, 199  
Гусакова М.А. 79, 138, 268, 276  
Деркачева О.Ю. 57, 212  
Джалилов А.А. 62  
Дружинина А.С. 101, 186  
Дуров В.А. 190  
Ешбаева У.Ж. 62  
Ёкубжанов М.Р. 193  
Жеребкер А.Я. 26  
Жильцов А.С. 16  
Жильцов Д.В. 195  
Иванова М.С. 182, 199  
Иванченко Н.Л. 203  
Ивахнов А.Д. 50, 79, 178, 205, 208, 306  
Истомина Е.И. 249  
Казаков Я.В. 37, 118, 226, 245  
Канарская З.А. 212  
Канарский А.В. 212  
Карманов А.П. 18, 70, 75, 164, 174, 212  
Карпов И.А. 66  
Картыжова Л.И. 288  
Кидалов С.В. 174  
Кинд А.В. 16  
Климова Е.Д. 97  
Коваленко М.В. 66  
Кожевников А.Ю. 88, 264, 294  
Коклин А.Е. 126  
Комиссарова Л.Д. 260  
Константинов А.И. 26  
Конюхов В.Ю. 68  
Копосов Г.Д. 138  
Коптев С.В. 216  
Коптелова Е.Н. 160  
Корельская Ю.С. 292  
Короткий В.П. 84  
Корсакова А.С. 234

Косяков Д.С. 46, 110, 130, 151, 153, 221, 306  
Кочева Л.С. 70, 75, 164, 174, 212  
Кошелева А.Е. 88  
Красиков В.Д. 79, 238, 239  
Красикова А.А. 79, 268, 276  
Крук В.С. 234  
Кряжев А.М. 124  
Кудрявцев А.А. 70  
Кузнецова М.В. 221  
Кунавин А.А. 160  
Кургузова Н.С. 223  
Курсевич В.Н. 234  
Кутакова Н.А. 84, 95, 160  
Кхоа Х.М. 226  
Лагунова Е.А. 84, 229  
Ладесов А.В. 46  
Лахманов Д.Е. 284  
Лунин В.В. 91, 126, 168, 240, 252  
Макаревич Н.А. 229  
Макаров М.И. 226  
Максимук Ю.В. 234  
Малахова И.И. 77, 238, 239  
Малков А.В. 54, 146, 280  
Мальгина Е.М. 88  
Мамлеева Н.А. 91, 240  
Мандре Ю.Г. 105  
Масленникова А.А. 245  
Миронов М.В. 75  
Морозкова И.А. 95  
Мухин В.М. 292  
Навоша Ю.Ю. 288  
Нагорнова И.В. 97  
Нгуен Т.Т.Х. 68  
Некрасова П.С. 249  
Нистратов А.В. 68  
Новожилов Е.В. 22, 54, 146  
Овчинников Д.В. 101, 130, 151, 186, 306  
Окулова Е.О. 37, 226, 245  
Паламарчук И.А. 50, 146, 178, 195  
Панарина Е.И. 256  
Панкина Г.В. 143, 252, 280  
Паршина А.Э. 101, 186  
Пекарец А.А. 105  
Перминова И.В. 26  
Пехтерева В.С. 288  
Пиковской И.И. 110, 306  
Плахин В.А. 114  
Пожидаев В.М. 256  
Покрышкин С.А. 46, 70, 75, 88  
Полина И.Н. 75  
Пономарев Д.А. 234  
Попова Н.Р. 260  
Попова Ю.А. 264  
Почтовалова А.С. 208  
Рачкова Н.Г. 174  
Ретивов В.М. 256  
Роговина С.З. 28  
Романова А.Н. 118  
Рыжов В.А. 304  
Сазанов Ю.Н. 122  
Саканян К.М. 238, 239  
Самсонова В.В. 155  
Самсонова Н.А. 268  
Седова Е.Л. 272  
Селиванова Н.В. 276  
Семенов Э.И. 212  
Сергеев А.Д. 66  
Синельников И.Г. 22  
Скребец Т.Э. 205, 208, 223  
Скрипников Е.А. 280  
Снигирев И.А. 284  
Соболев Н.А. 88  
Соколова Т.В. 288  
Сорокина А.В. 299  
Сосновская Н.Е. 288  
Спиридонов Ю.Я. 292  
Ставрианиди А.Н. 35  
Старжинская Е.В. 124  
Стафеева Е.А. 155  
Сухорукова А.В. 22



Сыпалов С.А. 88  
Тартаковская М.В. 216  
Тельнова О.П. 70  
Толкачев Н.Н. 126  
Томсон А.Э. 288  
Торцева Т.В. 260  
Третьяков С.И. 84, 95, 124, 160, 229  
Тышкунова И.В. 54  
Ульяновский Н.В. 110, 130, 151  
Фалёв Д.И. 130, 153  
Фалёва А.В. 88, 130, 294  
Фалюшина И.П. 288  
Федорова О.В. 134  
Фридман О.А. 299  
Хабаров Ю.Г. 114, 193, 280, 284  
Харланов А.Н. 91  
Хвиюзов С.С. 79, 138  
Хвиюзова К.А. 292, 304  
Хорошев О.Ю. 153  
Царюк Т.Я. 288  
Чернавский П.А. 143, 252  
Чухчин Д.Г. 22, 50, 54, 79, 114, 118,  
146, 178, 240  
Шаврина И.С. 110, 146, 221, 306  
Шестаков С.Л. 89, 264, 294  
Шеховцова Т.Н. 32  
Ширшин Е.А. 26  
Шкаев А.Н. 203  
Шкаева Н.В. 223  
Шпигун О.А. 35  
Шумянцев А.В. 240  
Яцишина Е.Б. 256  
Яшкевич Е.А. 57



## НОВИНКИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ



### Газовый хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2020 NX (Shimadzu, Япония)

объединяет в себе технологии высокоточного управления газовыми потоками и высокоскоростной масс-детектор, позволяющий анализировать пробы с исключительной селективностью и непревзойденной чувствительностью.



### Спектрофотометр UV-1900 (Shimadzu, Япония)

Двухлучевой сканирующий спектрофотометр с возможностью управления как от встроенного ПО, так и от ПК (русифицированное ПО UVProbe). Спектрометр обеспечивает ультрабыстрое сканирование.



**Термодесорберы серии TD-30 (Shimadzu, Япония)** обладают функцией криофокусирования (при помощи элементов Пельтье) без использования хладагента. Газовые линии и сорбционные трубки проверяются на возникновение утечек автоматически. Термодесорберы совместимы с сорбционными трубками ¼" x 90 мм.



**Экстракторы E-500 и E-800 (BUCHI, Швейцария)** — полностью автоматические системы классической экстракции для широкого круга задач, в том числе для реализации исследовательских проектов в полимерной промышленности.



### Высокоскоростная центрифуга 1580R (LabTech, Италия)

позволяет работать с большими количествами (до 120 пробирок) и объемами (до 3 л) образцов. Широкий выбор роторов и адаптеров для самых разнообразных задач.



## КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА БАЗЕ ОБОРУДОВАНИЯ SHIMADZU



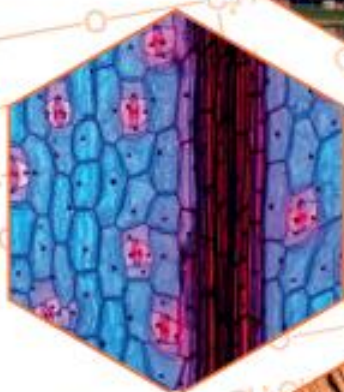
### ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ:

определение фенолов и ПАУ, содержания общего органического углерода и азота, макро- и микроэлементов в сточных водах; анализ промышленных выбросов (формальдегид, терпены, серосодержащие соединения и др.).



### ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ:

контроль качества сырья и продуктов производства, анализ сахаров, производных лигнина, определение молекулярно-массового распределения, исследование жирнокислотного состава, определение элементного состава.



### ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ОБРАЗЦОВ:

определение фазового состава; оптическая, электронная и атомно-силовая микроскопия; распределение частиц по размерам.



### ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ДРЕВЕСИНЫ:

анализ микровключений и однородности распределения компонентов в бумаге, определение белизны и цвета.



### ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ:

определение пределов прочности, коэффициента трения, твердости, ударной вязкости, деформационных характеристик; определение температуры и теплоты фазовых переходов; определение коэффициента термического расширения, пластичности и др.



# АНАЛИТ

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР

 **SHIMADZU**  
Excellence in Science



Комплексное оснащение лабораторий под ключ



Сервисное и методическое сопровождение оборудования любого уровня сложности



Разработка и производство лабораторного оборудования



Обучение персонала лабораторий с выдачей удостоверения о повышении квалификации



Проектирование лабораторий, разработка концепт-проектов



# АНАЛИТ

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР

 **SHIMADZU**  
Excellence in Science



Комплексное оснащение лабораторий под ключ



Сервисное и методическое сопровождение оборудования любого уровня сложности



Разработка и производство лабораторного оборудования



Обучение персонала лабораторий с выдачей удостоверения о повышении квалификации



Проектирование лабораторий, разработка концепт-проектов



**Сверхкритические флюидные технологии –  
платформа «зеленой» химии для фармацевтики  
и биотехнологий**

## СКФ хроматография

- Разделение в 3–5 раз быстрее, чем в ВЭЖХ
- Стоимость расходуемых растворителей в 10–100 раз ниже, чем для аналогичных разделений в ВЭЖХ
- Эффективное разделение энантиомеров



## СКФ экстракция

- Физиологическая безопасность растворителя (диоксид углерода)
- Возможность работы с термолabile соединениями
- Отсутствие стадии осушки (удаления) растворителя
- Эффективная очистка белков и полисахаридов без деградации

## СКФ микронизация

- Широкий диапазон возможностей по получению требуемого размера частиц (нано-микро)
- Микронизация термически неустойчивых соединений
- Получение частиц с требуемым распределением по размеру (моно- или полидисперсность порошка)
- Отсутствие стадии сушки
- Возможность получения порошков полимеров, инкапсулированных активным ингредиентам



**ЗАО «ШАГ»**  
119002, Москва,  
Карманицкий пер., 9  
Арбат Бизнес Центр, офис 501А  
Тел.: (495) 956-1309  
Факс: (495) 956-1310  
[www.schag.ru](http://www.schag.ru)

- Полный спектр оборудования для осуществления СКФ технологий от лабораторных ([www.schag.ru](http://www.schag.ru)) до пилотных и промышленных систем ([www.thar.ru](http://www.thar.ru))
- Собственная научно-исследовательская база
- Издание научно-практического журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика» ([www.scf-tp.ru](http://www.scf-tp.ru))

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 30.05.2019. Формат 60×84/16.  
Усл. печ. л. 18,6. Тираж 100 экз. Заказ № 6575.

---

Издательский дом им. В.Н. Булатова САФУ  
163060, г. Архангельск, ул. Урицкого, д. 56

