

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

Российская академия наук

Уральское отделение РАН

Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики УрО РАН

# **ФИЗИКОХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*Материалы  
X международной конференции*

(26–29 июня 2023 г.)

Архангельск  
2023

УДК [547.992.3+543.64](082)

ББК [24.7+24.3]я43

Ф 50

*Редакторская коллегия:*

Ю.Г. Хабаров, д-р хим. наук, проф.;

Н.С. Горбова, канд. хим. наук, доц.;

Т.Э. Скребец, канд. хим. наук, проф.;

А.В. Ладесов, канд. хим. наук.

*Под редакцией*

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

Ф 50      **Физикохимия растительных полимеров:** материалы X международной конференции (26-29 июня 2023 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. – 252 с.

ISBN

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 биополимеров и использования продуктов на их основе.

УДК [547.992.3+543.64](082)

ББК [24.7+24.3]я43

ISBN

© Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>А.Ф. Бункин, С.М. Першин, А.В. Гоманьков, П.А. Сдвиженский, М.Я. Гришин, В.Н. Леднев.</i> Исследование палеозойских фитолейм методом лазерной флуоресцентной спектроскопии.....	9
<i>А.П. Карманов, Л.С. Кочева, Л.М. Шапошникова, Н.Г. Рачкова, В.А. Белый.</i> Влияние абиотических стрессов на химическую структуру и свойства природных лигнинов.....	13
<i>В.Ю. Кукушкин.</i> $\sigma$ - и $\pi$ -дырочные взаимодействия в химии .....	15
<i>А.Э. Паршина, К.Г. Боголицын, Л.К. Добродеева.</i> Флоротаннины арктических бурых водорослей: физико-химические свойства и биологическая активность.....	16
<i>В.Л. Русинов.</i> Азолааннелированные нитроазины – новый класс биологически активных соединений .....	18
<i>А.Э. Томсон, Т.В. Соколова, Т.Я. Царюк, А.С. Марзан, М.Г. Калантаров, В.С. Пехтерева.</i> Сорбционные и ионообменные свойства торфа и продуктов его переработки.....	19
<i>В.Н. Чарушин.</i> Новые методы в органическом синтезе .....	23
<i>А.И. Албулов, М.А. Фролова, В.П. Варламов, Э.И. Зелинская, К.М. Федорина, В.И. Еремец, Е.В. Маркова.</i> Эффективность применения хитозансодержащих препаратов в растениеводстве.....	25
<i>А.А. Атаханов, Б.Н. Мамадиёров, М.М. Кузиева, Д.Ж. Эргашев, С.Ш. Рашидова.</i> Наноцеллюлоза и ее производные: получение, структура, свойства .	28
<i>А.Е. Баранова, И.И. Осовская.</i> Оптимизация условий образования стойкого геля из агар-агара .....	30
<i>Е.М. Бенько, Н.А. Мамлеева, А.Н. Харланов, А.В. Шумянец.</i> Деструкция лигноуглеводного комплекса соломы пшеницы в процессе обработки озоном.....	33
<i>Э.И. Бобожонов, С.С. Мандыбура, Н.Н. Мамуров, Н.А. Кутакова, С.И. Третьяков.</i> Исследование адгезионных свойств суберина и композита на его основе.....	38
<i>О.В. Броварова, Д.А. Броварова.</i> Гуминовые вещества торфа – физико-химические свойства и биологическая активность.....	42
<i>В.С. Бровина, И.И. Осовская.</i> Оптимизация условий синтеза фукоидана из бурых водорослей семейства фукус.....	49
<i>А.П. Возняковский, А.П. Карманов, А.А. Возняковский, А.Ю. Неверовская, Л.С. Кочева.</i> 2D наноуглероды, получаемые карбонизацией биополимеров: синтез и перспективные области применения .....	52

<i>Н.А. Вяткин, Ю.Г. Хабаров, В.А. Вешняков, И.Н. Зубов, С.Б. Селянина.</i> Применение нитрогуминовых кислот при фотометрическом определении глюкозы в водных растворах .....	55
<i>О.А. Голубина, М.В. Зыкова, К.А. Братишко.</i> Антиоксидантная активность гуминовых кислот низинных торфов.....	59
<i>Н.А. Горшкова, И.А. Паламарчук, О.С. Бровко, К.Г.Боголицын.</i> Физико-химические исследования совместимости альгината натрия и фукоидана в растворах.....	62
<i>Н.А. Горшкова, И.А. Паламарчук, О.С. Бровко, К.Г. Боголицын.</i> Формирование структуры гелевых материалов на основе комплекса альгинат натрия – хитозан .....	66
<i>И.А. Гришанович, А.В. Фалёва.</i> Применение моделей <i>PLS</i> для количественной оценки содержания фенилпропановых единиц в препаратах лигнина по данным 2D HSQC ЯМР .....	70
<i>М.В. Гулькинова, Е.Н. Офицеров, А.В. Калистратова, Л.В. Ленциченко, Н.С.Панюкова, А.В. Тимошенко.</i> Распределение липидов по технологической цепочке переработки семян амаранта.....	72
<i>Е.Ю. Демьянцева, Е.А. Петрова, А.Д. Диева, Р.А. Смит.</i> Влияние полифенольных соединений природного происхождения на свойства клеевой эмульсии .....	76
<i>Е.Ю. Демьянцева, О.Ю. Деркачева, А.С. Крутиков, Р.А. Смит, В.К. Дубовый.</i> Влияние ферментативно-кислотного гидролиза на свойства целлюлозы .....	78
<i>Juha Fiskari, Olga Derkacheva, Alireza Eivazi, Gunilla Pettersson.</i> Variations in chemical and physical structure of low-energy thermomechanical pulp determined by rapid ftir analysis.....	80
<i>А.Б. Дягилева, А.И. Смирнова, Д.С. Ганева.</i> Использование загрузки из растительного материала для очистки сточных вод от тяжелых металлов в локальных системах.....	83
<i>Э.Л. Аким, А.В. Епифанов, Г.Я. Фролов, О.В. Рыбников, Н.Б. Фирстова.</i> Механодеструкция и хемодеструкция лигнина при производстве БХТММ и сульфатной целлюлозы .....	86
<i>М.Р. Ёкубжанов, В.А. Вешняков, Ю.Г. Хабаров.</i> Изучение нитрования гидролизного лигнина в среде вода-ДМСО и уточнение методики определения лигнина.....	90
<i>Ж.З. Жалилов, Х.Э. Юнусов, А.А. Сарымсаков, С.Ш. Рашидова.</i> Разработка технологии производства бактерицидных имплант-пленок натрий карбоксиметилцеллюлозы, содержащих наночастицы серебра .....	92
<i>Д.В. Жильцов, О.С. Бровко, К.Г. Боголицын, Т.А. Бойцова, А.Д. Ивахнов, А.А. Слобода.</i> Выделение хитинсодержащих комплексов из грибов традиционными и современными методами.....	97
<i>Д.Н. Закусило, Э.И. Евстигнеев, А.В. Васильев.</i> Строение окисленного гидролизного лигнина и получение из него полифункциональных материалов.....	100



<i>Ш.А. Йулдошов, И.Ш. Гойибназаров, А.А. Сарымсаков, С.Ш. Рашидова.</i> Разработка технологии и освоение производства высокоочищенной карбоксиметилцеллюлозы для пищевой и фармацевтической промышленности.....	102
<i>А.П. Карманов, Л.С. Кочева, А.В. Канарский, Э.И. Семенов, Н.И. Богданович.</i> Структура и сорбционная способность диоксанлигнинов в отношении микотоксина F-2.....	104
<i>А.С. Кириллов, Н.И. Горшков, И.И. Малахова, В.В. Захаров, В.Д. Красиков.</i> Выделение гликопротеинов из растительного сырья методом флэш-хроматографии на сверхсшитых полистирольных сорбентах .....	106
<i>Е.С. Кокина, Т.Е. Бойкова.</i> Получение и использование углеродных адсорбентов из шлам-лигнина для очистки воды от ионов кобальта .....	108
<i>В.Ю. Конюхов, Н.И. Кудряшов, А.М. Мерецкий.</i> Исследование адсорбционных свойств растительных полимеров методом обращенной газовой хроматографии .....	112
<i>Л.С. Кочева, А.П. Карманов, О.П. Тельнова, А.В. Гоманьков, В.П. Лютое.</i> Результаты физико-химических исследований фитолейм <i>Himantaliopsis sniatkovii</i> – древнейших растений-углеобразователей.....	113
<i>К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.А. Красикова, С.С. Хвиюзов, Н.В. Селиванова, Н.А. Самсонова, М.А. Пустынная.</i> Динамика формирования фенольной редокс-системы хвойных растений на примере сосны обыкновенной <i>Pinus sylvestris</i> .....	117
<i>Н.А. Крушевская, Я.В. Казаков, Е.О. Окулова, Н.А. Бабич.</i> Свойства сульфатной целлюлозы из древесины интродуцированной сосны, выращенной в условиях европейского севера.....	121
<i>В.О. Кудышкин, Н.И. Бозоров, А.А. Атаханов, И. Турдикулов, Н.Ш. Ашуров, С.Ш. Рашидова.</i> Структура и свойства композиций полисахаридов с полиэтиленом .....	124
<i>А.В. Ладесов, Н.В. Васильевская, А.В. Белесов, Д.С. Косяков, А.В. Малков.</i> Степень кристалличности целлюлозы, содержащейся в полисахаридных фракциях, выделенных с использованием бинарных систем на основе ионных жидкостей .....	126
<i>И.В. Лысенко, Л.А. Логвинова, М.В. Зыкова, А.Г. Мирошниченко, К.А. Братишко, Д.А. Михалев, И.В. Перминова, М.В. Белоусов.</i> Антибактериальная активность бионаноматериалов на основе гуминовых веществ с наночастицами серебра .....	129
<i>М.М. Лысаченкова, Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин.</i> Исследование вариации структурных и прочностных параметров материалов на основе растительных волокон.....	132
<i>А.В. Белесов, Д.А. Львова, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков.</i> Изучение состава продуктов термической деструкции ионных жидкостей на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия методом масс-спектрометрии высокого разрешения.....	137

<i>Н.А. Макаревич.</i> Обобщенный подход в термодинамическом анализе растворов растительных полимеров .....	141
<i>Х.Б. Маматмуродов, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец.</i> Сравнительная характеристика масел, полученных из растительного сырья методом сверхкритической флюидной экстракции .....	145
<i>Н.А. Мамлеева, А.Н. Харланов, М.В. Кузнецова, Д.С. Косяков.</i> Изучение озонной делигнификации древесины методами УФ- и флуоресцентной спектроскопии .....	149
<i>С.С. Мандыбура, С.И. Третьяков, Н.А. Кутакова, Е.Н. Коптелова.</i> Переработка березовой коры в СВЧ – поле.....	153
<i>М.Е. Нечаева, О.С. Бровка, К.Г. Боголицын, И.А. Паламарчук, Н.А. Горшкова.</i> Влияние концентраций компонентов системы лигносульфонат - кремнезём на гелеобразование .....	155
<i>И.Н. Нургалиев, Н.Ж. Бурханова, С.Ш. Рашидова.</i> Теоретическое описание процесса коагуляции хитозана при образовании нановолокон .....	158
<i>А.А. Онучина, А.В. Фалёва, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков.</i> Непровар в сульфат-целлюлозном производстве – новый промышленный источник биологически активных лигнанов.....	161
<i>И.И. Осовская, В.С. Антонова, А.Ю. Добош.</i> Влияние диспергирования целлюлозы на свойства распущенного материала санитарно гигиенического назначения .....	163
<i>Г.В. Панкина, А.Н. Харланов.</i> Адсорбционные свойства $Co/MgAl_2O_4$ катализатора процесса гидрирования $Co$ в присутствии углерода .....	167
<i>И.И. Пиковской, Д.С. Косяков.</i> Масс-спектрометрия лигнина: возможности, проблемы и пути их решения .....	171
<i>В.А. Плахин, Ю.Г. Хабаров, В.А. Вешняков, Н.А. Вяткин, Д.Г. Чухчин.</i> Получение композитных материалов на основе растительных биополимеров арктической зоны России и наноразмерных частиц серебра .....	175
<i>С.А. Покрышкин, Ю.А. Сыпалова, А.Ю. Кожевников.</i> Влияние температурного режима на мономерный состав продуктов пиролиза лигнина .....	179
<i>Д.А. Поломарчук, К.Г. Боголицын, А.Э. Паршина, Н.В. Шкаева, Д.С. Про-санков.</i> Физико-химические свойства целлюлозы арктических бурых водорослей.....	183
<i>А.И. Пузанов, Д.Н. Закусило, А.В. Васильев.</i> Синтез новых соединений из муконовой кислоты.....	187
<i>М.А. Пустынная, Н.В. Селиванова, С.С. Хвиюзов, М.А. Гусакова, К.Г. Боголицын.</i> Изучение веществ фенольной природы коры можжевельника обыкновенного и сосны обыкновенной .....	190
<i>В.И. Ретина, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец.</i> Оптимизация процесса экстракции семян томата сверхкритическим диоксидом углерода .....	193
<i>Н.А. Самсонова, С.С. Хвиюзов, М.А. Гусакова, К.Г. Боголицын.</i> Исследование фенольной редокс компоненты лиственницы сибирской.....	197

<i>А.А. Сарымсаков.</i> Нанополимерные формы лекарственных средств и изделий медицинского назначения .....	201
<i>Ю.Г. Хабаров, Е.А. Скрипников, В.А. Вешняков.</i> Нитрозирование лигно-сульфоновых кислот в условиях твердофазного катализа .....	204
<i>А.А. Слобода, О.С. Бровко, Т.А. Бойцова, А.Д. Ивахнов, Д.В. Жильцов, М.А. Пустынная.</i> Извлечение фенольных соединений из лишайника <i>Nurogymnia physodes</i> .....	206
<i>Е.В. Старжинская, А.М. Кряжев.</i> Физико-химические основы процесса промывки сульфатного мыла щелочными растворами.....	210
<i>Ю.А. Сыпалова, А.Д. Ивахнов, А.Ю. Кожевников.</i> Гидротермическая обработка древесины для оптимизации технологического процесса органо-сольвентной делигнификации .....	211 М.Н.
<i>Тараченкова, И.А. Федоскин, С.Е. Одинцова, А.Ю. Светлолобов, В.А. Липин.</i> Влияние предварительной обработки древесной целлюлозы ферментами класса гидролаз на степень делигнификации .....	215
<i>О.П. Тельнова, Л.С. Кочева, А.П. Карманов, А.В. Гоманьков.</i> Сопряженность углеобразования и террестриализации растений .....	217
<i>F.M. Turakulov, Z.M. Nazarova, X.E. Yunusov, A.A. Sarimsakov.</i> Chemical synthesis of stable selenium nanoparticles in wather solution of sodium-carboxymethylcellulose .....	221
<i>Е.В. Удортина, Ф.В. Легкий.</i> Использование нанокристаллической целлюлозы как стабилизатора эмульсии нефти в воде.....	225
<i>В.И. Фадеева, Д.С. Рябухин.</i> Синтез новых соединений из 5-гидроксиметилфурфурола с бензолом в серной кислоте.....	228
<i>А.В. Фалёва, А.А. Онучина, Д.И. Фалёв, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков.</i> Характеристика химического состава полифенольных соединений надземной части <i>Rubus chamaemorus l.</i> .....	231
<i>С.С. Хвиузов, М.А. Гусакова, К.Г. Боголицын, М.В. Сурсо.</i> Изменение строения и компонентного состава растительной ткани хвойных в начальный период жизненного цикла .....	233
<i>Хоанг Мин Кхоа, Я.В. Казаков, Е.О. Окулова, С.А. Покрышкин.</i> Исследование компонентного состава экстрактивных веществ бамбука с использованием газовой хроматографии .....	237
<i>С.А. Чернобельская, Е.А. Аникеенко, Н.В. Ульяновский.</i> Исследование лигнанов методом масс-спектрометрии ГАЛДИ при катионировании ионами лития.....	241
<i>Д.Г. Чухчин, И.В. Соболева, Е.В. Новожилов, И.В. Тышкунова, А.В. Малков, К.С. Вашукова, Л.В. Майер, А.В. Фалева, С.Л. Шестаков.</i> Новый метод определения кристалличности лигноцеллюлозы методом рентгеновской дифрактометрии с использованием калибровки по ЯМР-спектроскопии.....	243
<i>Я.С. Шиловская, А.С. Почтовалова.</i> Изучение скорости коагуляции растворов сульфатного лигнина в присутствии $CaCl_2$ .....	247

<i>А.Н. Шкаев, Н.Л. Иванченко, Н.В. Шкаева, А.С. Квасникова. Исследование процесса полимеризации модельных соединений структурного звена лигнина методами циклической вольтамперометрии и ИК НПВО спектроскопии ..</i>	250
<i>А.И. Шукуров, А.А. Сарымсаков. Оценка эффекта пролонгации в глазных лекарственных плёнках .....</i>	253
<i>Н.А. Шутский, К.С. Вашукова, С.А. Покрышкин, А.В. Фалева, А.В. Белесов, Е.А. Аникеенко, И.И. Пиковской, Д.С. Косяков, Д.Г. Чухчин. Гипотеза внутриклеточного синтеза лигноуглеводного комплекса .....</i>	255
<i>Х.Э. Юнусов, А.А. Сарымсаков, М.М. Мирхалисов, В.Е. Агабеков, Ж.В. Игнатович. Антибактериальный воздухопроницаемый биоматериал на основе целлюлозы и наночастицами серебра .....</i>	259
<i>О.С. Якубова, Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Смит. Оптимальные параметры выделения сульфатного мыла из отработанных растворов сульфатцеллюлозного производства.....</i>	263
<i>А.Э. Томсон, Н.А. Жмакова, Н.Л. Макарова, И.В. Насонов, Т.Ф. Овчиникова, А.С. Марзан. Биологически активные соединения торфа и перспективы их использования в животноводстве.....</i>	266
<i>Алфавитный указатель .....</i>	270

**А.Ф. Бункин<sup>1</sup>, С.М. Першин<sup>1</sup>, А.В. Гоманьков<sup>2</sup>, П.А. Сдвиженский<sup>1</sup>,  
М.Я. Гришин<sup>1</sup>, В.Н. Леднев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПАЛЕОЗОЙСКИХ ФИТОЛЕЙМ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Compressions of the Devonian and Permian plants from the Subangara palaeofloristic region were examined using laser-induced fluorescence spectroscopy. The obtained fluorescence spectra are mostly induced by the coalified organic matter, but their features correlate with neither the taxonomic affinity of the original fossil plants nor their age. More likely these features reflect local geochemical conditions at the late stages of preservation of plant remains.

В Институте общей физики РАН разработан компактный спектрометр лазерной флуоресценции (использовался диодный лазер 405 нм; регистрируемый спектральный диапазон 410 – 850 нм). Прибор позволяет регистрировать спектры флуоресценции с расстояния от десятков сантиметров до единиц метров, а область пробоотбора варьируется от 0.5 до 100 мм<sup>2</sup>.

Прибор использован для флуоресцентной спектроскопии фитолейм – углефицированных тканей ископаемых растений, которые хотя и претерпели определенные химические изменения в процессе fossilization, но сохранили органическую природу слагающих их молекул. Применение лазерной флуоресцентной спектроскопии представляется перспективным для изучения химического состава фитолейм, что, в свою очередь, имеет большое значение в познании систематики и тафономии ископаемых растений.

В ходе настоящего исследования были получены спектры флуоресценции с 7 экземпляров ископаемых растений:

1. Экземпляр № 1855/23. Отпечаток листа *Rhipidopsis ginkgoides* (пельтаспермовый птеридосперм) без фитолеймы. Местонахождение Аристоно II, Вологодская область. Возраст: верхняя пермь, татарский ярус, вятский горизонт (~260 млн лет).

2. Экземпляр № 1860/218А-2. Отпечаток листа *Cordaites clericii* (кордаит) с фитолеймой плохой сохранности. Местонахождение Яман-Ус (Южная Монголия). Возраст: верхняя пермь, татарский ярус, вятский горизонт (~260 млн лет).

3. Экземпляр № 1864/14В-5. Отпечаток листа *Ginkgophyllum cuneifolium* (пельтаспермовый птеридосперм) с фитолеймой хорошей сохранности. Местонахождение Дубенский, Оренбургская область. Возраст: нижняя пермь, кунгурский ярус (~278 млн лет).

4. Экземпляр № 1864/29-1. Отпечаток облиственного побега *Taxodiella bardaeana* (хвойное) с фитолеймой удовлетворительной сохранности. Местонахождение Дубенский, Оренбургская область. Возраст: нижняя пермь, кунгурский ярус (~278 млн лет).

5. Экземпляр № 1864/52. Отпечаток листа *Tatarina conspicua* (пельтаспермовый птеридосперм) с фитолеймой хорошей сохранности. Местонахождение Вязовка, Оренбургская область. Возраст: верхняя пермь, татарский ярус, вятский горизонт (~260 млн лет).

6. Экземпляр № 1865/3-4. Чистая фитолейма *Schuguria ornata* (бурая водоросль?). Местонахождение Михайловский карьер КМА. Возраст: средний девон, живетский ярус (~385 млн лет).

7. Экземпляр № 4734/67-3. Чистая фитолейма *Himanthaliopsis sniatkovi* (бурая водоросль?). Местонахождение Барзас, Кемеровская область. Возраст: средний девон, живетский ярус (~385 млн лет).

Спектры флуоресценции образцов представлены на рис. 1–7. На каждом рисунке по оси ординат отложены разности интенсивности флуоресценции образца, индуцированной лазером, и фоновой засветки – от Солнца или от лампы (отсюда отрицательные значения «интенсивности» для некоторых длин волн).

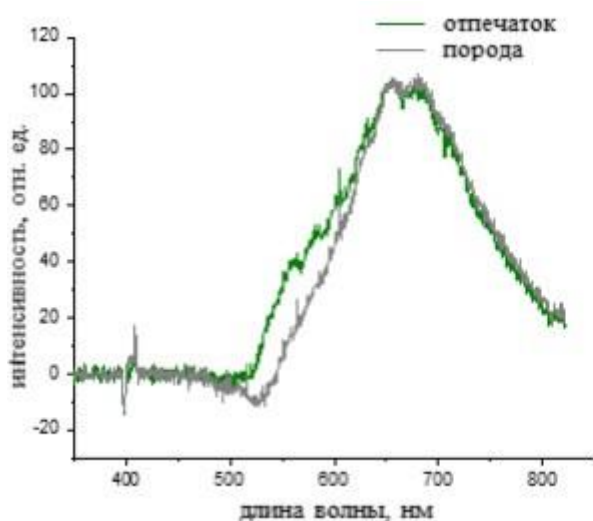


Рис. 1. Спектры флуоресценции экземпляра № 1855/23

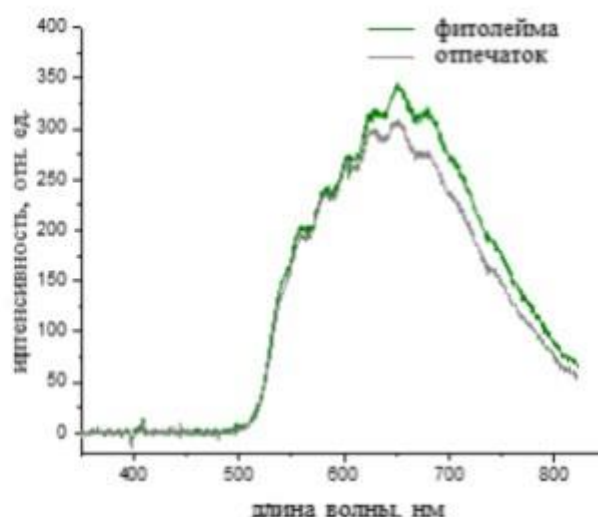


Рис. 2. Спектры флуоресценции экземпляра № 1860/218А-2

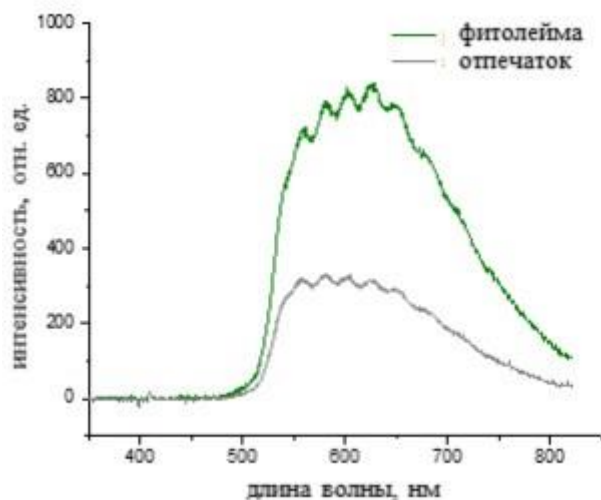


Рис. 3. Спектры флуоресценции экземпляра № 1864/14B-5

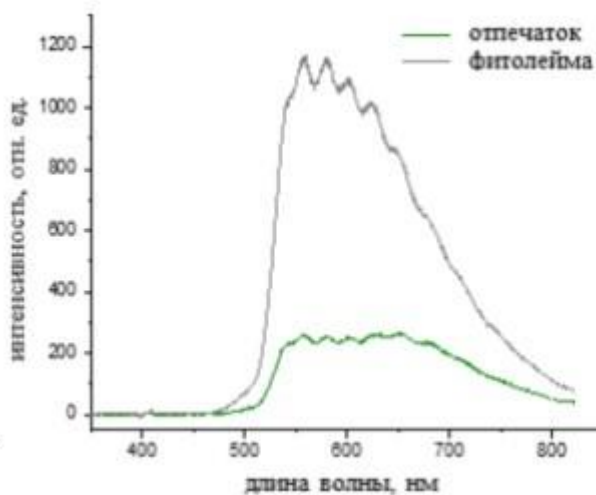


Рис. 4. Спектры флуоресценции экземпляра № 1864/29-1

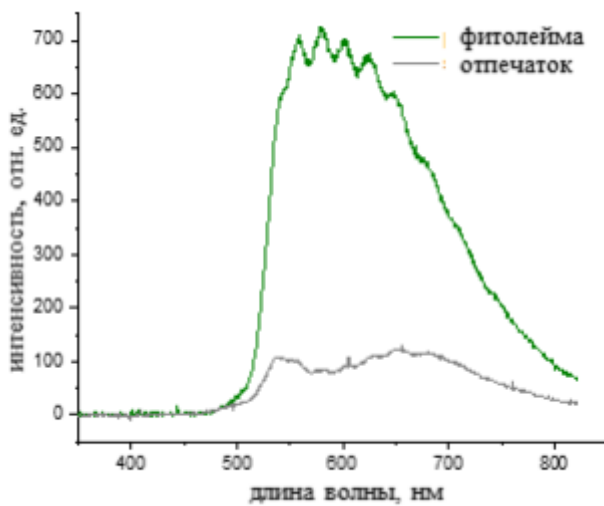


Рис. 5. Спектры флуоресценции экземпляра № 1864/52

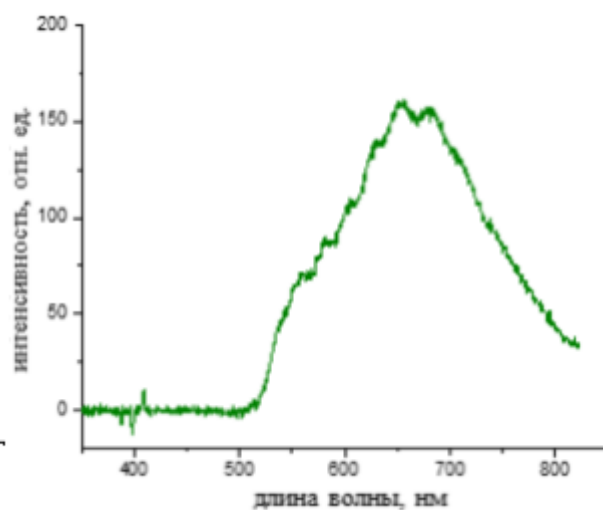


Рис. 6. Спектр флуоресценции экземпляра № 1865/3-4

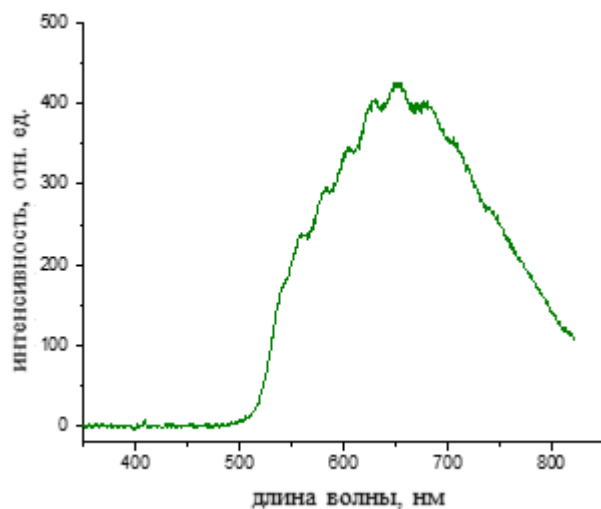


Рис. 7. Спектр флуоресценции экземпляра № 4734/67-3

Полученные спектры позволяют сделать следующие выводы.

1. На качественном уровне спектры фитолейм близки к спектрам вмещающих горных пород, отличаясь лишь большей интенсивностью. Таким образом, прибором регистрируются органические углистые вещества, которые слагают фитолеймы и в рассеянном состоянии присутствуют во вмещающих породах. Благодаря этому данный метод представляется весьма перспективным для поисков следов жизни, существовавшей на Марсе.

2. Все спектры независимо от таксономического положения растений, их возраста и географического положения местонахождений демонстрируют максимумы в 7 сравнительно широких полосах длин волн: 542 – 543, 556 – 560, 579 – 583, 600 – 606, 622 – 633, 646 – 653 и 678 – 681 нм. Это значит, что максимумы в флуоресцентных спектрах отражают присутствие каких-то базовых универсальных веществ, свойственных всем растительным фоссилиям, а различия (таксономические, возрастные, географические) между фоссилиями могут отражаться лишь в количественных характеристиках спектров. Большая ширина полос, к сожалению, не позволяет связать максимумы флуоресценции с какими-то конкретными веществами.

3. На количественном уровне спектры образцов №№ 1864/14В-5, 1864/29, и 1864/52 очень похожи друг на друга несмотря на значительные различия в возрасте и в таксономическом положении растений (хвойные и разные роды пельтаспермовых). Поскольку все три образца происходят из географически близких местонахождений (в пределах 70 км друг от друга), то можно предположить, что количественные характеристики спектров отражают, в основном, локальные геохимические условия на поздних стадиях сохранения растительных остатков в земной коре.

4. Спектры фитолейм предполагаемых водорослей (№№ 1865/3-4 и 4734/67-3) не обнаруживают принципиальных отличий от спектров фитолейм высших растений (например, спектр № 4734/67-3 очень похож на спектр № 1860/218А-2). Таким образом, различия в химическом составе фитолейм водорослей и высших растений (если даже они и существуют) не могут быть выявлены с помощью данного метода.

Перспективным представляется также изучение спектров комбинационного рассеяния (Raman spectroscopy) палеозойских фитолейм. Интерпретация этих спектров может дать сведения об условиях формирования (температурах, давлениях) исследуемых образцов. Но это – задача будущих исследований.



**А.П. Карманов<sup>1</sup>, Л.С. Кочева<sup>2</sup>, Л.М. Шапошникова<sup>1</sup>, Н.Г. Рачкова<sup>1</sup>,  
В.А. Белый<sup>3</sup>**

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

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

<sup>3</sup>Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

## **ВЛИЯНИЕ АБИОТИЧЕСКИХ СТРЕССОВ НА ХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ЛИГНИНОВ**

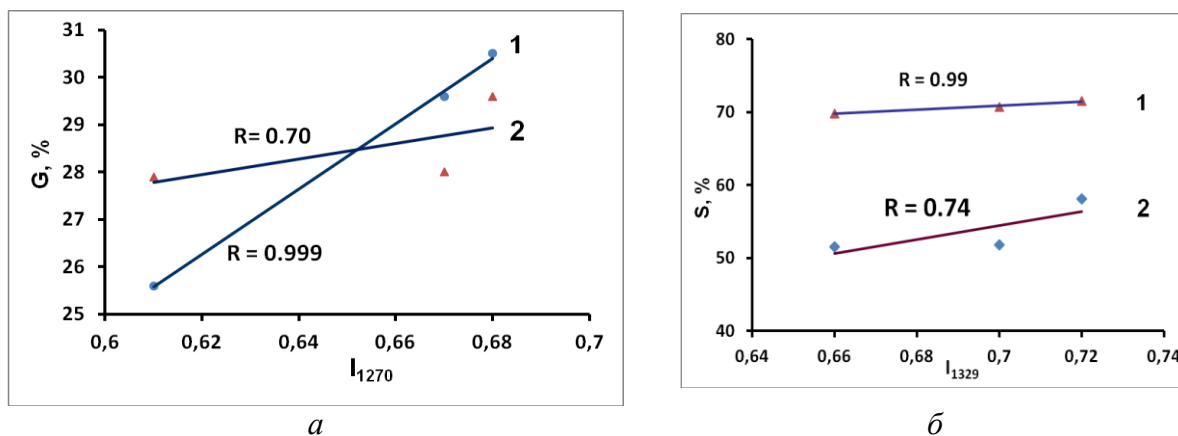
Changes in the chemical structure of natural lignin macromolecules under the influence of stress factors are considered. A comparative study of stress lignins isolated from the stands of common aspen *Populus tremula*, which grew for 30 years in an area contaminated with radium-226 waste, was carried out.

Растения как объекты живой природы способны адаптироваться к неблагоприятным внешним факторам среды, обладая способностью к саморегуляции и оптимизации протекающих в них биохимических процессов. Однако при достаточно высоких уровнях негативного экзогенного воздействия физиологические и структурно-функциональные изменения в растениях могут приводить к нарушению привычной схемы биосинтеза компонентов растительной ткани, в том числе биосинтеза основных структурных биополимеров – полисахаридов и лигнина. Констатирован факт изменения химической структуры макромолекул природного лигнина под действием избыточного ультрафиолета, низких температур и других стресс-факторов. Проблема влияния радиоактивного воздействия на процессы жизнедеятельности растений также вызывает большой интерес, однако экспериментальные данные о влиянии этого стресс-фактора на механизм биосинтеза и химическую структуру природных лигнинов практически отсутствуют.

Лигнин важен не только для роста и развития растений, он играет важную роль в адаптивных реакциях растительного организма к различным абиотическим стрессам. В связи с этим лигнин, синтезированный в растениях в условиях негативного внешнего воздействия, получил название лигнина стресса (stress-lignin) или защитного лигнина (defense lignin), в отличие от типичного лигнина развития (developmental lignin).

В настоящей работе проведено исследование стресс-лигнинов, выделенных из древостоев осины обыкновенной *Populus tremula*, произраставших в течение ~ 30 лет на территории, загрязненной отходами радиевого производства Ra226. С помощью методов ЯМР-13С, ЭПР-спектроскопии, FTIR и пиролитической хромато-масс спектрометрии определены количественные соотношения гваяцильных (G), синрингильных (S) и п-кумаровых

(Н) структурных единиц и основные типы межмономерных связей. Показано, что радиоактивный стресс приводит к изменению химической структуры лигнинов, что выражается в увеличении количества S единиц в макромолекулах и уменьшении доли G и H единиц. Проведена оценка количества  $\beta$ -O-4 арил-эфирных связей, резинольных ( $\beta$ - $\beta$ ), фенилкумарановых ( $\beta$ -5) и дибензодиоксициновых субструктур и установлено, что радиационный стресс приводит к увеличению количества  $\beta$ -O-4 связей и снижению количества других типов межмономерных связей. Выводы о влиянии экзогенных факторов радиационной природы на химическую структуру стресс-лигнинов подтверждаются результатами корреляционного анализа экспериментальных данных (см. рисунок). Выявлены парамагнитные свойства лигнинов, обусловленные присутствием стабильных феноксильных радикалов. Установлено, что осиновые стресс-лигнины, так же, как и лигнин развития, обладают высокой антиоксидантной активностью.



а – взаимосвязь  $I_{1270}$ –G: 1 – по данным  $G_{Py-GC/MS}$ ; 2 – по данным  $G_{NMR}$ ;  
 б – взаимосвязь  $I_{1329}$ –S: 1– по данным  $S_{NMR}$ ; 2– по данным  $S_{Py-GC/MS}$

*Исследования выполнены в рамках Государственного задания (НИР) Института биологии (№ 122040600024-5, химический анализ) и Института геологии (ЭПР, ИКС) ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00196, <https://rscf.ru/project/22-13-00196/> (заготовка сырья и выделение образцов лигнина) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.*

## **В.Ю. Кукушкин**

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Российская Федерация, v.kukushkin@spbu.ru*

### **σ- И π-ДЫРОЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХИМИИ**

В последние несколько лет наблюдается лавинообразный рост количества публикаций, связанных с тематикой межмолекулярных взаимодействий. Несмотря на невысокую энергию невалентных взаимодействий во многих случаях они действуют коллективно, и сумма их действий может играть значимую роль в разнообразных превращениях химических соединений, синтезе и катализе, включая органокатализ. На явлении образования множественных слабых невалентных связей основан кристаллохимический дизайн и, в конечном счёте, получение функциональных материалов.

Неметаллические центры, несущие на себе неподелённые пары, такие как, например, O, N, S, C и т.д., обычно применяются в качестве акцепторов в тех вариантах кристаллохимического дизайна, где эксплуатируются взаимодействия с донорами σ- [1] или π-дырок [2]. В научной группе докладчика было установлено, что даже положительно заряженные металлоцентры могут служить эффективными акцепторами σ-дырок [3], и, в частности, Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, Rh<sup>I</sup>, Au<sup>I</sup> и Au<sup>III</sup> с определённым лигандным окружением ведут себя как нуклеофилы. Если взаимодействие положительно заряженных металлических центров с донорами σ-дырок даже до настоящего времени является необычным, то взаимодействие с донорными центрами π-дырок практически уникально и известно лишь несколько примеров контактов π-дырочного типа. В докладе все эти примеры будут рассмотрены и соответствующие данные систематизированы.

*Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-13-00033.*

#### **Список литературы**

[1] (a) A.S. Mikherdov, A.S. Novikov, V.P. Boyarskiy and V.Yu. Kukushkin, Nat. Commun., 2020, 11, Article number 2921; (b) N.S. Soldatova, P.S. Postnikov, D.M. Ivanov, O.V. Semyonov, O.S. Kukurina, O. Guselnikova, Y. Yamauchi, T. Wirth, V.V. Zhdankin, M.S. Yusubov, R.M. Gomila, A. Frontera, G. Resnati, V.Yu. Kukushkin, Chem. Sci., 2022, 13, 5650; (c) A. V. Rozhkov, E.A. Katlenok, M.V. Zhmykhova, A.Yu. Ivanov, M.L. Kuznetsov, N.A. Bokach, V.Yu. Kukushkin, J. Am. Chem. Soc., 2021, 143, 15701.

[2] (a) A.V. Rozhkov, M.A. Krykova, D.M. Ivanov, A.S. Novikov, A.A. Sinelshchikova, M.V. Volostnykh, M.A. Kononov, M.S. Grigoriev, Y.G. Gorbunova and V.Yu. Kukushkin, Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58, 4164–4168; (b) L.E. Zelenkov, A.A. Eliseeva,

S.V. Baykov, D.M. Ivanov, A.I. Sumina, R.M. Gomila, A. Frontera, V.Yu. Kukushkin, N.A. Bokach, *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9, 2869.

[3] D.M. Ivanov, N.A. Bokach, V. Yu Kukushkin, A. Frontera, *Chem. Eur. J.*, 2022, 28, e202103173.

**А.Э. Паршина<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, Л.К. Добродеева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики, УрО РАН, г. Архангельск*

### **ФЛОРОТАННИНЫ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

Phlorotannins are polyphenolic compounds synthesized by brown algae. Due to their chemical structure and physicochemical properties, they possess a wide range of biological activities. In this study main characteristics of the Arctic brown algae polyphenols were studied. They demonstrate antioxidant, bacteriostatic, fungistatic, and immunostimulant activities. All mentioned characteristics determine perspective of polyphenols usage as the active substance in biomedical preparations.

Флоротаннины – это широкая группа полифенольных соединений, полимеров 1,3,5-тригидроксибензола, синтезируемая бурыми водорослями. Как показывают многочисленные исследования, они обладают разнообразными типами биологической активности, что определяет высокую перспективность их использования в биомедицинских целях.

Биоактивность данных субстанций будет определяться комплексом их физико-химических характеристик, которые будут значительно варьироваться в зависимости от вида водоросли, из которой они извлечены, от места их произрастания, а также способа выделения, очистки и фракционирования. Учитывая большую распространенность данного вида растительного сырья в Арктических морях, которые характеризуются набором жестких климато-гидрологических особенностей среды, актуальным является комплексная оценка свойств флоротаннинов, синтезируемых Арктическими бурыми водорослями.

Флоротаннины (полифенолы, ПФ) выделяли из массы водоросли *Fucus vesiculosus* (Соловки, Белое море) согласно схеме, разработанной авторами [1]. Исходный экстракт полифенолов фракционировали методом

твердофазной экстракции (Диапак С16) с получением двух фракций: несорбируемая (фракция 1) и сорбируемая (фракция 2).

Общая характеристика физико-химических свойств экстрактов флоротаннинов приведена в табл. 1.

Таблица 1. Свойства флоротаннинов бурых водорослей

Характеристика	Фракция		
	Исходный экстракт	Фракция 1	Фракция 2
Чистота, % ПФ от сухого экстракта	84,0±1,9	96,2±2,9	98,0±1,8
ММ среднемассовая, кДа	32,9±3,3	35,0±3,4	21,4±1,9
Размер частиц (50 мг/л), нм	н.о.	7,6-17,0	6,6-15,0
pKa <sub>1</sub> / pKa <sub>2</sub>	9,5/11,1	9,7/11,7	9,2/11,3
Доля свободных / связанных ОН-групп, %	31 / 69	24 / 76	44 / 56
ОВП, мВ	879±2	875 ± 2	868 ± 2
АОА, мг аскорб. кислоты на 1 г экстракта	461±29	694±25	862±34

Установлено, что полифенолы Арктических бурых водорослей оказывают бактериостатическое и фунгистатическое воздействие на *St. aureus*, *St. pneumoniae*, *Ps. aeruginosa*, *E. coli* – подавление роста >50 % испытываемых культур.

В условиях *in vitro* и *in vivo* установлено, что полифенолы не оказывают цитотоксического действия, способствуют фагоцитозу, оказывают модифицирующее действие на гидрофильно-гидрофобный баланс клеточных мембран, активируя их сорбционные взаимодействия, приводящие к агрегации (рис. 1, 2) посредством интеракции с гидрофильными мембранными фосфоглицеридами. Данные механизмы биоактивного действия определяют перспективы использования флоротаннинов бурых водорослей в производстве иммуностимулирующих препаратов.

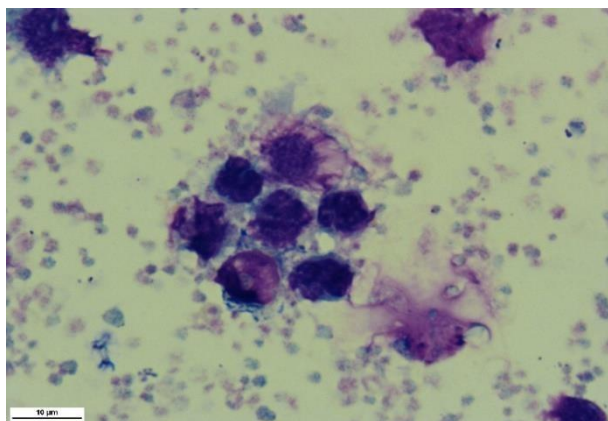


Рис. 1. Агрегация лимфоцитов

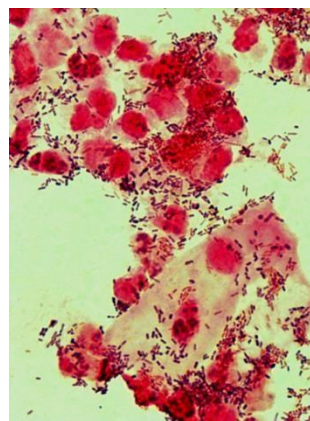


Рис. 2. Фагоцитарная активность клеток

### Список литературы

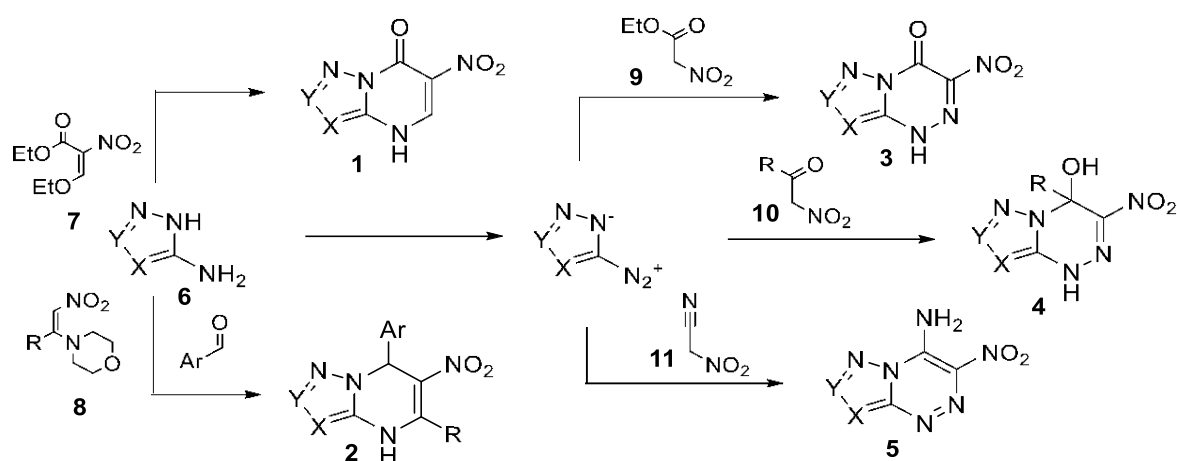
1. Bogolitsyn K. et al. Physicochemical characteristics of the active fractions of polyphenols from Arctic macrophytes // Journal of Applied Phycology, 2020. Vol. 32, № 6. P. 4277–4287.

**В.Л. Русинов**

Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, Россия, Екатеринбург, v.l.rusinov@urfu.ru

### АЗОЛОАННЕЛИРОВАННЫЕ НИТРОАЗИНЫ – НОВЫЙ КЛАСС БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Найден новый оригинальный класс биологически активных гетероциклических нитросоединений – нитроазоло[1,5-*a*]-пиримидины **1,2** и нитроазоло[5,1-*c*]-1,2,4-триазины **3-5**. Разработаны методы построения таких полиазотистых бициклических структур, включающие достройку азинового цикла к азольному, что позволяет использовать широкий круг аминоазолов **6** и доступных нитросинтонов **7-11** (см. рисунок).



Синтезированные соединения обладают противовирусным действием в отношении широкого ряда РНК-содержащих вирусов. Первый препарат, созданный на базе этого класса соединений, Триазавирин (Риамиловир), включен в реестр лекарственных средств РФ и выпускается в промышлен-

ном масштабе. В ходе клинического применения показано, что использование Триазавирина в этиотропной терапии гриппа, ОРВИ и клещевого энцефалита способствует сокращению продолжительности основных симптомов заболевания и значительному снижению уровня повторного выделения вирусов. Препарат также успешно применялся на базе ковидных госпиталей в качестве этиотропного средства при терапии коронавирусной инфекции.

Среди класса нитроазолоазинов найдены соединения, ингибирующие неферментативное гликирование белков – причину поздних осложнений сахарного диабета, а также соединения, проявляющие антикоагулянтное и противосептическое действие. Рассматриваемые соединения являются близкими структурными аналогами эффекторов аденозиновых рецепторов – привлекательной мишени для терапии опухолевых заболеваний.

**А.Э. Томсон, Т.В. Соколова, Т.Я. Царюк, А.С. Марзан М.Г. Калантаров, В.С. Пехтерева**

*Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск*

### **СОРБЦИОННЫЕ И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ТОРФА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ**

The analysis of ion-exchange properties of peat is given. The high selectivity of peat in the absorption of individual metal cations is substantiated, which creates prerequisites for its use in the following areas: wastewater treatment of galvanic industries in mechanical engineering and metalworking, separation of trace amounts of non-ferrous metal ions from mixtures with alkali metals, accumulation strategic elements from sea and ocean water, concentration of rare metals from formation brines and waters. The importance of peat as a feedstock for the production of carbon adsorbents (activated carbons) is shown. The prospects of organizing the production of certain types of activated carbons from peat in the conditions of the raw material base of the Republic of Belarus are noted.

Работы Института природопользования НАН Беларуси и мировой опыт показывают, что торф и продукты его переработки могут эффективно использоваться при очистке сточных вод от ионов цветных и тяжелых металлов [1–2], радиоактивных отходов [3], взвешенных и поверхностно-активных веществ, красителей, нефтепродуктов, жиров [4], при очистке газовых выбросов ряда промышленных предприятий [5], ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на воде и почве [6, 7].

Благодаря наличию широкого спектра функциональных групп торф способен принимать участие в ионообменных процессах, т.е. поглощать ионы тяжелых и цветных металлов из сточных вод. Роль ионообменных центров в торфе выполняют в основном карбоксильные ( $-\text{COOH}$ ) и гидроксильные ( $-\text{OH}$ ) группы, подвижный протон которых в зависимости от рН среды способен замещаться другими катионами. Кроме того, в литературе имеются сведения о наличии в торфе способных к ионному обмену гетероциклических групп  $=\text{NH}$  и  $-\text{NH}_2$ , а также азотсодержащие (основные группы), входящие в состав ионообменного комплекса торфа [2].

Емкость обмена наиболее типичных видов торфа колеблется в пределах 0,77–1,78 мг-экв/г органической массы торфа (по иону бария при рН 6,5). При этом емкость обмена торфа сопоставима с емкостью обмена минеральных сорбентов и несколько ниже емкости обмена для синтетических ионитов. Наибольшей емкостью обмена обладают низинные и переходные типы торфа высокой степени разложения.

Явно выражена зависимость обменной емкости торфа от рН. По виду кривых потенциометрического титрования торфа щелочью, а также по результатам спектрального исследования, торф относится к числу полифункциональных, слабокислотных катионитов. При кислой и нейтральной реакции среды замещается водород карбоксильных групп, а при щелочной – в обмен вступают водородные ионы фенольных гидроксидов.

Основные закономерности, полученные при изучении катионного обмена на торфе, подчиняются общим закономерностям теории ионного обмена.

В процессе ионного обмена торфу присуща избирательность (селективность), проявляющаяся в том, что динамическая обменная емкость торфа зависит не только от числа функциональных групп, но и от природы катиона. Мерой избирательности служит концентрационная константа обмена. Экспериментально установлено, что концентрационные константы обмена  $\text{Me}-\text{H}$  из 0,1 н растворов хлоридов составляют для ионов щелочных металлов  $10^{-3}$ , щелочно-земельных –  $10^{-2}$ , ионов цинка, никеля и кобальта –  $10^{-1}$  и для иона меди – больше единицы.

Порядок избирательности для одновалентных ионов металлов соответствует ряду:  $\text{Ag}^{+1} > \text{Tl}^{+1} > \text{Cs}^{+1} > \text{K}^{+1} > \text{Na}^{+1} > \text{Li}^{+1}$ . Для 2-х валентных:  $\text{Cu}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Ba}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$ .

В случае обмена ионов щелочных и щелочноземельных элементов порядок сродства к ионообменному комплексу торфа имеет нормальный вид и соответствует ряду размеров ионов.

Характерной особенностью в поведении ионов переходных или ионов с неблагоприятногазовой электронной оболочкой является повышенное срод-



ство к торфу по сравнению со щелочными и щелочноземельными металлами. Концентрационные константы обмена на порядок выше по сравнению с константами обмена для щелочноземельных металлов и на два порядка – по сравнению с константами обмена для ионов щелочных металлов. Способность избирательно поглощать отдельные катионы металлов создает предпосылки к использованию торфа в следующих направлениях:

- очистка сточных вод гальванических производств в машиностроении и металлообработке;
- отделение микроколичеств ионов цветных металлов из смесей со щелочными металлами;
- накопление стратегических элементов (например, уран) из морской и океанской воды;
- концентрирование редких металлов из пластовых (сильно минерализованных) рассолов и вод;
- обезвреживание газовых выбросов предприятий сельскохозяйственного профиля от аммиака и сероводорода;
- использование в качестве компонента к подстилке при напольном выращивании цыплят-бройлеров.

Известно значение торфа как исходного сырья для получения углеродных адсорбентов (активированных углей) – важного материала при защите водного и воздушного бассейна, а в последнее время и почвы от широкого круга органических поллютантов. Технология получения угля из торфа включает следующие стадии: подсушивание торфа до определенной влажности, формование либо измельчение до нужной кондиции, карбонизация до заданной температуры и активирование водяным паром или газообразными агентами. В случае химической активации торф карбонизируют с добавкой химиката. После отмывки от реагента продукт карбонизации представляет собой активированный уголь. Работы сотрудников института по получению активированных углей из торфа базируются на глубоких знаниях торфа, как природного сырья растительного происхождения, химический состав которого обусловлен условиями генезиса и в то же время является определяющим в процессах получения активированных углей. Значительные исследования проведены в области оценки пригодности торфов различного ботанического состава и степени разложения для получения торфяных активированных углей с различным характером пористой структуры. Установлено, что развитие супермикропор и мезопор 1–3 нм определяется количеством углеводов в торфе, т.е. чем выше степень разложения торфа, тем менее развита мезопористость угля. Поскольку механическая прочность углей возрастает при увеличении степени разложения исходного торфа, при значениях данного показателя ниже 25–30 % торф служит сырьем для

получения порошкообразных углей осветляющего типа (очистка растворов от высокомолекулярных растворенных веществ) при степени разложения больше 30 % – гранулированных микропористых при сорбции низкомолекулярных примесей, причем эта закономерность относится к углям как парогазовой, так и химической активации.

Показано, что в области малых обгаров развитие получают микропоры, при увеличении степени обгара возрастают объем и размер мезопор, микропоры также укрупняются.

При изучении зависимости сорбционных свойств и характера пористой структуры от химического состава торфа было установлено, что в формировании пористой структуры принимают участие все классы органического вещества торфа, кроме битумов. Это явилось обоснованием технологии комплексной безотходной переработки торфа высокой степени разложения с получением торфяного воска и активированных углей из обезбитуминированного торфа [8], а при химической переработке слабо разложившихся торфов – торфяных гидролизатов для выращивания кормовых дрожжей и активированного угля из остатков гидролиза [9].

Учитывая объемы и типы производимых в странах СНГ активированных углей, а также спрос на них в Беларуси и за рубежом, наиболее перспективной в условиях сырьевой базы республики является организация производства следующих типов активированных углей из торфа: гранулированного рекуперационного; гранулированного и порошкообразного для очистки фармацевтических и пищевых продуктов, питьевой воды и применения в качестве энтеросорбента; порошкообразного общетехнического назначения. В институте проводятся также исследования по получению активированных углей специального назначения: для сорбции радионуклидов, причем как на стадии выращивания растениеводческой продукции, так и при кормлении животных. Разработана на основе торфяного активированного угля, модифицированного комплексобразующим специфическим цезий-связывающим агентом, кормовая добавка с радиопротекторными свойствами. Установлена ее высокая радиологическая эффективность в составе рационов крупного рогатого скота.

### Список литературы

1. Наумова Л.Б. Торф как природный сорбент для выделения и утилизации металлов из сточных вод / Л.Б. Наумова Л.Б., Н.П. Горленко, З.И. Отмакова // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68, № 9. – С. 1461–1465.
2. Соколова Т.В. Применение гранулированного торфа для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Минск, 1988. – 21 с.

3. Щebetковский В.Н., Сорбционные свойства гранулированного сорбента на основе гумусовых веществ / В.Н. Щebetковский, А.Г. Хорошайлов, А.А. Бочкова // Радиохимия. – 1978. – № 4. – С. 497–499.
4. Томсон А.Э., Наумова Г.В. Торф и продукты его переработки. / А.Э. Томсон, Г.В. Наумова. – Минск: «Беларуская навука», 2009. – 327 с.
5. Волкова Е.И. Адсорбционная очистка нефтесодержащих сточных вод / Е.И. Волкова, А.А. Загорская, А.А. Большакова // Изв. вузов. Сер. строительство. – 1999. – № 10. – С. 76–77.
6. Оценка возможности использования торфа в качестве сорбента газообразного аммиака / А.Э. Томсон [и др.] // Природопользование. – 2001. – Вып. 7.– С. 110–112.
7. Томсон А.Э., Соколова Т.В., Липский В.К. и др. Адсорбент для сбора нефти, нефтепродуктов, масел и углеводов с поверхности воды и почвы. Патент РФ № 2551. 1998. Бюл. № 33.
8. Мазина О.И. Использование обезбитуминированного торфа для производства активных углей / О.И. Мазина, В.К. Жуков, Г.П. Макеева // Получение и использование восков и сопутствующих продуктов из бурых углей и торфа: тез. докл. науч. конф. – Минск, 1974. – С. 56.
9. Лукьянова З.К. Использование негидролизуемого остатка верховых торфов малой степени разложения для получения активных углей. / З.К. Лукьянова, О.И. Мазина // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1972. – № 5. – С. 120–123.

## **В.Н. Чарушин**

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина*

## **НОВЫЕ МЕТОДЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

В докладе будут рассмотрены достижения одной из старейших в стране научных школ, работающих в области гетероциклической и медицинской химии. Эта школа была создана на Урале академиком И.Я. Постовским, где он с 1926 по 1976 г. заведовал кафедрой органической химии в Уральском политехническом институте им. С.М. Кирова, а также стоял у истоков академической науки Урала и создал первую в составе Уральского филиала АН СССР лабораторию органической химии и пирогенных процессов.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Доклад посвящается 125-летию со дня рождения академика И.Я. Постовского.

Первые успехи уральских химиков связаны с созданием первого отечественного антибактериального препарата *сульфидина* (Сталинская премия 1945), а также *участием в атомном проекте*, завершившимся созданием нового класса фторорганических соединений, до сих пор используемых в технологии разделения изотопов урана (Сталинская премия 1952 г.).

Научную эстафету от И.Я. Постовского принял академик О.Н. Чупахин, вместе с которым в 1976 году был опубликован первый в мировой литературе обзор в журнале «Успехи химии» по нуклеофильному ароматическому замещению водорода, положивший начало новому научному направлению и большому циклу работ по нуклеофильной C-N функционализации ароматических и неароматических систем на основе атом-экономных методов «зеленой» химии.

Эти методы прямой модификации C-N связей, меняющие привычную логику органического синтеза и привлекающие все большее количество сторонников, а также их комбинации с металл-катализируемыми процессами (реакциями Соногаширы, Сузуки-Мияуры, Бухвальда-Хартвига и др.) уже успешно зарекомендовали себя в синтезе широких рядов биологически активных субстанций для медицинской химии (преимущественно гетероциклического ряда), а также «пуш-пульных» полициклических систем, используемых при создании перспективных флуоресцентных, нелинейно-оптических и полупроводниковых материалов для органической электроники.

В докладе обсуждается вклад уральских химиков в химию фторхинолонов и создание новых технологий получения антибактериальных препаратов *пемфлоксацина* и энантио-мерно чистого *левофлоксацина* путем асимметрического синтеза с использованием оригинальной технологии кинетического разделения рацемических интермедиатов.

Будет представлен обширный цикл работ по созданию противовирусного препарата *триазавирина*, вошедшего в медицинскую практику в 2014 году в качестве противовирусного средства. Позднее он зарекомендовал себя в качестве эффективного препарата для борьбы с ОРВИ, а также для лечения и профилактики коронавирусной инфекции. Обсуждается синтез аналогов *триазавирина* в ряду соединений азолоазинового ряда, которые эффективны в качестве средств борьбы с пост-ковидными осложнениями, такими как цитокиновый шторм и агрегация тромбоцитов.

Будут также представлены работы ИОС УрО РАН по созданию полимерных противотурбулентных присадок для транспортировки нефти, а также по синтезу биоразлагаемых полимеров, используемых в изделиях медицинского назначения.

**А.И. Албулов<sup>1</sup>, М.А. Фролова<sup>1</sup>, В.П. Варламов<sup>1,2</sup>, Э.И. Зелинская<sup>1</sup>,  
К.М. Федоринова<sup>1</sup>, В.И. Еремец<sup>1</sup>, Е.В. Маркова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности», Московская область, г.о. Лосино-Петровский, поселок Биокомбината, ВНИТИБП

<sup>2</sup>Институт Биотехнологии им. К.Г. Скрябина РАН, ФИЦ Биотехнологии, Москва

## **ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ В РАСТЕНИЕВОДСТВЕ**

**Annotation.** As a result of the research, it was found that chitosan-containing preparations are effective growth stimulators of agricultural plants in greenhouses. The best results were shown by the AgroHit preparation, for the manufacture of which low molecular weight chitosan with an MM of 30 kDa, obtained by enzymatic hydrolysis, was used. Germination of cucumber seeds treated with AgroHit for 144 hours led to an increase in the length of the roots and their dry weight by 21 % and 16 %, respectively, and 20 days after planting the germinated seeds of cucumbers, to an increase in the leaf surface area and the number of buds compared to control.

Одним из перспективных направлений мирового научно-технического прогресса в области изыскания новых материалов биогенного происхождения является изучение свойств, а также способов получения и применения хитина, хитозана и их производных.

Хитин по химической природе очень похож на целлюлозу, но если целлюлозу легко добывать из древесины и растительного сырья, образующих массовые скопления на суше, то хитин, входящий в состав панцирей ракообразных, рассеян в мировом океане, и концентрация его для промышленной переработки связана с утилизацией отходов переработки промышленных ракообразных.

Наиболее доступным для промышленного освоения и масштабным источником получения хитина в настоящее время являются панцири промышленных ракообразных. Хитин обладает различными видами собственной физиологической активности. Хитоолигосахариды проявляют противоопухолевые и иммунопотенцирующие свойства, ингибируют рост нематодных паразитов, стимулируют рост растений. Хитин является исходным сырьем для получения D-глюкозамина, используемого в качестве активатора для ряда лекарственных препаратов, а также хитозана и карбоксиметилхитина, нашедших чрезвычайно широкое применение в различных областях человеческой деятельности.

Многочисленные работы отечественных и иностранных исследователей показали высокую эффективность применения хитозана на многих овощных культурах и стали причиной для его применения в сельском хозяйстве. Основой для разработки средств защиты растений на основе хитозана в нашей стране стали работы, раскрывающие механизмы воздействия хитозана на растение [1-6]. Одним из наиболее перспективных способов защиты растений является метод индуцирования естественного потенциала растений по тому образцу, как это происходит в природе.

Устойчивость растений к фитопатогенам основана на разнообразных механизмах защиты. К их числу относятся индуцирование антибиотиков, фитоалексинов, ингибиторов протеаз, белков, связанных с патогенезом (PR-белки), активных форм кислорода, а также модификации клеточной стенки растения с помощью лигнина и каллозы. Эти защитные механизмы индуцируются различными веществами, одним из которых является хитозан. Лигнификация клеточных стенок является важным фактором в контроле защитных ответов растения на поражение и развитие различных специфических и неспецифических инфекций. Наибольшей активностью при индукции лигнификации обладают низкомолекулярные фрагменты хитозана и хитоолигосахариды.

**Материалы и методы.** Ферментативный гидролиз хитозана проводили с использованием ферментного препарата Целловиридин Г20х на основе штамма *Trichoderma reesei*, обладающего  $\beta$ -гликаназной, ксиланазной и целлюлазной активностями. Полученный методом ферментативного гидролиза низкомолекулярный хитозан применялся для изготовления препарата «АгроХит». В качестве препарата сравнения использовали «Нарцисс», представляющий собой раствор хитозана с ММ от 50 до 400 кДа.

Ростостимулирующую активность хитозансодержащих препаратов определяли на огурцах, выращиваемых в теплицах, с использованием коммерческих препаратов «Нарцисс» и «АгроХит». В контрольной группе обработку семян огурцов проводили водой. Проводили измерение биометрических показателей на стадии прорастания семян и на стадии вегетации наземной части растений. Семена огурцов после калибровки и обработки перманганатом калия просушивали, после чего обрабатывали препаратами хитозана и проращивали в течение 144 часов.

**Результаты исследований и их обсуждение.** После обработки и проращивания измеряли длину и массу проросших семян огурцов (табл. 1).

Таблица 1. Биометрические характеристики прорастания корней семян огурцов, обработанных хитозансодержащими препаратами

№ п/п	Препарат для обработки	Длина корней, см	% к контролю	Масса сухих корней, г	% к контролю
1.	Нарцисс	9,32	106,0	0,091	103,0
2.	АгроХит	10,65	121,0	0,102	116,0
3.	Контроль (вода)	8,80	100,0	0,088	100,0

Как видно из данных, представленных в табл. 1, длина корней и их сухая масса в опытной группе семян огурцов, обработанных препаратом «Нарцисс», увеличилась на 6 и 3 %, соответственно, по сравнению с контролем. Увеличение этих показателей при использовании препарата «АгроХит» составило 21 и 16 %.

Через 20 дней после высадки проросших семян огурцов обрабатывали проросшие стебли растений хитозансодержащими препаратами. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2. Биометрические показатели проросших стеблей огурцов, выращенных из семян, обработанных хитозансодержащими препаратами

№ п/п	Препарат для обработки	Количество бутонов на 1 растение, шт.	Площадь листовой поверхности 1 растения, см <sup>2</sup>	% к контролю	Масса наземной части, г	% к контролю
1.	Нарцисс	10	60,74	104	0,084	106
2.	АгроХит	12	62,49	107	0,094	119
3.	Контроль (вода)	8	58,40	100	0,079	100

Площадь листовой поверхности у молодых растений, обработанных хитозансодержащими препаратами на 20 день после посадки выросла на 4–7 % и составила 60,74–62,49 см<sup>2</sup> на одно растение. В контрольной группе этот показатель составил 58,40 см<sup>2</sup>. Наилучшие результаты показал «АгроХит», основой которого является низкомолекулярный хитозан (ММ до 30 кДа). Количество бутонов у обработанных растений также увеличилась 2–4 штуки.

**Заключение.** Хитозансодержащие препараты являются эффективными ростостимуляторами сельскохозяйственных растений закрытого грунта. Увеличение объемов их производства и использования для сельскохозяйственных культур является актуальной задачей органического земледелия.

## Список литературы

1. Бегунов И.И. Индуцированная устойчивость озимой пшеницы к корневым гнилям / И.И. Бегунов, В.Д. Надытка, В.Я. Исмаилов // Материалы 5-й конференции «Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана», М. – Щелково, – 1999, – С. 81-82.
2. Курченко В.П. Элиситорная активность олигохитозанов при обработке семян кукурузы / В.П. Курченко, М.А. Капустин, Н.В. Сушинская, Е.В. Чудновская, К.И. Майорова // Материалы междун. научно-практ. конференции, посвященной 50 – летию института «Научные основы производства и обеспечения качества биологических препаратов для АПК», М.- Щелково. – 2019. – С. 315-319.
3. Немцев С.В. Росторегулирующее действие низкомолекулярного хитозана / С.В. Немцев, И.Д. Авдиенко, В.П. Варламов, К.Г. Скрябин // Материалы 6-й Международной конференции «Новые достижения в исследовании хитина и хитозана»: М. – Щелково, – 2001, – С. 94-92.
4. Павлюшин В.А. Методы совместного применения микробов-антагонистов, хитина и хитозана в защите растений огурца и томата от фузариозной инфекции и нематод / В.А. Павлюшин, С.Л. Тютюрев, Э.В. Попова, И.И. Новикова, И.В. Бойкова, Г.А. Быкова, А.Ю. Петров // Материалы XI Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана», Мурманск, – 2012, – С. 398-404.
5. Тютюрев С.Л. Научные основы индуцированной болезнестойкости растений / С.Л. Тютюрев // С.-Пб: ВИЗР, 2002, 328 с.
6. Bell N.I. Suppression of plant parasitic nematodes in pastoral soils amended with chitin / N.I. Bell, R.N. Watson, S.U. Sarathchandra // New Zealand Plant Protection, 2000. – V. 53, – P. 44–47.

**А.А. Атаханов, Б.Н. Мамадиёров, М.М. Кузиева, Д.Ж. Эргашев, С.Ш. Рашидова**

*Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, Узбекистан*

### **НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА**

**Annotation.** In this work, nanocellulose and its derivatives such as carboxymethyl nanocellulose, oxynanocellulose, (metha)acrylate nanocellulose, glycidylacrylate nanocellulose were synthesized and their structure and properties were investigated by NMR, AFM, IR-spectroscopic, X-ray, TGA methods.

Наноцеллюлоза – материал, представляющий собой набор наноразмерных волокон целлюлозы с высоким отношением сторон (длины к ширине). Типичная ширина такого волокна – 5-20 нм, а продольный размер варьируется от 10 нм до нескольких микрон. Свойства наноцеллюлозы (например, механические свойства, пленкообразующие свойства, вязкость и т.д.) делает ее интересным материалом для многих областей применения и



потенциал для многомиллиардной индустрии. Его удивительные свойства позволяют создавать на его основе сверхлёгкие и сверхпрочные материалы.

Применение целлюлозных кристаллитов в качестве наноразмерных добавок позволяет значительно усилить механические свойства полимерного композита [1] и, кроме того, придать ему свойства биоразложения [2]. Из-за реологических свойств геля наноцеллюлоза может быть использована в качестве низкокалорийной добавки, заменяя современные углеводные добавки, используемые в качестве загустителей, носителей и стабилизаторов суспензии в самых разнообразных пищевых продуктах. Свойства наноцеллюлозы делают этот материал интересным для армирования пластиков [3]. Также наноцеллюлоза может быть использована в качестве покрытий и пленок, краски, пены, упаковки. Существует потенциал применения наноцеллюлозы в производстве бумаги и картона для повышения прочности связи между волокнами и, следовательно, создания сильного армирующего эффекта для бумажных материалов. Кроме этого, наночастицы целлюлозы могут быть применены в медицине и в производстве косметической продукции.

Нами получены наночастицы целлюлозы способом кислотного гидролиза целлюлозы из различного целлюлозосодержащего сырья. Полученная суспензия отмывалась водой с использованием повторяющихся циклов центрифугирования и диализа. Далее ее обрабатывали последовательно СВЧ-излучением и УЗ-диспергированием, и подвергали лиофильной сушке.

Исследована структура образцов наночастиц целлюлозы различными физическими, физико-химическими методами. Атомно-силовым и просвечивающим электронным микроскопами обнаружено, что наночастицы целлюлозы имеют сферическую и игольчатую форму. Найдена СП наночастиц целлюлозы и на ее основе рассчитана средняя длина кристаллитов. Степень полимеризации, полученной нами, наночастиц целлюлозы в зависимости от концентрации гидролизующего агента находилась в пределах 120-210, средняя длина (L) кристаллитов целлюлозы равна 62-108 нм. ИК-спектроскопическим методом установлена, что для наноцеллюлозы характерны ИК-спектры, типичные для хлопковой целлюлозы. Рентгенографическим методом определена степень кристалличности наночастиц целлюлозы, которая равна 94-96 % по интенсивности и 75-81 % по площади. На основе проведенных исследований и расчетов установлено, что наноцеллюлоза имеет сферическую и игольчатую форму размерами частиц ~30-100 нм по длине и ~6-12 нм по ширине.

Были синтезированы ряд производных наноцеллюлозы, таких как окси-, карбоксиметил-, акрилат-, метакрилат-, глицидилметакрилат наноцеллюлоза. Исследована структура и свойства производных наноцеллюлозы с физическими и физико-химическими методами. Показано возможность использования наноцеллюлозы и ее производных в различных применениях.

## Список литературы

- [1]. Capadona J.R., Berg O., Capadona L.A., Schroeter M., Rowan S.J., Tyler D.J., Weder C. A versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with self-assembled nanofibre templates // *Nature Nanotechnology*. 2007. N2. p. 765–769.
- [2]. Kaczmarek H., Ołdak D. The effect of UV-irradiation on composting of polyethylene modified by cellulose // *Polym. Degrad. and Stab.* 2006. V. 91, N10. p. 2282–2291.
- [3]. M. Ioelovich and A. Leykin. Nanocellulose and its applications. J. “Scientific Israel – Technological Advantages”, Issues 3-4, v.6, 2004, p.17-25.

**А.Е. Баранова, И.И. Осовская**

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

### ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СТОЙКОГО ГЕЛЯ ИЗ АГАР-АГАРА

A critical concentration of gelling of agar isolated from seaweed was established. The surface properties of agar have been studied. Practical significance in optimizing the conditions for improving the properties of textile materials coated with agar solution.

Морские водоросли являются сырьем для получения одного из ценных веществ – *агар-агара*. Можно отметить множество работ по совершенствованию и удешевлению способов выделения ценных продуктов из бурых, красных, зеленых водорослей, а биологи, медики, пищевики нуждаются в получении еще большего количества биологически активных веществ (БАВ), что возможно при более эффективном освоении морских пространств и создания новых объектов марикультур [1-2]. В работах, опубликованных нами ранее показано, что морские водоросли содержат большое количество БАВ [3-5].

Агар – высушенный, аморфный, желатиноподобный, неазотистый экстракт из красных морских водорослей, представляющий собой смесь двух компонентов: линейного полисахарида агарозы и гетерогенной смеси более мелких молекул агаропектина. Основная повторяющаяся единица агара состоит из чередующихся 1,3-связанных  $\beta$ -D-галактопиранозы и 1,4-связанных 3,6-ангидро-  $\alpha$ -L- галактопиранозы [6].

Агар широко применяется в медицине, является источником энергии, используется в средствах против воспалений, в качестве асептической повязки, перевязочных и гидрогелевых покрытий для лечения ожоговых ран.

В фармакологии применяется для капсулирования лекарственных препаратов. В химии и биохимии применяют в качестве специального носителя для гель-хроматографии и гелевого электрофореза [7-9].

**Экспериментальная часть.** Агар был выделен из цельной сушено-прессованной морской водоросли рода *Porphyra*. Экстрагирование проводили в аппарате Сокслета при температуре 100 °С в течение 3-х часов.

Для характеристики физико-химических и коллоидно-химических свойств использовали методы вискозиметрии, рН-метрии. Определение кинематической вязкости проводили с помощью вискозиметра ВПЖ-2 (диаметр капилляра 0.54 мм, константа вискозиметра 0.03 мм.с). Определение рН растворов проводили лабораторным иономером И-160МИ с точностью  $\pm 0.01$  ед.рН. Поверхностное натяжение измеряли методом тензиометрии на приборе Дю-Нуи. Определение вязкости и поверхностного натяжения проводили при температуре 25°С.

Целью данной работы является изучение интервала концентраций гелеобразования агара для научно обоснованного эффективного использования. Установлена температура растворения агар-агара – 85°С. Полноту растворения контролировали по отсутствию набухших частиц полимера на стенках колбы при ее наклоне. Полученный раствор извлекали из колбы и охлаждали при температуре 25°С до образования геля и застудневания.

*Получение покрытий.* В качестве материалов использовали искусственную кожу и сукно ткани. Покрытие наносили пульверизатором типа Fubag SN-111. Покрытые раствором образцы сушились на воздухе в течение 24 часов. Для изучения воздействия растворов агара в качестве покрытий материалов измеряли блеск ткани. Блеск покрытий определяли с помощью фотоблескомера ВУК-60. Замеры производили на горизонтальной поверхности. Величину блеска образца определяли на различных участках его поверхности согласно ГОСТ 31975-2017. За результат испытания принимали среднее арифметическое значение трех параллельных опытов.

**Обсуждение результатов.** Исследованы основные показатели выделенного агара: влажность 14.5 %, зольность 5.0 %, массовая доля веществ, нерастворимых в горячей воде 0.5 %, что соответствовало нормативным документам ГОСТ 17206-96 для агара микробиологического.

Для агара поверхностное натяжение при концентрации от 0.05 % остается постоянным, это связано с ассоциацией частиц с образованием мицелл. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) агара равна 0.05 %. При ККМ поверхностная активность агара – 27.1 мН·м<sup>2</sup>/кг. Наличие поверхностной активности агара позволяет использовать его в качестве связующего в разного рода композициях.

При концентрации 1.0 % исследовали влияние рН среды на вязкость раствора агара. Результаты измерений показаны на рис. 1. Как видно из рисунка, с увеличением значения рН, значение вязкости раствора агара сначала увеличивается, а затем уменьшается и достигает наименьшую вязкость при рН = 7.

На рис. 2 представлена зависимость времени гелеобразования растворов агара при различных концентрациях. На рисунке показаны верхние и нижние концентрации гелеобразования. При  $C \approx 0.8$  % растворы агара, вследствие недостаточной концентрации, не образуют устойчивых связей между молекулами полимера. Следовательно, образование геля происходит в интервале концентраций агара-агара 1.0-10.0 %. При концентрации ниже 1.0 % и выше 10.0 % гелеобразование отсутствует. При концентрации выше 10.0 % наблюдается потеря текучести.

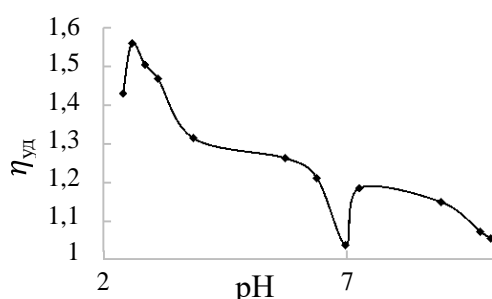


Рис. 1. Зависимость вязкости 0,1 %-ого раствора агара от рН среды при 25 °С

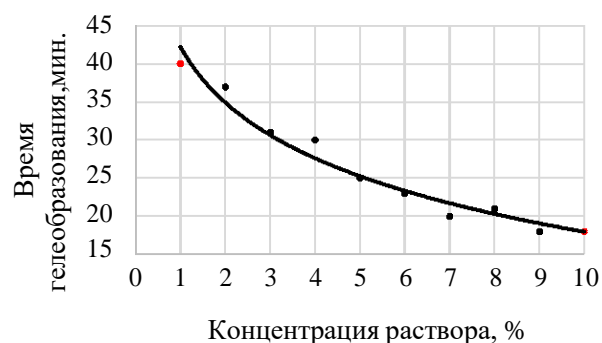


Рис. 2. Зависимость концентрации агара от времени гелеобразования при температуре 25 °С

При концентрации 1.0 %, обеспечивающей устойчивое гелеобразование, получали покрытия на поверхности материалов. Визуально покрытия имели ровную поверхность без трещин и высыпаний. Установлено снижение сминаемости и улучшение блеска ткани. Причем замачивание обработанной ткани в воде не приводит к изменениям свойств. При обработке поверхности кожи происходит увеличение яркости и проявление рисунка.

### Выводы

1. Установлена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ= 0.05 %) и поверхностная активность агара  $27.1 \text{ мН}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ .
2. Найдена минимальная концентрация, при которой происходит образование геля (ККГ=1.0 %) – важная характеристика для изучения функциональных свойств.
3. Показано улучшение свойств образцов, покрытых раствором агара: снижение сминаемости и улучшение блеска ткани, проявление рисунка кожи. Измеренный блеск покрытия составил 77 %, без покрытия 53 %.

## Список литературы

1. Боголицын К. Г., Каплицин П. А., Кашина Е. М., и др. Особенности минерального состава бурых водорослей белого и баренцева морей // Химия растительного сырья, 2014. № 1. С. 243-250. DOI: 10.14258/jcprn.1401243
2. А. Э. Паршина, К. Г. Боголицын, Л. К. Добродеева, А. С. Дружинина. Антибактериальная активность полифенолов бурых водорослей и их биологическая активность на клеточном уровне // Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии. Екатеринбург: Издательство АМБ, 2020. – С. 622-623.
3. Приходько А.А., Осовская И.И., Баранова А.Е. Выделение полифенольных экстрактов из биомассы бурых фукусовых водорослей рода *fucusvesiculosus*. «Вестник СПбГУПТД», 2021. – Серия 1, № 2 – С.117-121. DOI: 10.46418/2079-8199\_2021\_2\_19
4. Баранова А.Е., Осовская И.И. Оптимизация экстрагирования флоротаннинов из бурых водорослей. Инновационный потенциал современной науки как драйвер устойчивого развития. Санкт-Петербург. – СПб.: Изд-во СПбГЭУ, 2021. – 191 с. – С.115-117.
5. Баранова А.Е., Осовская И.И. Получение флоротаннинов из бурых водорослей рода *F.Vesiculosus*. Сборник тезисов X Межвузовской конференции-конкурса научных работ студентов им.А.А.Яковкина.СПб.:Типография «Дуит»,2021. – с. 209. – С. 34-35.
6. Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility, Second Edition. Severian Dumitriu. CRC Press; 2004; P.1224.
7. Stanley, N. F. Agar. Food polysaccharides and their use // CRC Press, Boca Raton, FL. 2006. С. 186-204.
8. Шипунов Б.П., Маркин В.И., Коптев В.И. Особенности реологии растворов агар-агара // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 53–60. DOI: 10.14258/jcprn.2018013720.
9. Маркин В. И., Шипунов Б. П. Аномальная реология растворов агар-агара, приготовленных с использованием воды, подвергнутой воздействию электромагнитного поля // Химия растительного сырья, 2020. № 1. С. 73-80. DOI: 10.14258/jcprn.2020017373.

**Е.М. Бенько, Н.А. Мамлеева, А.Н. Харланов, А.В. Шумянецв**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, benko\_elena@mail.ru*

## ДЕСТРУКЦИЯ ЛИГНОУГЛЕВОДНОГО КОМПЛЕКСА СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ ОЗОНОМ

The ligno-carbohydrate complex of wheat straw transformations during ozonation was studied using Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis combined with mass spectrometric analysis of products. For samples of lignocellulosic materials with different ozonation time and specific ozone consumption Raman spectra, DSC, TG, DTG curves were analyzed, as well as the release profiles of thermal degradation products. It has been shown that ozonation results not only in the ozonolytic destruction of lignin, but also in the destruction of the entire lignocarbohydrate matrix with the release of a part of the hemicelluloses associated with lignin; no change in the supramolecular structure of cellulose is observed.

Основным наземным ресурсом биомассы в будущей экономике станет лигноцеллюлозная биомасса – крупнейший источник возобновляемой энергии. Растительная биомасса представляет собой композиционно неоднородный биополимер, в состав которого входят целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. Делигнификация лигноцеллюлозного сырья является необходимым предварительным этапом его конверсии в целлюлозу и продукты на ее основе (сахара, спирты и др.). Использование озонирования для удаления лигнина представляет большой интерес, благодаря высокой активности и селективности озона по отношению к лигнину и экологической безопасности процесса [1].

В наших предыдущих работах определены основные механизмы озонолитической деструкции лигнина в составе лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ), установлено, что предобработка озоном многократно увеличивает степень ферментативной конверсии биомассы в сахара [2-5]. В данной работе с целью выяснения общих закономерностей деструкции биомассы при озонировании и оптимизации метода озонной делигнификации ЛЦМ изучена динамика структурных превращений лигноуглеводного комплекса соломы пшеницы в широком интервале расходов озона с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и термического анализа [6].

Исследовали образцы соломы пшеницы *Triticum L.*, в состав которой входит 20 % лигнина, 40 % целлюлозы, 24 % гемицеллюлозы; размер частиц 0,6-1,0 мм. Методика озонирования и расчет количества поглощенного озона, описаны в [5]. После обработки озоном образцы промывали водой, высушивали на воздухе и исследовали с помощью методов ТГА и спектроскопии КР. Характеристика образцов (время озонирования, расход озона, содержание лигнина и степень делигнификации) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика образцов соломы пшеницы (\*[5]).

№	1	2	3	4	5
Время озонирования, мин	0	15	30	90	240
Удельный расход озона, ммоль/г	0	0,8	2,0	3,4	7,0
Содержание лигнина, % *	19,1	15,5	10,1	7,3	6,6
Степень делигнификации, % *	0	42	53	62	65

Анализ спектров КР показал, что обработка соломы озоном вызывает деструкцию ароматических структурных элементов макромолекулы лигнина, что согласуется с данными работы [5], согласно которым при удельном расходе озона ~2 ммоль/г содержание остаточного лигнина падает на ~50 %, а при расходе озона 7 ммоль/г, – на ~70 %.

Последующее удаление водорастворимых продуктов озонирования сопровождается солюбилизацией части гемицеллюлоз: в спектрах КР видно уменьшение содержания структур ксилана в составе гемицеллюлоз. Особенности состава гемицеллюлоз соломы пшеницы, в которых преобладают структуры ксилана, позволили с помощью спектров КР впервые наблюдать корреляцию между содержанием ЛГ и ГЦ в озонированных образцах, что предполагает их взаимосвязанное разрушение. Согласно данным спектров КР, в широком интервале расходов озона аморфизации целлюлозы в ЛЦМ не происходит.

Сделанные выводы иллюстрирует рис. 1, на котором показаны спектры КР и изменения относительной интенсивности некоторых характеристических полос поглощения структурных элементов биомассы в зависимости от количества поглощенного озона. Интерпретация полос поглощения представлена в табл. 2.

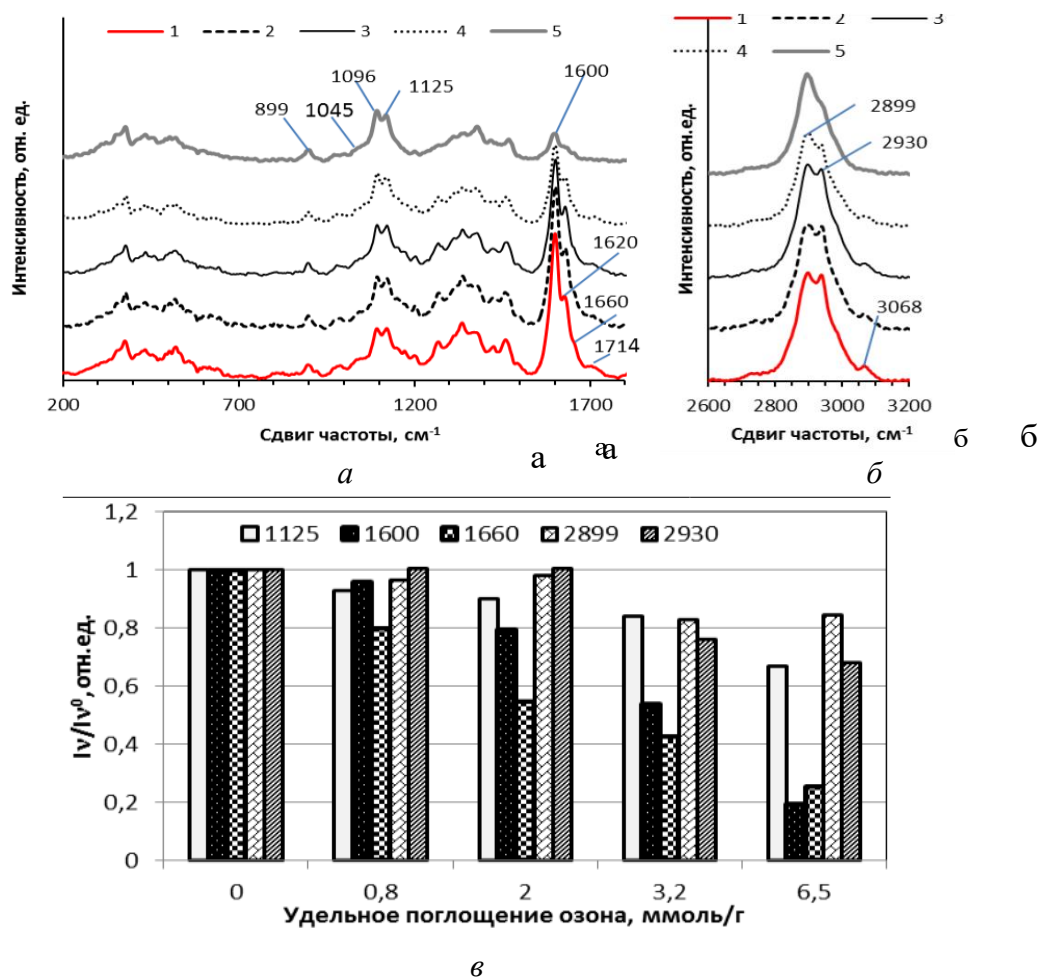


Рис. 1. Спектры КР образцов соломы в интервале 200-1800 см⁻¹ (а) и 2600-3200 см⁻¹ (б). Удельный расход озона, ммоль/г: 0 (1), 1,0 (2), 2,0 (3), 3,0 (4), 7,0 (5). Относительная интенсивность полос в спектре КР в зависимости от удельного расхода озона (в)

Таблица 2. Характеристические полосы структурных элементов биомассы в спектре КР

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Компонент биомассы	Отнесение полосы
2930	ЛГ	валентные С-Н в СН <sub>3</sub> и ОСН <sub>3</sub> (асимм.)
2899	ЦЛ+ГЦ (ксилан)	валентные С-Н и С-Н <sub>2</sub>
1660	ЛГ	валентные С=С, сопр. с ар. кольцом в кониферил. альдегиде
1600	ЛГ	валентные С-С ароматического кольца (симм)
1125	ГЦ (ксилан)	валентные глюкопиранозного кольца

Проведен термический анализ образцов. На рис. 2 показаны кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) не обработанной (№1) и озонированной (№3 и №5) соломы.

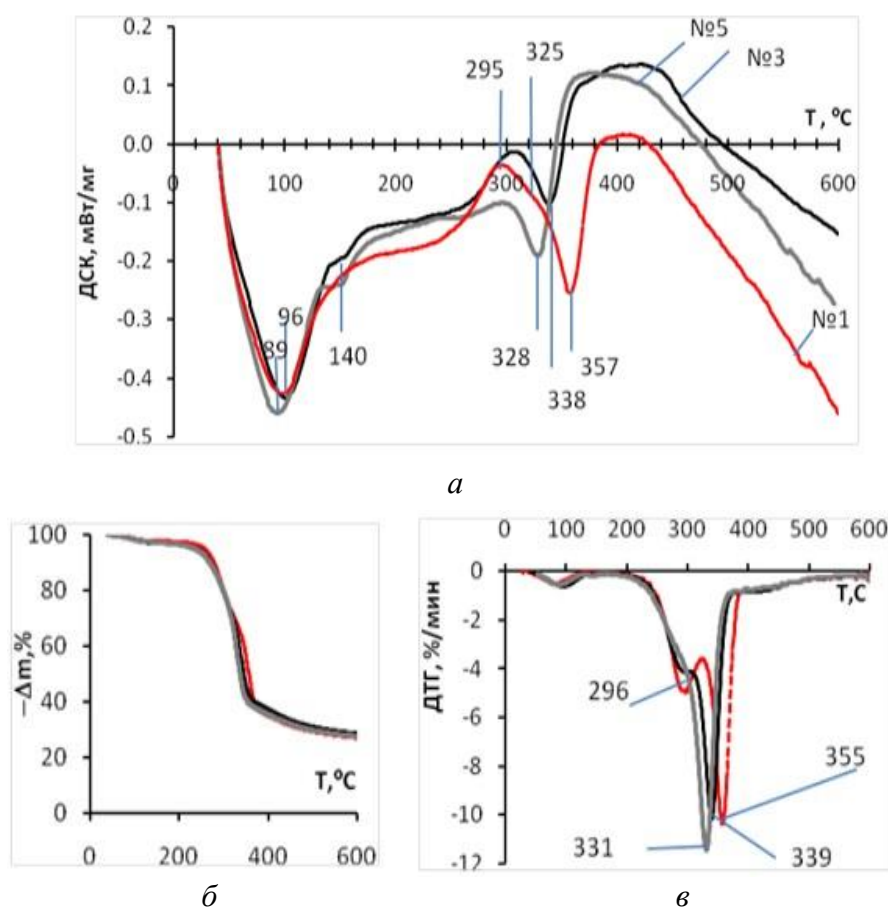


Рис. 2. Кривые ДСК (а), ТГ (б) и ДТГ (в) образцов соломы. Удельный расход озона, ммоль/г: 0 (№1), 2,2 (№3), 7,0 (№5)

Из экспериментальных данных определены температурные интервалы потери массы, величины потери массы, температуры максимумов ДТГ, остаточная масса образца. Полученные результаты показали пониже-



ние термической устойчивости озонированных образцов соломы, уменьшение содержания в них лигнина и гемицеллюлоз и увеличение относительного содержания целлюлозы.

С использованием масс-спектрометрии (МС), совмещенной с ТГА, получены профили выделения неконденсируемых продуктов термо-деструкции образцов соломы в инертной атмосфере. Результаты МС анализа полностью соответствуют данным ТГ/ДТГ и указывают на то, что озонирование соломы пшеницы сопровождается уменьшением содержания лигнина и гемицеллюлоз.

Таким образом, представленная динамика изменений свидетельствует о том, что обработка растительной биомассы озоном приводит не только к деструкции лигнина, но и к высвобождению части связанных с ним гемицеллюлоз, и как следствие, к разрушению всего лигноуглеводного комплекса. По мере увеличения расхода озона деструкция лигноуглеводного комплекса углубляется, что указывает на регулируемый характер его дезорганизации. Каких-либо изменений надмолекулярной структуры целлюлозы не наблюдалось.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанохимия и наноматериалы» при Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госбюджетной темы: «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» ААА-А21-121011990019-4.*

### Список литературы

1. Travaini R.S. Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited //Bioresour. Technol, 2016, Vol. 199, pp.2-12.
2. Benko E.M. Changes in wheat straw cell walls during ozone pretreatment // Holzforschung, 2020, Vol. 74, N12, pp.1157-1167.
3. Ben'ko E.M., Lunin V.V. Patterns of the Ozone Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Subsequent Fermentation into Sugars.//Russ. J. Phys. Chem. A, 2020, Vol. 94, № 9, pp.1943-1948.
4. Ben'ko E.M., Chukhchin D.G., Mamleeva N.A., Kharlanov A.N., Lunin V.V. Ozonolytic Delignification of Wheat Straw //Russ. J.Phys. Chem. A, 2020, Vol. 94, N 8, pp. 1535-1542.
5. Mamleeva N.A., Ben'ko E.M., Kharlanov A.N., Shumyantsev A.V., Chukhchin D.G. Physicochemical Patterns of the Delignification of Deciduous and Coniferous Wood during Ozonation //Russ. J.Phys. Chem. A, 2021, Vol. 95, N 3, pp. 577-585.
6. Mamleeva N.A., Ben'ko E.M., Kharlanov A.N., Shumyantsev A.V., Chukhchin D.G. Transformations of the Lignin–Carbohydrate Complex of *Triticum L.* during Delignification with Ozone //Russ. J.Phys. Chem. A, 2022, Vol. 96, N 11, pp. 2358-2366.

**Э.И. Бобожонов, С.С. Мандыбура, Н.Н. Мамуров, Н.А. Кутакова,  
С.И. Третьяков**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ СУБЕРИНА И КОМПОЗИТА НА ЕГО ОСНОВЕ**

This article discusses a composite material based on suberin. The results of a study of its adhesive properties using a multifactorial planned experiment are presented. Based on the data obtained, a conclusion is made about the improvement of the adhesive properties of suberin.

Суберин представляет собой сложный полимер, который содержится в клеточных стенках тканей растений. Это гетерогенный материал, состав которого варьируется в зависимости от растительной ткани и стадии ее развития [1]. Суберин представляет собой сложную смесь жирных кислот, глицерина и фенольных соединений, что придает ему уникальные физико-химические свойства. Для улучшения физико-химических свойств суберина целесообразно включать его в состав полимерных композитов.

Полимерные композиты – это материалы, состоящие из двух или более составляющих материалов, один из которых представляет собой полимерную матрицу, а другой является армирующим материалом. Целью создания полимерных композитов является получение материалов, обладающих улучшенными свойствами. Полимерные композиты нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, включая аэрокосмическую, автомобильную, строительную и спортивную [2].

Полимерные композиты имеют много преимуществ перед традиционными материалами. Они имеют более высокую прочность и обладают повышенной долговечностью по сравнению с металлами, керамикой или традиционными пластиками. Они также обладают высокой устойчивостью к коррозии и часто устойчивы к химическим воздействиям. Кроме того, их легче обрабатывать, и им можно придавать сложные формы, что делает их привлекательными для различных отраслей промышленности.

Ранее были проанализированы адгезионные свойства чистого суберина. По результатам исследования установлено, что клейкообразующие свойства суберина более ярко выражены при нанесении его на металлические поверхности [4]. На основе суберина создан полимерный композит с добавкой клея, состоящего из желатина, глицерина и уксусной кислоты. Для исследования адгезионных свойств композита провели многофакторный

эксперимент. Многофакторный планированный эксперимент имеет преимущество, поскольку он гарантирует, что эксперимент структурирован таким образом, что позволяет получать точные и надежные результаты [5]. В ходе эксперимента варьировали следующие факторы: содержание желатина и глицерина в клее и долю клея в композите (табл. 1).

Таблица 1. Значения и интервалы варьирования факторов эксперимента

Фактор	Значения факторов					Интервал варьирования
	-1,682	-1	0	1	1,682	
$x_1$ – доля желатина в клее, %	44,5	50	58	66	71,5	$\Delta=8$
$x_2$ – доля глицерина в клее, %	3,2	10	20	30	36,8	$\Delta=10$
$x_3$ – доля клея в композите, %	6,4	20	40	60	73,6	$\Delta=20$

В качестве выходного параметра  $Y$  выбрано усилие, необходимое для разрыва связи композита с поверхностью металлической пластины (Н).

Исходные данные для проведения эксперимента в виде матрицы планирования ротатабельного композиционного униформ–плана и результаты его реализации приведены в табл. 2.

Таблица 2. Матрица планирования и результаты эксперимента

№ п/п	$X_1$ (желатин)	$X_2$ (глицерин)	$X_3$ (доля клея)	$Y$
1	-1	-1	-1	44,10
2	1	-1	-1	121,67
3	-1	1	-1	20,00
4	1	1	-1	61,60
5	-1	-1	1	41,69
6	1	-1	1	100,03
7	-1	1	1	45,50
8	1	1	1	49,60
9	-1,682	0	0	45,50
10	1,682	0	0	41,71
11	0	-1,682	0	39,28
12	0	1,682	0	28,27
13	0	0	-1,682	39,81
14	0	0	1,682	157,56
15	0	0	0	61,23
16	0	0	0	64,58
17	0	0	0	58,05
18	0	0	0	63,14
19	0	0	0	63,96
20	0	0	0	61,58

Результаты проведенного в соответствии с выше представленной схемой факторного эксперимента использовали для расчета коэффициентов уравнения регрессии, связывающего значения выходного параметра – усилия на разрушение клея на поверхности металлической пластины – с независимыми переменными. Получили уравнение регрессии для зависимости усилия от входных факторов в кодированных значениях:

$$Y = 61,75 + 12,75 \cdot X_1 - 10,93 \cdot X_2 + 13,73 \cdot X_3 - 6,08 \cdot X_1^2 - 9,56 \cdot X_2^2 + 13,39 \cdot X_3^2 - 11,28 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,00 \cdot X_1 \cdot X_3 + 4,69 \cdot X_2 \cdot X_3$$

Значимость коэффициентов оценивалась по критерию Стьюдента. Расчетное значение критерия Фишера составило 2,44, что не превышает критического значения  $F_{кр} = 4,53$  ( $f_2 = 6$ ;  $f_1 = 4$ ;  $\alpha = 0,05$ ) т.е. уравнение можно считать математической моделью процесса.

Анализируя уравнение, можно отметить положительное влияние концентрации желатина в составе клея и доли клея в составе композита нарывающее усилие; фактор концентрации глицерина влияет отрицательно.

По полученной модели построены поверхности отклика для адгезии, оцениваемой усилием при разрыве склеенных стальных пластин, в натуральных значениях входных параметров при одном фиксированном параметре (рис. 1, 2, 3).

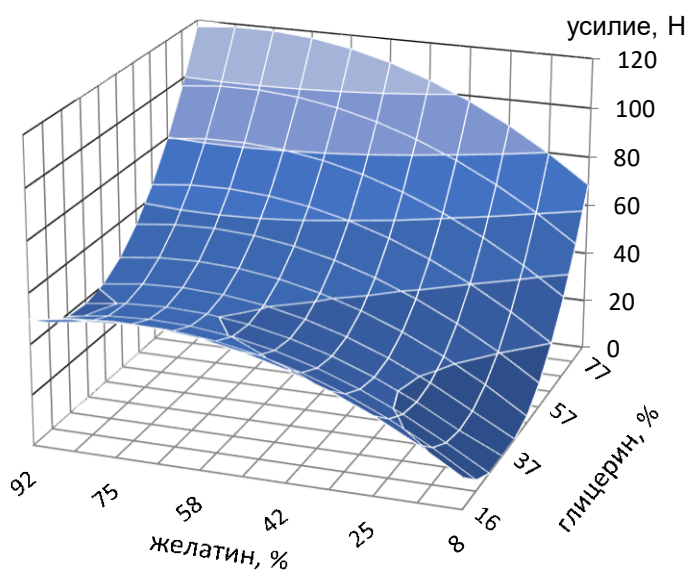


Рис. 1. График зависимости усилия при разрыве от концентрации желатина и глицерина

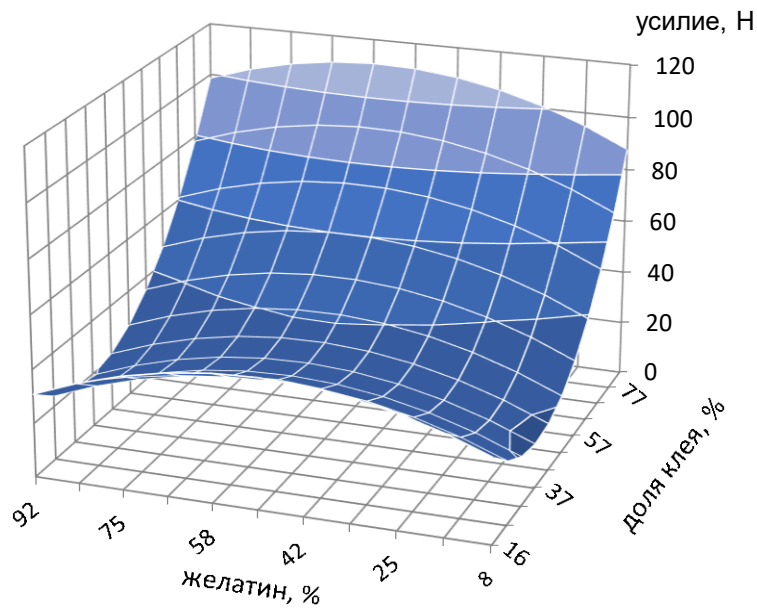


Рис. 2. График зависимости усилия при разрыве от концентрации желатина и доли клея в композите

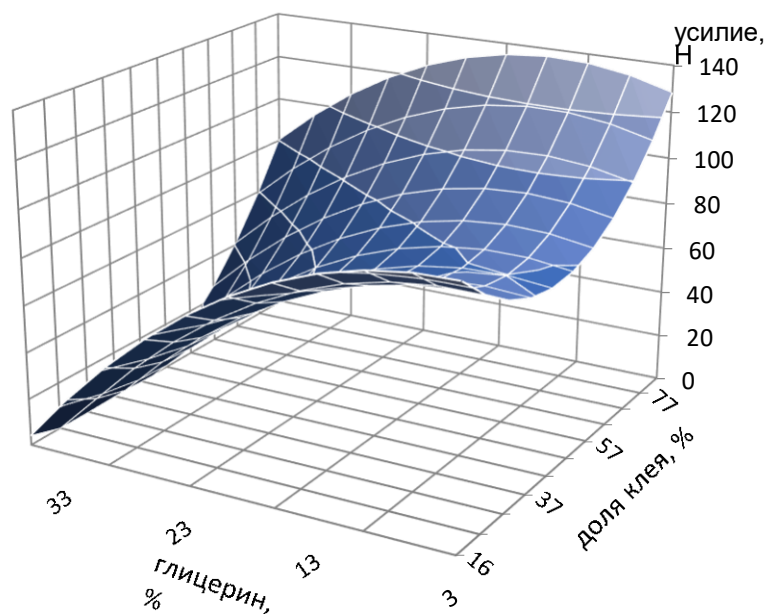


Рис. 3. График зависимости усилия от концентрации глицерина и доли клея в композите

Композит обладает высокими адгезионными свойствами по сравнению с чистым суберином. Адгезия композита суберина улучшается с ростом концентрации желатина и глицерина. Максимальные значения адгезионных свойств полимерного композита наблюдаются при концентрации желатина 70 % и глицерина 20 %.

### Список литературы

1. Безумова А. В., Третьяков С. И., Кутакова Н. А., Коптелова Е.Н. Извлечение субериновых кислот из бересты при воздействии СВЧ-поля // Химия растительного сырья, 2018. – 21-28 с.
2. Назаров. Н. Г., Измерение: планирование и обработка результатов/ М.: Изд-во стандартов, 2000. – 304 с.
3. Гросберг А. Ю. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики/ Изд-во: ИД Интеллект, 2014. – 304 с.
4. Бобожонов Э.И., Мандыбура С.С., Третьяков С.И. Оценка неопределенности адгезионных свойств клеящей способности суберина //Роль технического регулирования и стандартизации в эпоху цифровой экономики, 2022. – 201-206 с.
5. Богданович Н.И. Планирование эксперимента в примерах и расчетах: учебное пособие /Н.И. Богданович, Л.Н. Кузнецова, С.И. Третьяков, В.И. Жабин. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет, 2010. – 126 с.

**О.В. Броварова<sup>1</sup>, Д.А. Броварова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт агробиотехнологий ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,  
Сыктывкар, Россия, olbrov@mail.ru*

<sup>2</sup>*Институт Естественных наук Сыктывкарского Государственного  
университета им. Путирима Сорокина, Россия*

### **ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА ТОРФА – ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

Humic substances (HS) are a specific group of biopolymers that are formed in the process of decomposition of plant and animal tissues. It has been determined that humic substances have a wide range of biological properties and are rather quickly included in the metabolic processes of plants, which accelerates the development of the root system and increases resistance to adverse environmental factors. This scientific work is devoted to the study of the main functional groups of humic substances, such as carboxyl, phenolic, quinoids. It was found that humic substances of peat have a stimulating effect and high physiological activity on the growth and biometric indicators of plants. Various physicochemical methods for determining the functional and elemental composition of humic substances in peat were applied in the work.

**Введение.** На сегодняшний день во всем мире повышается интерес к удобрениям гуматного типа, так как являются активными веществами, усиливают и регулируют обменные процессы, не токсичны, не обладают канцерогенными свойствами и при этом способны оказывать положительное влияние на адаптацию растений к неблагоприятным климатическим усло-

виям. Кроме этого, природные биополимеры являются экологически безопасными, многофункциональными, снижают стрессовые воздействия окружающей среды на растения, что, безусловно, определяет высокую перспективность использования их в различных агротехнологиях.

Гуминовые вещества (ГВ) являются накопителем органического и неорганического вещества плодородного слоя почвы, в них сконцентрированы витамины, стериды, макроэлементы, такие как азот, фосфор, калий, различные микроэлементы (бор, марганец, цинк, медь и др.), а также биологически активные вещества – каротиноиды [1, 2].

Стимулирующее действие ГВ на рост и развитие растений, увеличение их устойчивости к неблагоприятным климатическим условиям, проявление ростостимулирующего действия на семена сельскохозяйственных растений изучается достаточно давно [3-6]. В научной литературе достаточно широко описывается положительное влияние гуминовых веществ (ГВ) на процессы развития как семян, так и на сами растения в период вегетации, укоренения черенков, корнеобразования.

При изучении механизма биологической активности ГВ выдвигаются различные гипотезы. Этот вопрос особенно тщательно изучается в отношении биологической активности и действия ГВ на метаболизм растений. Предполагается, что ГВ способны воздействовать на проницаемость клеточных мембран, увеличивать доступность в почвах элементов питания за счет их способности к образованию комплексов и повышению подвижности, на дыхательный метаболизм и фотосинтез, передачу растениям органических и минеральных элементов и т. д. Кроме этого обсуждаются вопросы о возможности применения ГВ в качестве матрицы микроэлементов для улучшения поглощения растениями удобрений и улучшения структуры почвы [6, 7].

Структурные особенности позволяют ГВ участвовать в разнообразных биохимических реакциях, образовывать комплексные соединения, влиять на фотохимические процессы и т. д. Кроме того, могут служить источником структурных фрагментов органических макромолекул при биосинтезе, происходящем в живых организмах [8]. Такие уникальные свойства ГВ могут определять их разнообразную биологическую активность.

Таким образом, огромный спектр действия ГВ создает некоторые сложности при изучении их природы и биологической активности. Целью данной работы является определение физико-химических характеристик, изучение биологической активности гуматов из торфа в качестве ростостимулирующих препаратов сельскохозяйственных культур.

**Экспериментальная часть.** Объектами исследования являлись соли гуминовых кислот, выделенные из низинного торфа, отобранного на торфяном месторождении Сыктывдинского района, г. Сыктывкара, Республики Коми.

Натриевую и калиевую соль гуминовой кислоты получали путем обработки торфа гидроксидом натрия и гидроксидом калия. Затем высаживали с помощью соляной кислоты до pH = 2, отфильтровывали, отмывали и сушили.

Инфракрасные спектры снимали в области частот 4000-400 см<sup>-1</sup> [9]. Элементный состав – С, Н, N определяли с помощью анализатора Elementar EL (Германия) [10]. Определение функциональных групп определяли аналитическими методами анализа, применяемые в химии природных биополимеров.

Биологическую активность определяли по ГОСТу 12038-84. Использовали рабочие растворы ГВ в концентрации 1 %, 0,5 %, 0,025 %, 0,01 %. Фитотестирование проводили на четвертый день, определяли энергию прорастания. Всхожесть семян определяли на седьмой день – для овса и на 8-й день – для гороха. Повторность опыта четырехкратная.

**Обсуждение результатов.** Химические свойства ГВ весьма разнообразны благодаря их многофункциональности за счет карбоксильных, фенольных и спиртовых гидроксидов, метоксильных, хиноидных, лактонных, енольных, сложноэфирных, альдегидных, кетонных групп, мостикового и гетероциклического кислорода и т.д. [25]. Кроме этого, большой спектр функциональных групп в сообществе ароматических фрагментов может обуславливать способность гуминовых веществ образовывать водородные связи, вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия. Из табл. 1, видно, что гуминовые вещества торфа содержат в своем составе достаточно большое количество кислородсодержащих функциональных групп. Как известно, фенольные и карбоксильные группы имеют наибольшее значение в различных химических реакциях ГВ, а также определяют кислотные и ионообменные свойства [3].

Таблица 1. Содержание функциональных групп, %

Образец	ОН <sub>алиф.</sub> , %	ОН <sub>фен.</sub> , %	СООН, %	Σ (ОН <sub>фен.</sub> , ОН <sub>карб.</sub> ), %	Хиноидные группы, моль/г
ГВ-На	6,1	4,3	3,2	7,5	6,3
ГВ-К	6,0	3,8	3,5	7,3	6,1

Содержащиеся в химическом составе ГВ хиноидные фрагменты дают возможность протеканию реакций по свободнорадикальному механизму и определяет способность ГВ вступать в окислительно-восстановительные реакции. Известно, что хиноидные группы, входящие в химический состав, и определяют биологическую активность ГВ [12].



ИК спектры ГВ торфа имеют характерный для природных биополимеров вид в области 4000 – 500 см<sup>-1</sup>.

Результаты анализа ИК-спектров выделенных образцов приведен на рис. 1 [13, 14].

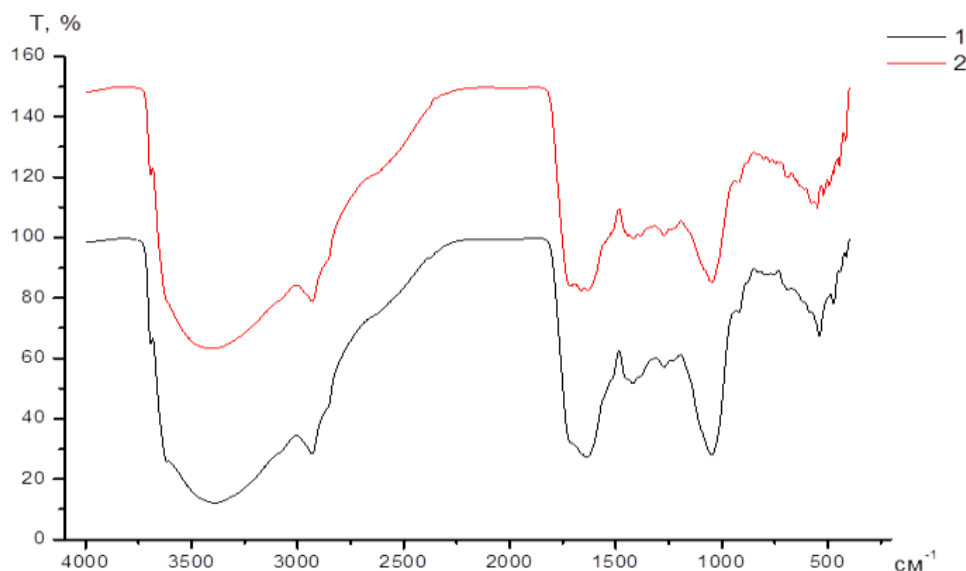


Рис. 1. ИК-спектры ГВ, выделенных из торфа: 1 – ГВ-На и 2 – ГВ-К

Важнейшей характеристикой данного класса природных биополимеров является элементный состав. В табл. 2 представлен элементный состав исследуемых образцов ГВ.

Таблица 2. Элементный состав образцов ГВ торфа

Образец	Элементный состав атомов, % на беззольную навеску					Атомные отношения		
	С	Н	О	N	S	Н/С	О/С	N/С
ГВ-На	32,3	3,4	62,1	2,0	0,2	0,10	1,92	0,06
ГВ-К	37,0	3,8	56,5	2,3	0,4	0,08	1,52	0,06

По полученным результатам элементного анализа были рассчитаны атомные отношения Н/С и О/С. Как можно видеть соотношение Н/С в обоих образцах меньше единицы, что говорит о преобладании ароматических структур, о разветвленности боковых цепей и степени замещения ароматических колец. Полученное отношение О/С указывает на количество кислородсодержащих групп и является важной характеристикой для описания молекулы ГВ. Полученные атомные отношения зависят от степени окисленности выделенных образцов и будут увеличиваться при возрастании числа

гидроксильных, фенольных, карбоксильных, хиноидных и других кислородсодержащих функциональных групп, которые входят в структуру молекулы ГВ.

На основании полученных данных физико-химического анализа выделенных ГВ, можно оценить влияние гуминового препарата на сельскохозяйственные растения.

В качестве стандартного раствора был взят препарат «Гумат Калия» в виде порошка производства фирмы «БиоМастер». Как показали исследования все препараты ГВ проявили биологическую активность в отношении к семенам овса и гороха (табл. 3).

Таблица 3. Влияние препарата ГВ на процессы прорастания семян

Концентрация, %	Овес				Горох			
	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %	Длина корней, см	Высота проростков, см	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %	Длина корней, см	Высота проростков, см
ГВ-На								
контроль	26	43	7	9	30	59	8	10
1,0	14	35	3	5	31	43	5	8
0,5	13	43	5	9	32	38	7	9
0,025	25	84	9	13	35	80	10	13
0,010	45	91	12	10	47	81	11	12
ГВ-К								
1,0	16	33	4	6	31	33	6	10
0,5	19	43	4	8	33	37	8	12
0,025	23	88	10	12	38	75	12	15
0,010	46	93	10	13	39	90	12	14

По приведенным данным можно заключить что, применении ГВ оказало различное действие на процесс прорастания семян овса и гороха. В частности, при концентрации 0,025 и 0,01 % растворы стимулировали прорастание семян на 20 – 40 % (энергия прорастания).

Как можно видеть небольшие концентрации растворов ГВ проявляют биологическую активность. Всхожесть при концентрациях 0,025 % и 0,01 % растворов составила 80 – 90 %, что в два раза выше контрольного варианта. Показатель длины корней и высоты проростков семян примерно в 1,5 раза выше, чем в контроле. Таким образом, можно сказать, что наиболее высоким ростостимулирующим действием обладают растворы с небольшими концентрациями и, кроме этого, их эффект в малых дозах (0,025 и 0,01 %) обусловлен собственной физиологической активностью ГВ.

Интересно отметить, что все растворы при концентрации ГВ в растворе 0,5 – 1 %, напротив, ингибировали процесс прорастания семян овса и гороха, всхожесть в данном случае составила не более 50 %. Отмечено, что особенностью ГВ является широкий спектр концентрационных воздействий на растения. В диапазоне концентраций от 0,5 – 1 % преимущественно проявляется ингибиторный эффект [15].

Обобщая полученные результаты по влиянию гуминовых веществ на ростостимулирующую активность, можно отметить, что положительное действие наиболее выражено при минимальных концентрациях ГВ, а именно, на увеличение роста и развития семян сельскохозяйственных растений.

**Выводы.** В составе ГВ, выделенных из торфа количественно определено содержание основных функциональных групп, таких как карбоксильные, фенольные, хиноидные, которые непосредственно определяют биологическую активность природных биополимеров. По полученным данным ИК-спектроскопии и элементного анализа проведена количественная оценка содержания функциональных групп в образцах ГВ. Показано, что ГВ торфа содержат в своем составе достаточно большое количество кислородсодержащих функциональных групп, что обуславливает биологическую активность ГВ.

Наиболее лучший результат по определению биологической активности и стимулирующему действию показали растворы ГВ торфа с меньшими концентрациями (0,025 и 0,01 %), которые способствовали увеличению в 1,5 раза всхожести, увеличению длине корней и высоте проростков.

#### Список литературы

1. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв: учебник. М., 2005. 558 с.
2. Perminova I.V., Hatfield K. Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technjlogy // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Springer Netherlands, 2005. Pp. 3–36. DOI: 10.1007/1-4020-3252-8\_1
3. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ // В кн. Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 16–27.
4. Соромотина Т.В. Практикум по овощеводству. Пермь: Прокрость, 2016. 305 с.
5. Федотов Г.Н., Шуба С.А., Федотова М.Ф., Степанов А.Л., Стрелецкий Р.А. Почвенные дрожжи и их роль в прорастании семян // Почвоведение. 2017. № 5. С. 592–602.
6. Nardi S., Pizzeghello D., Muscolo A., Vianello A. Physiological effects of humic substances on higher plants // Soil Biology and Biochemistry. 2002. Vol. 34. №. 11, Pp. 1527–1536. DOI: 10.1016/S0038-0717(02)00174-8
7. Безуглова О.С. Гуминовые вещества в биосфере: учеб. пособие. Ростов-н/Д: Южный федеральный университет. 2009. 120 с.

8. Якименко О.С., Терехова В.А. Гуминовые препараты и оценка их биологической активности для целей сертификации // Почвоведение. 2011. № 11. С. 1334–1343.
9. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. / Под ред. А.Л. Мальцева. М.: Мир, 1982. 365 с.
10. Методы количественного органического элементного микроанализа / Под ред. Н.Э. Гельман. М.: Химия, 1987. 252 с
11. Орлов, Д.С. Химия почв. М.: МГУ, 2005. 259с.
12. Lovley, D.R. Humic substances as a mediator for microbially catalyzed metal reduction // Acta Hydrochim. Hydrobiol. 1998. Vol. 26. Pp. 152–157.
13. Броварова О.В. Получение и исследование свойств сорбционных материалов на основе растительных биополимеров: дис. ... канд. хим. наук: 05.21.03. – Сыктывкар, 2006. 156 с.
14. Рогова Т.В., Сяндюкова К.В., Переломов Л.В. и др. Физико-химические характеристики и сорбционные свойства гуминовых веществ бурых углей // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2013. Вып. 2. Ч.1. С. 243–280.
15. Комаров А.А. Некоторые рассуждения о действии гуминовых препаратов на растения // Агрехимический вестник. 2009. № 6. С. 28 – 29.

**В.С. Бровина, И.И. Осовская**

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики,  
Санкт-Петербург, vbrovinaa@gmail.com, iraosov@mail.ru*

**ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ФУКОИДАНА ИЗ БУРЫХ  
ВОДРОСЛЕЙ СЕМЕЙСТВА ФУКУС**

The aim of this study is to obtain sulfated polysaccharide (fucoidan) from micronized seaweeds of the Fucus family. The conditions of dialysis solution of fucoidan were developed, optimized.

Особое место среди водорослей различного типа занимает класс бурых водорослей. Они являются уникальным сырьем для получения целого ряда веществ важных для жизнедеятельности человека. Состав бурых водорослей характеризуется содержанием минеральных и липофильных веществ, полифенолов, азотсодержащих соединений, структурных и запасных углеводов, [1-4].

В последние годы объектом повышенного внимания и интенсивного исследования являются фукоиданы – сульфатированные полисахариды,

выделенные их бурых водорослей. Фукоиданы обладают широким спектром биологических активностей, включая сильные противоопухолевые, антикоагулянтные и иммуномодулирующие свойства [5-6]. Фукоиданы представляют собой обширный класс биополимеров, содержание и структура которых варьирует в зависимости от вида водоросли, мест ее произрастания, сезона сбора и многих других факторов. Постоянно растущий интерес к этим полисахаридам объясняется их использованием при создании медицинских препаратов нового поколения и низкой токсичностью [7].

Химическая структура фукоидана состоит из основы  $\alpha$ -связанных остатков 1-фукозы с различными группами (рис. 1).

В раннее проведенных исследованиях водорастворимый фукоидан из бурых водорослей семейства ламинариевых извлекали хитозаном, извлеченным из раковин крабов и креветок, полученных в результате переработки морепродуктов.

Нетоксичность, биосовместимость, биodeградируемость и катионная природа позволяет хитозану образовывать комплекс с анионным фукоиданом. Количество экстрагированного фукоидана из сухих водорослей после разрушения комплексов составило 5,5 г [8].

В настоящей работе в основу синтеза фукоидана положен процесс деальгинизации исходного продукта. Сухую измельченную микронизированную водоросль фирмы «ООО Альганика» (100 г.) обрабатывали гомогенной смесью растворителей в соотношении 4:2:1 метанол-хлороформ-вода для эффективного удаления липидов (жиры, воски) и пигментов. Использовали растворители метанол, хлороформ марки осч. После экстрагирования липидов проводили центрифугирование (центрифуга «СМ-6М» от компании «ELMI» 3000 об/мин.) с последующей сушкой на воздухе при температуре 25 °С в течение 24 часов. Выход после экстрагирования и сушки составил 92,6 г воздушно-сухих водорослей. Для выделения фукоидана проводили деальгинизацию [9]. С этой целью сухие водоросли обрабатывали 2 %-ым раствором  $\text{CaCl}_2$  (1000 мл) при температуре 85 °С при постоянном перемешивании в течение трех часов. Данный прием используется для уменьшения содержания альгинатов в полимерной фракции. Использование хлорида кальция превращает содержащийся в биомассе альгинат в нерастворимую кальциевую соль. Осадок кальциевой соли отделяли центрифугированием (центрифуга «Eppendorf 5810R» при 3800 об/мин.) Содержание надосадоч-

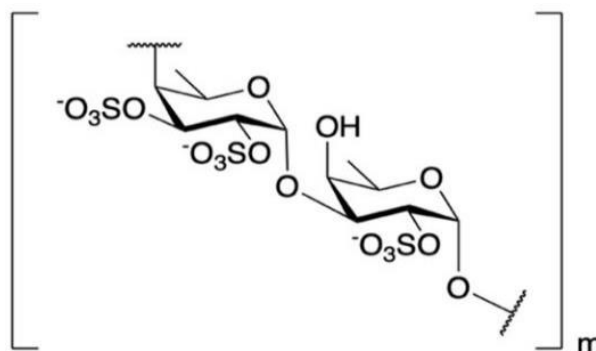


Рис. 1. Фрагмент фукоидана

ной жидкости с фукоиданом составило 470 мл. Для осаждения грубой фракции фукоидана к содержимому надосадочной жидкости приливали рассчитанное количество этанола 805,7 мл; для формирования осадка смесь ставили в холодильник. Для отделения осадка фукоидана проводили повторное центрифугирование. После повторного центрифугирования осадок растворяли в 200 мл 2 %-ого раствора  $\text{CaCl}_2$  для повторной очистки от остатков альгинатов. Остатки примесей удаляли методом диализа. В качестве полупроницаемых мембран применяли диализные мешки с порами 3,5 кДа (Spectra/Por, Канада). Молекулы растворенного низкомолекулярного вещества проходят через мембрану против дистиллированной воды в течение 12 часов при комнатной температуре. Данный этап позволяет очистить коллоидный раствор высокомолекулярных веществ от растворимых в них низкомолекулярных соединений. Нерастворимую часть высокомолекулярного



Рис. 2. Фукоидан

фукоидана отфильтровывали на фильтре Шотта. Отфильтрованный раствор фукоидана подвергали процессу лиофилизации. Данный этап состоит из двух стадий: заморозка жидким азотом (-196 К) и сушка на лиофильной сушилке «ALPHA 1-2 LO» при температуре -76 °С. Получен фукоидан – порошок белого цвета с бежевым оттенком (рис. 2). Получение фукоидана подтверждали методом ИК спектроскопии. Выход составил 5,0 г.

*Обсуждение результатов.* Изучен процесс выделения сульфатированного полисахарида – фукоидана из бурых водорослей, выход которого составил 5,0 г. Разработаны и оптимизированы условия процесса получения фукоидана. Впервые для очистки фукоидана используется диализ для выделения высокомолекулярной водорастворимой фракции. Установлено, что наибольшее влияние на выход фукоидана оказывает кратность экстракций. В результате оптимизации технологического режима выделения фукоидана из микронизированных водорослей установлено, что наибольший выход фукоидана достигается при температуре 85°С, при двукратной экстракции, продолжительностью каждая по 3 часа. Однако необходимо заметить, что очистка фукоидана диализом безусловно повышает качество полученного продукта, но несколько снижает его выход вследствие удаления нежелательных примесей.

Детальный структурный анализ фукоиданов водорослей все еще представляет значительные трудности. По этой причине структурное разнообра-

зие фукоиданов до сих пор полностью не исследовано, а надежных корреляций между их химическим строением и биологическим действием установить не удастся. Вместе с тем анализ литературы показал, что варьирование состава, молекулярной массы, содержания и положения сульфатных групп приводит к изменению целого ряда биологических свойств этих полисахаридов [10].

Очевидно, что для успешных научных исследований и практических приложений в медицине необходимо разработать условия получения стандартизованного препарата.

*Работа выполнена с использованием оборудования лаборатории биотехнологий ОМРБ НИЦ КИ-ПИЯФ.*

### Список литературы

1. Осовская И.И., Приходько А.А. Морские водоросли. Применение в биотехнологии. / учебное пособие: ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2020.-78 с.
2. R.E. Xing, S. Liu, Z.Y. Guo et al., "Relevance of molecular weight of chitosan-N-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride and their antioxidant activities," European Journal of Medicinal Chemistry, vol. 43, no. 2, pp. 336–340, 2008.
3. Zhuang C, Itoh H., Mizuno T. and Ito H. «Antitumor active fucoidan from the brown seaweed, Umitoranoo (Sargassumthunbergii)», Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry. Vol. 59. № 4. Pp. 563–567, 1995. DOI: 10.1271/bbb.59.563
4. Боголицын К.Г., Каплицин П.А., Ульяновский Н.В., Пронина О.А. Комплексное исследование химического состава бурых водорослей Белого моря // Химия растительного сырья, 2012. № 4. С. 153–160.
5. Adhikari, U., Mateu, C.G., Chattopadhyay, K., Pujol, C.A., Damonte, E.B., & Ray, B. (2006). Structure and antiviral activity of sulfated fucans from *Stoechospermum marginatum*. *Phytochemistry*, 67(22), 2474–2482. DOI: 10.1016/j.phytochem.2006.05.024
6. Barreca, M., Spanò, V., Montalbano, A., Cueto, M., Díaz Marrero, A. R., Deniz, I., Bertoni, F. (2020). Marine Anticancer Agents: An Overview with a Particular Focus on Their Chemical Classes. *Marine Drugs*, 18(12), 619. DOI:10.3390/md18120619
7. Вищук О.С. Структура и противоопухолевая активность фукоиданов бурых водорослей морей Дальнего Востока России : диссертация кандидата химических наук: 02.00.10 / Вищук Олеся Сергеевна; [Место защиты: Тихоокеан. ин-т биоорганической химии ДВО РАН].- Владивосток, 2012.- 128 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-2/528
8. Приходько А.А., Осовская И.И. «Экстракция фукоидана из бурых водорослей LAMINARIA JAPONICA». «StudNet». № 6, 2020.
9. Bilan, M.I., Grachev, A.A., Ustuzhanina, N.E., Shashkov, A.S., Nifantiev, N.E., & Usov, A.I. (2002). Structure of a fucoidan from the brown seaweed *Fucus evanescens* C.Ag. *Carbohydrate Research*, 337(8), 719–730. DOI:10.1016/s0008-6215(02)00053-8
10. Cumashi, A., Ushakova, N.A., Preobrazhenskaya, M.E., D’Incecco, A., Piccoli, A., Totani, L., Nifantiev, N. E. (2007). A comparative study of the anti-inflammatory, anticoagulant, antiangiogenic, and antiadhesive activities of nine different fucoidans from brown seaweeds. *Glycobiology*, 17(5), 541–552. DOI:10.1093/glycob/cwm014

**А.П. Возняковский<sup>1</sup>, А.П. Карманов<sup>2</sup>, А.А. Возняковский<sup>3</sup>,  
А.Ю. Неверовская<sup>1</sup>, Л.С. Кочева<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>НИИ синтетического каучука, г. Санкт-Петербург, Россия

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

<sup>3</sup>ФТИ им. А.И. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

## **2D НАНОУГЛЕРОДЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ КАРБОНИЗАЦИЕЙ БИОПОЛИМЕРОВ: СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

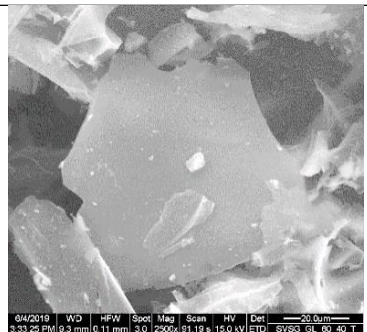
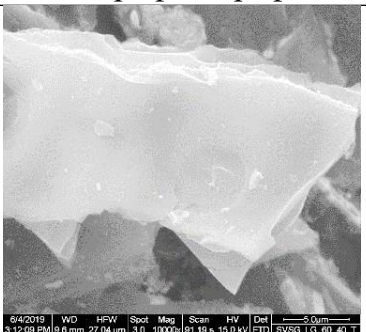
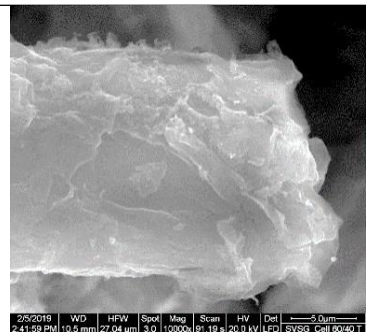
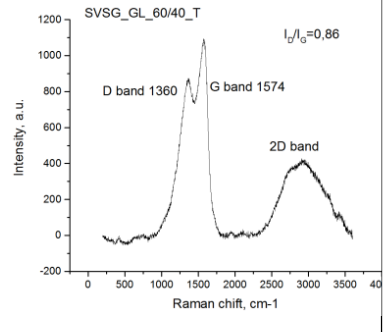
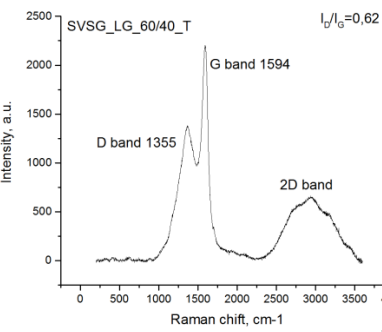
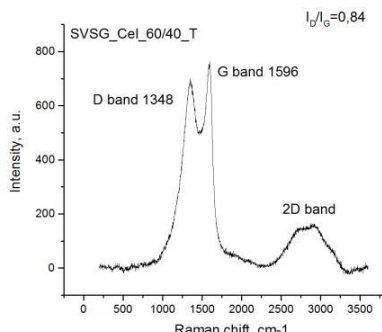
It is shown that the morphometric parameters of small-layer graphenes (FLG) obtained by carbonization of biopolymers under the conditions of the process of self-propagating high-temperature synthesis depend on the nature of the selected initial biopolymer.

Многочисленными исследованиями показано, что графеновые материалы – графеновые нанопластины (graphene nanoplatelets, *GnP*), графеновые нанолиты (graphene nanosheets, *GnS*), оксид графена (graphene oxide, GO), восстановленный оксид графена (reduced graphene oxide, rGO) являются основой достижения прорывных решений в различных областях науки и техники. Однако сложность современных технологий создания графеновых структур не позволяет получить требуемые промышленностью объемы графеновых материалов по приемлемой стоимости. Соответственно, доступные объемы графеновых структур востребованы, в основном, для производства единичных изделий. Таким образом, разработка новых технологий синтеза графеновых материалов или совершенствование уже известных методик является важной и актуальной задачей современного материаловедения. Нами разработана оригинальная методика синтеза больших объемов *GnP*, основанная на карбонизации биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). При выборе методики карбонизации мы отталкивались от того, что химические реакции в условиях процесса СВС протекают по специфическому механизму неизотермических разветвленно-цепных процессов (РЦП), для которых характерно совместное действие двух принципиально разных ускоряющих процесс факторов – лавинного размножения активных промежуточных частиц и саморазогрева. Разветвленно-цепное воспламенение, в отличие от теплового, вызвано лавинным размножением активных промежуточных продуктов – свободных атомов, радикалов и иногда также возбужденных частиц – в их быстрых реакциях с исходными реагентами и между собой. Соответственно, предполагали, что процессы термолитиза нативных сложных органических соединений, какими являются биополимеры, в условиях процесса



СВС будут проходить с формированием неких диссипативных структур углеродных примитивов, которые в дальнейших процессах самоорганизации могут формировать устойчивые 2D углеродные наноструктуры, в том числе в виде графеновых листов. Исходя из модели структуры графеновых листов, мы предположили, что приемлемым источником нативных циклов СВС могут являться природные полисахариды или, в общем случае, природные биополимеры, содержащие циклы в макромолекулах, в частности, – лигнин.

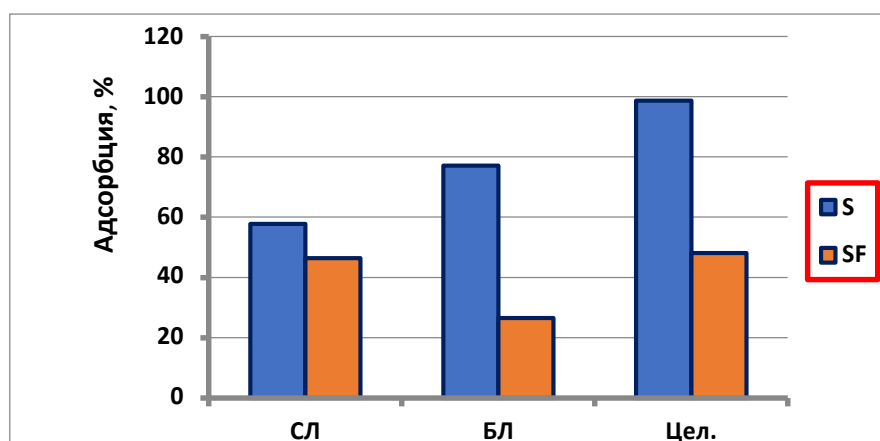
Влияние прекурсора на морфометрические параметры карбонизированного продукта

Прекурсор		
Глюкоза	Лигнин	Целлюлоза
Карбонизированный продукт (2D наноуглерод)		
Микрофотографии		
		
Спектры Рамановского рассеяния		
		
Удельная поверхность		
$S_{уд} = 436 \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{уд} = 525 \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{уд} = 621 \text{ м}^2/\text{г}$

Наши эксперименты по карбонизации ряда соединений (глюкоза, целлюлоза, лигнин) показали, что, действительно, карбонизированный продукт по своим морфометрическим данным может быть соотнесен с малослойным графеном (few layered graphene, *FLG*, в принятой нотации) [1]. Некоторые характеристики карбонизированных продуктов, подтверждающие этот вывод, приведены в таблице. Анализ данных показал, что конкретные морфометрические параметры полученных частиц 2D углеродных наноструктур,

полученных по разработанной методике, определяются молекулярной структурой исходного биополимера – прекурсора.

Так, при том, что все карбонизированные продукты являются, как следует из таблицы, малослойными графенами, их дефектность, планарные размеры, значения удельной поверхности ансамбля их частиц заметно отличаются в зависимости от архитектуры макроцепей прекурсора. Можно предположить, что эти различия отражают степень завершенности явлений динамической самоорганизации, получаемых в процессе карбонизации нативных структур до 2D графеновых структур. Соответственно, можно ожидать и различия в их энергетике и количестве накопленной информации, которые, в свою очередь, определяют характер их взаимодействия с внешней средой [2, 3]. Таким образом, мы впервые обратили внимание на эту особенность графеновых структур, а, в общем случае, и других аллотропных форм нанюглеродов.



Показатели адсорбции радия-226 из водных растворов 2D-нанюглеродами, синтезированными методом СВС из сульфатного лигнина (СЛ), диоксанлигнина березы (БЛ) и целлюлозы (Цел.). S – показатель адсорбции после промывки водой и раствором ацетата аммония; SF – показатель прочной (необратимой) адсорбции после дополнительной обработки раствором HCl

В качестве примера можно привести полученные нами данные по сорбции радионуклидов. На рисунке представлены данные о сорбционной способности материалов *FLG*, синтезированных из природных биополимеров: целлюлозы, технического (сульфатного) и диоксанового лигнина, в отношении долгоживущего радионуклида радия-226. Исследования выполнены с водными растворами радия, содержащими микроколичества этого элемента для моделирования условий, сложившихся на загрязненных территориях бывшего предприятия по производству радия-226. Полученные данные свидетельствуют о том, что все полученные нами *FLG* обладают хорошей способностью сорбировать этот радионуклид. Показатель перво-

начальной адсорбции варьировал в диапазоне 97.1–99.9 %. Дальнейшие исследования показали, что в водной среде Ra-226 практически не вымывался, а показатель десорбции не превышал 0.47 %. Лишь в достаточно жестких условиях (водно-солевая и кислотная обработка) происходили заметные процессы десорбции. Полученные данные свидетельствуют о наличии высокого технического и биомедицинского потенциала *FLG*, синтезированных из природных биополимеров.

*Исследование выполнено в рамках Государственного задания (НИР) НИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева, ФТИ им. А.И. Иоффе РАН, Института биологии (№ 12204060024-5) и Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.*

### Список литературы

1. Voznyakovskii A.P; Vozniakovskii A.A.; Kidalov S.V. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers // *Nanomaterials*, 2022. Vol. 12 (4). Pp. 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>.

2. Алесковский В.Б. Химия и технология твердых веществ. // *Журн. прикл. химии*, 1974. Т. 47. № 10. С. 2145–2157.

3. Алесковский В.Б. Информация как фактор самоорганизации и организации вещества. // *Журн. общ. химии*, 2002. Т. 72. № 4. С. 611–616.

**Н.А. Вяткин<sup>1</sup>, Ю.Г. Хабаров<sup>1</sup>, В.А. Вешняков<sup>1</sup>, И.Н. Зубов<sup>2</sup>, С.Б. Селянина<sup>2</sup>**

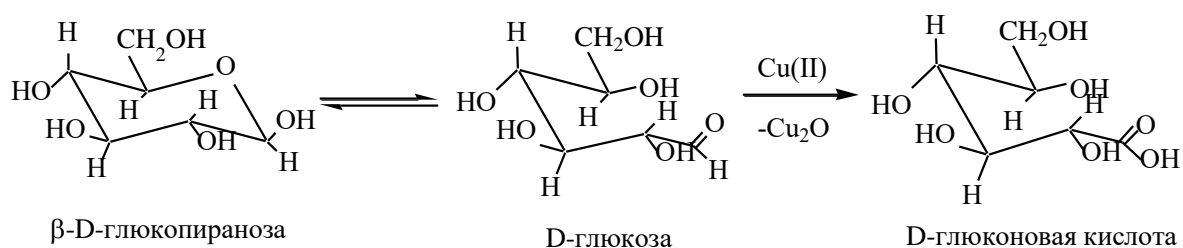
<sup>1</sup>*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова*

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаврова УрО РАН*

### **ПРИМЕНЕНИЕ НИТРОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ГЛЮКОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

The study is devoted to the development of a photometric method for determining glucose, which is a modification of the Somogyi-Nelson method. To determine glucose, a reaction is carried out with copper (II) sulfate in the presence of ethylenedamine and nitrated humic acids. The photometric reaction is carried out in a boiling water bath for 20 min. Absorbance is measured at a wavelength of 323 nm. The developed method makes it possible to simplify the determination of glucose in comparison with the Shomogyi-Nelson method and to determine the concentration of glucose with good accuracy without the use of toxic compounds of arsenic and molybdenum.

Глюкоза является самым распространенным органическим веществом, которое встречается в природе в виде простого сахара, а также она входит в состав сложных сахаров от дисахаридов до полисахаридов [1, 2]. Глюкоза находит применение в различных отраслях от пищевой до химической промышленности. Большое значение глюкозы в различных сферах определяет интерес к разработке методов ее определения, среди которых полярографические [3], хроматографические [4], электрохимические [5], спектральные [6], фотометрические [7], биосенсорные [8] и др. Известным и применяемым методом определения восстанавливающих сахаров, в том числе и глюкозы, является метод Шомоди-Нельсона, который базируется на работах Шомоди [9, 10]. Метод Шомоди-Нельсона основан на окислительно-восстановительной реакции глюкозы и катионов меди (II):



Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой комбинацию полимерных полидисперсных алифатических и ароматических карбоновых кислот, которые нерастворимы в кислой воде, но растворимы в щелочной воде. ГК выпадают в осадок из водной среды, когда рН падает ниже 2. Предполагается, что они представляют собой трехмерные гибкие линейные полимеры, которые находятся в форме случайных клубков с поперечными связями. В среднем около 35 % макромолекул ГК являются ароматическими, а остальные компоненты являются алифатическими [11]. ГК являются полидисперсными и имеют молекулярные массы в диапазоне от 2 до 1500 кДа [12]. ГК взаимодействуют с катионами металлов и органическими соединениями [13]. Продукты такого взаимодействия могут быть как в водорастворимой, так и в нерастворимой в воде форме [14]. Известно, что с ГК могут быть связаны более 60 минеральных элементов. В этой форме они легко усваиваются живыми организмами, поэтому ГК играют важную роль в ионном обмене, комплексообразовании и хелатировании катионов металлов [15]. Нитрогуминовые кислоты предложено использовать при получении сорбентов тяжелых металлов [16].

Функционализация природных полимеров является важным путем целенаправленного изменения свойств и расширения возможностей их практического применения. Среди методов химической функционализации выделяется нитрование, в результате проведения которого в молекуле появляются  $\text{NO}_2$ -группы. Важное преимущество нитрования состоит в том, что

NO<sub>2</sub>-группы повышают полярность макромолекул, поверхностную активность, комплексообразующие свойства. Кроме того, с помощью несложных цепочек превращений NO<sub>2</sub>-группы могут быть превращены или замещены на другие функциональные группы (галогены, амино, алкоксильные, нитрильные и др.) [17].

Цель исследований состояла в упрощении фотометрического метода Шомоди-Нельсона.

При окислении восстанавливающих сахаров с помощью катионов меди (II) происходит выделение осадка оксида меди(I), что осложняет использование фотометрии. Поэтому было предложено использовать нитрованные гуминовые кислоты, которые предотвращают выпадение осадка. Для этого фотометрическую реакцию проводили в одну стадию в присутствии нитрованных гуминовых кислот в качестве полимерного стабилизатора наноразмерных частиц оксида меди(I), а этилендиаминовый комплекс меди (II) – в качестве окислителя. При выполнении фотометрической реакции использовали растворы: нитрогуминовых кислот 8,5 мг/мл, этилендиамина 4,9 мг/мл, сульфат меди (II) 2,3 мг Cu/мл. В предварительных экспериментах были определены расходы реагентов и продолжительность фотометрической реакции. Длина волны (323 нм) была установлена на основе изучения электронных спектров. Рекомендуемая продолжительность проведения фотометрической реакции на кипящей водяной бане 20 мин.

По результатам экспериментов была построена градуировочная зависимость, которая представляет собой полином первого порядка  $A_{323} = 0,3161 C_{гг} + 0,0674$ . Коэффициент парной  $R^2 = 0,99$ . Результаты определения концентрации глюкозы в модельных растворах приведены в таблице.

Таким образом, предложенный метод позволяет упростить определение глюкозы по методу Шомоди-Нельсона, определять концентрацию глюкозы с хорошей точностью и избежать использования значительно более токсичных по сравнению с ионами меди (ПДК = 1,0 мг/л) соединения мышьяка и молибдена (ПДК = 0,05 и 0,25 мг/л соответственно).

#### Результаты определения концентрации глюкозы

Пример	Оптическая плотность при 323 нм	Концентрация глюкозы, мг/мл		Относительная погрешность, %
		заданная	определенная	
1	0,723	2,00	2,07	3,5
2	0,897	2,50	2,62	4,8
3	1,142	3,50	3,40	2,9

## Список литературы

1. Stick, R., Williams, S.J. Carbohydrates: The Essential Molecules of Life. – 2nd Edition. – Amsterdam [etc.]: Elsevier Science, 2009. – 496 p.
2. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижев О.С., Шибяев В.Н. Химия углеводов. – М: Химия, 1967. – 626 с.
3. Fischl J., Federman D., Talmor N. Preparation of a Modified Glucose Oxidase Reagent for the Polarographic Determination of Glucose with the Beckman Glucose Analyzer // *Clinical Chemistry*. – 1975. – Vol. 21, N 6. – P. 760-761. DOI: 10.1093/clinchem/21.6.760
4. Murillo M.M.S., Granados-Chinchilla F. Total starch in animal feeds and silages based on the chromatographic determination of glucose // *MethodsX*. – 2018. – Vol. 5. – P. 83-89. DOI: 10.1016/j.mex.2018.01.009.
5. Gvozdrenović M.M., Jugović B.Z., Bezbradica D.I., Antov M.G., Knežević-Jugović Z.D., Grgur B.N. Electrochemical determination of glucose using polyaniline electrode modified by glucose oxidase // *Food Chem.* – 2011. – Vol. 124, N 1. – P. 396-400. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.06.046.
6. Cao R., Komura F., Nonaka A., Kato T., Fukumashi J., Matsui, T. (2014) Quantitative analysis of D-(+)-glucose in fruit juices using diffusion ordered-1H nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Analytical Sciences*. – 2014. – Vol. 30. – P. 383-388. DOI: 10.2116/analsci.30.383.
7. Хабаров Ю.Г., Камакина Н.Д., Гусаков Л.В. Метод фотометрического определения глюкозы и сахарозы // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* – 2004. – 47, № 2. – С. 20-22.
8. Wu B., Zhang G., Shuang S., Choi M.M.F. Biosensors for determination of glucose with glucose oxidase immobilized on an eggshell membrane // *Talanta*. – 2004. – Vol. 64, N 2. – P. 546-553. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.03.050
9. Somogyi M. Sugar determination // *J. Biol. Chem.* – 1926. – Vol. 70. – P. 599-612.
10. Somogyi M.A reagent for the copper-iodometric determination of very small amounts of sugar // *J. Biol. Chem.* – 1937. – Vol. 117, N 2. – P. 771-776.
11. Pettit R.E. Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: their importance in soil fertility and plant health // *CTI Research*. – 2004. – Vol. 10. – P. 1-7.
12. Piccolo A., Conte P. Molecular size of humic substances. Supramolecular associations versus macromolecular polymers // *Adv. Environ. Res.* – 2000. – Vol. 3, N 4. – P. 508-521.
13. Moradkhani P., Oustan S., Reyhanitabar A., Alidokht L. Efficiency of humic acid from various organic sources for reducing hexavalent chromium in aqueous solutions // *Pollution*. – 2021. – Vol. 7, N 2. – P. 321-331. DOI: 10.22059/POLL.2021.308924.880.
14. Kögel-Knabner I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter // *Soil Biol. Biochem.* – 2002. – Vol. 34, N 2. – P. 139-162. DOI: 10.1016/S0038-0717(01)00158-4.
15. Pandey A.K., Pandey S.D., Misra V. Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification // *Ecotoxicology and environmental safety*. – 2000. – Vol. 47, N 2. – P. 195-200. DOI: 10.1006/eesa.2000.1947.
16. Pat. 4013585 US. Int. Cl. C02B 1/14. Nitrohumic acid-containing adsorbents and process for producing same / Terajima Kazuki, Tomita Shigeru. – Publ. 07.18.1974.
17. Ono N. The nitro group in organic synthesis. – N.Y.: A John Wiley & Sons, Inc., Publication. – 2001. – 372 p.

**О.А. Голубина, М.В. Зыкова, К.А. Братишко**

*ФГБОУ ВО Сибирский государственный медицинский университет,  
г. Томск, Россия*

## **АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НИЗИННЫХ ТОРФОВ**

In this work, studies of the antioxidant activity of humic acids were carried out. Acids are isolated from peat selected from a eutrophic bog. Studies have shown that humic acids isolated from grass and shift peat have a higher antiradical activity. The antiradical activity of HAs in woody peat is 2-4 times lower than that of herbal species.

The work was supported by the State Assignment of the Ministry of Health of the Russian Federation (No. 056-00071-22-02).

Торфа сибирских болот представляют собой многофункциональное растительное сырье. На сегодняшний день из торфов получают широкий спектр продукции. В настоящее время появился новый тренд применения торфяного сырья – выделение биологически активных веществ (БАВ) различными экстрагентами и изготовление биологически активных добавок на их основе [1].

Самыми знаковыми и перспективными биологически активными веществами торфов являются гуминовые кислоты (ГК), являющиеся по своей природе биополимерами. Фракция ГК характеризуется наибольшим выходом и широким спектром биологической активности: кардиопротекторной, иммуностропной, антиоксидантной и т.д. [2].

Объектом исследования послужили образцы низинных древесных, древесно-травяных и травяных торфов эвтрофного болота (зольность 9-15 %, степень разложения 40-50 %). Из образцов торфа было выделены образцы ГК 0,1 моль/л раствором натрий гидроксида, рН раствора 13 [3]. Для исследования антиоксидантной активности ГК использовали нетрадиционный для гуминовых соединений АВТС-тест.

Взаимодействие ГК со стабильным свободным катион-радикалом АВТС (диааммониевая соль 2,2'-азино-ди-(3-этилбензтиазолинсульфоновой кислоты) оценивали по снижению его содержания в реакционной среде в присутствии различных концентраций ГК. Катион-радикал АВТС•+ формировали в растворе действием калий пероксодисульфата [3]. Навески АВТС массой (11±0.1) мг и калий пероксодисульфата массой (20±0.1) мг растворяли в 0.9 мл и 1 мл воды очищенной, соответственно. Для получения стокового раствора 900 мкл раствора АВТС смешивали со 100 мкл раствора калий пероксодисульфата. Для приготовления рабочего раствора стоковый раствор катион-радикала АВТС•+ разводили в 0.1 М фосфатном буфере

(рН 7.4) до достижения оптической плотности  $0.70 \pm 0.02$  при 734 нм и длине оптического пути 1 см. Контрольная проба общим объемом 0.5 мл содержала 50 мкл воды очищенной и 450 мкл раствора катион-радикала АВТС•+. В опытные пробы к рабочему раствору катион-радикала АВТС•+ добавляли 50 мкл растворов исследуемых образцов ГК для получения конечных концентраций 12.5; 25; 37.5; 50 мкг/мл. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ 2000 при длине волны 734 нм против раствора сравнения, содержащего 50 мкл раствора ГК в соответствующих концентрациях и 450 мкл воды очищенной. Антиоксидантную активность оценивали по показателю  $IC_{50}$  – концентрации ГК, при которой концентрация катион-радикала АВТС•+ в данной модельной системе снижалась в 2 раза (см. таблицу). В качестве положительного контроля использовали водорастворимый аналог токоферола – препарат «Тролокс» (Acros Organics, Slovakia) [4].

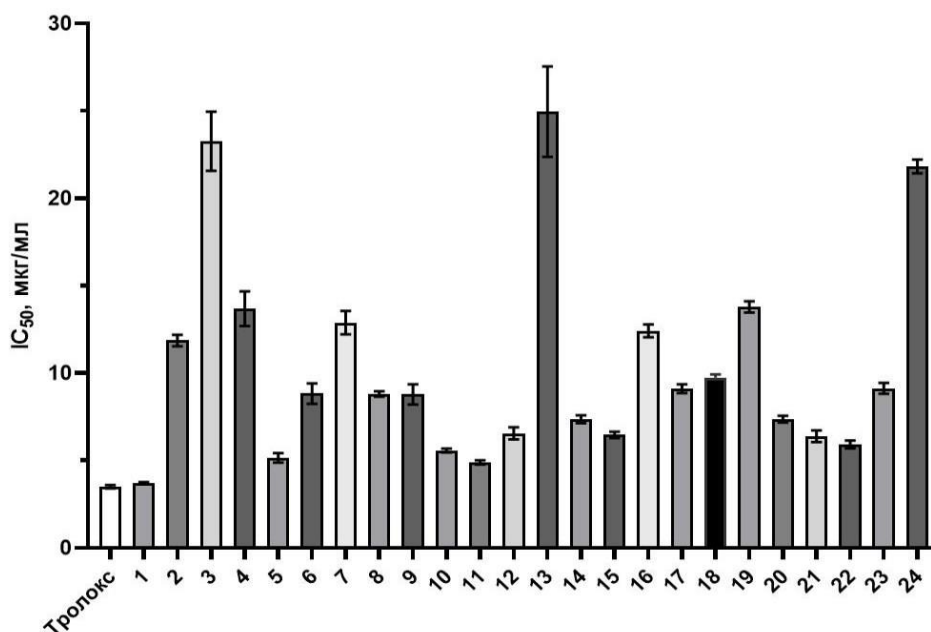
Способность образцов ГК торфа снижать концентрацию стабильного катион-радикала АВТС•+ в модельной системе, выраженная показателем  $IC_{50}$

Пункт, глубина, см		$IC_{50}$ , мкг/мл	Пункт, глубина, см		$IC_{50}$ , мкг/мл
Пункт 1			Пункт 2		
1	0-25	24,96±2,59	13	0-25	3,70±0,06
2	25-50	7,36±0,23	14	25-50	11,87±0,33
3	50-75	6,47±0,18	15	50-75	23,27±1,69
4	75-100	12,42±0,37	16	75-100	13,69±0,99
5	100-125	9,11±0,25	17	100-125	5,16±0,27
6	125-150	9,75±0,18	18	125-150	8,83±0,59
7	150-175	13,79±0,32	19	150-175	12,89±0,67
8	175-200	7,37±0,19	20	175-200	8,81±0,16
9	200-225	6,39±0,33	21	200-225	8,78±0,58
10	225-250	5,92±0,23	22	225-250	5,57±0,11
11	250-275	9,13±0,31	23	250-275	4,89±0,12
12	275-300	21,83±0,39	24	275-300	6,56±0,35

Механизм реакции антиоксидантов с катион-радикалом АВТС•+ заключается в отдаче атома водорода и переносе электрона, что приводит к обесцвечиванию раствора в модельной системе [4]. Полученные результаты представлены на рисунке в виде показателя  $IC_{50}$  и свидетельствуют о том, что образцы ГК в модельной системе в конечных концентрациях 12,5, 25, 37,5 и 50 мкг/мл в разной степени ингибировали катионрадикал АВТС•+.

Показано, что все исследуемые образцы ГК проявили антиоксидантную активность.





Антиоксидантная активность образцов гуминовых кислот, выраженная концентрацией стабильного катион-радикала ABTS<sup>•+</sup> в модельной системе, выраженная показателем IC<sub>50</sub>

Можно отметить, что более высокая способность ингибировать катион-радикал ABTS<sup>•+</sup> отмечена для ГК, выделенных из травяных торфов, в пределах одного вида. Кроме этого, отмечена прямая зависимость ( $r = 0,7$ ) между интенсивностью поглощения полос 3400 нм и 2920 нм инфракрасных спектров и антиоксидантной активностью исследуемых образцов. Поэтому можно предположить, что антирадикальная активность гуминовых кислот напрямую зависит от количества фенольных и спиртовых групп в их структуре.

Ранее уже было показано [2], что функциональные группировки в структуре ГК типа фенольных и хиноидных фрагментов способны выступать донорами протонов [5], а также ловушками свободных радикалов за счет их высокого парамагнетизма, катализаторами диспропорционирования супероксид-анион-радикала ( $O_2^{\bullet-}$ ), гидроксильного радикала.

Таким образом, экспериментально установлено, что все исследуемые образцы ГК обладают выраженной способностью снижать концентрацию катион-радикала ABTS<sup>•+</sup> в модельной системе, о чем свидетельствует снижение оптической плотности раствора. Образцы ГК, выделенные из торфов данного месторождения, являются перспективными субстанциями для разработки на их основе биологически активных добавок с неспецифической активностью.

#### Список литературы

1. Логвинова Л.А., Зыкова М.В., Кривошеков С.В., Дрыгунова Л.А., Передерина И.А., Голубина О.А., Перминова И.В., Константинов А.И., Белоусов М.В. Сравни-

тельное фармакогностическое исследование низинных древесно-травяных видов торфа различного происхождения для обоснования их использования в качестве перспективных источников биологически активных гуминовых кислот //Химия растительного сырья. 2022. № 1. С. 277-288.

2. Братишко К.А., Зыкова М.В., Иванов В.В., Буйко Е.Е., Дрыгунова Л.А., Перминова И.В., Белоусов М.В. Гуминовые кислоты – перспективные биологически активные вещества с антиоксидантной активностью для разработки протекторных средств // Химия растительного сырья 2021 №1 С. 287 – 298.

3. Голубина О.А. Химическая характеристика углеводородного сырья месторождения «Таган» // Вестник Воронежского государственного ун-та. Серия: Химия, биология, фармация, 2015. – № 3. – С.11–18.

4. Bentayeb K., Rubio C., Nerín C. Study of the antioxidant mechanisms of Trolox and eugenol with 2,2'-azobis(2-amidinepropane) dihydrochloride using ultra-high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry // Analyst. 2012. Vol. 137. N2. Pp. 459–470.

5. Zyкова M.V., Schepetkin I.A., Belousov M.V., Krivoshechekov S.V., Logvinova L.A., Bratishko K.A., Yusubov M.S., Romanenko S.V., Quinn M.T. Physicochemical characterization and antioxidant activity of humic acids isolated from peat of various origins // Molecules. 2018. Vol. 23. N4. Pp. 753–768.

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

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

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

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОВМЕСТИМОСТИ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ФУКОИДАНА В РАСТВОРАХ**

The features of mixing a linear polyelectrolyte sodium alginate and a branched fucoidan in a common solvent were studied by capillary viscometry. It was shown that as a result of the interaction of polysaccharides, a water-soluble interpolymer complex was formed due to a cooperative system of hydrogen bonds between the ionic and OH- group of sodium alginate and fucoidan and hydrophobic interactions. With the increase of fucoidan content in mixture, the polysaccharide-polysaccharide interaction was increased, which was accompanied by a decrease in viscosity. Increasing the reaction temperature of the mixture transforms to the destruction of hydrogen bonds and the enhancement of hydrophobic interactions.

Разнообразие морских водорослей позволяет выделять из них полисахариды (ПС) со специфическими физико-химическими и биологическими

свойствами и структурой, не характерными для ПС наземных растений: альгиновые кислоты, фукоиданы, водорослевая целлюлоза, ламинараны. При этом, большая часть извлекаемых из бурых водорослей компонентов приходится на растворимые полианионные ПС: альгиновые кислоты и фукоидан, которые благодаря высокой структурообразующей способности нашли широкое применение в медицине, биотехнологиях и пищевой промышленности [1].

Альгинат (АЛ) – линейный ПС, образованный двумя чередующимися мономерными остатками  $\beta$ -D-маннуроновой и  $\alpha$ -L-гулууроновой кислот, соединенных 1→4 гликозидными связями [2]. Фукоидан (ФК) – сульфатированный ПС, построенный в основном из остатков L-фукозы, соединенных между собой главным образом 1→3 и 1→4 гликозидными связями. Макромолекулы ФК характеризуются наличием линейных и разветвлённых участков, присутствием сайтов ацетилирования и минорных компонентов (галактозы, глюкозы, маннозы, ксилозы, рамнозы, уроновых кислот) в различных соотношениях.

Одним из способов улучшения функциональности материалов и повышения спектра их биологического действия является создание композиций на основе смесей ПС. Важную роль при этом играет изучение взаимодействий биополимеров, поскольку эти взаимодействия лежат в основе процессов фазового расслоения и гелеобразования, т.е. двух базовых процессов в формировании микроструктуры биополимер-содержащих систем, в итоге определяющих макротекстуру и механическую стабильность материалов на их основе.

В литературе крайне мало работ, посвященных термодинамике взаимодействия смесей ПС в одном растворителе. Таким образом, цель настоящей работы состояла в термодинамическом анализе роли межмолекулярных взаимодействий в процессах формирования структуры и свойств в объёме и на границе раздела фаз в системе АЛ-ФК

Известно, что характеристикой структурообразования растворов биополимеров может служить их вязкость, поэтому в настоящей работе проведено изучение вязкостных свойств как смесей АЛ и ФК, так и каждого из компонентов смеси.

В работе использовали АЛ и ФК, выделенные из бурых водорослей, производства «Sigma Aldrich» (США). Смеси ПС получали смешением 0,25 % водных растворов полисахаридов при различных массовых соотношениях (Z). Динамическую вязкость растворов ПС и их смесей определяли по времени их истечения относительно растворителя по стандартной методике.

Как показано на рис. 1, зависимость  $\eta = f(C)$  для растворов АЛ имеет три прямолинейных участка: в диапазоне концентраций 0,00015-0,063 % –

участок I и 0,063-0,25 % – участок II. На участке I среднее расстояние между макромолекулами АЛ велико настолько, что они практически не взаимодействуют друг с другом (область полиэлектролитного эффекта). Участок II соответствует свободнодисперсному состоянию системы, так как частицы дисперсной фазы структурно не закреплены и могут перемещаться свободно.

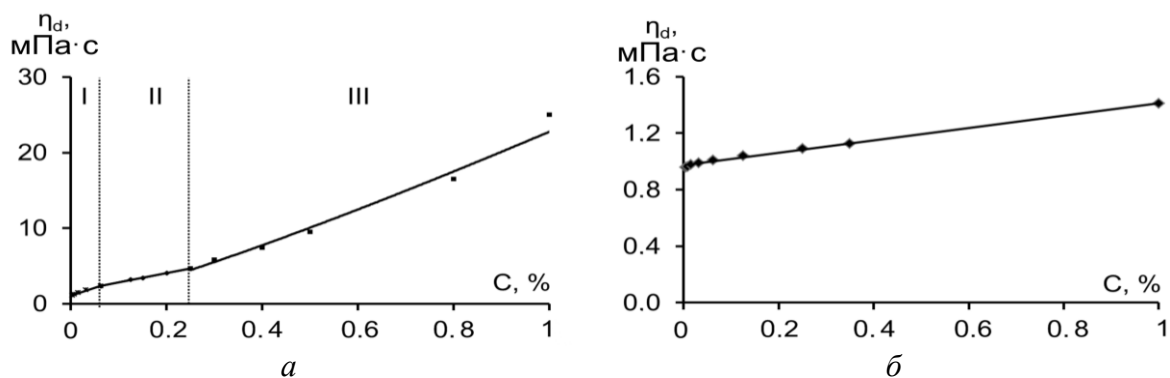


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от концентрации водных растворов ПЭ: а – АЛ, б – ФК

Таким образом, разбавленные растворы АЛ являются ньютоновскими жидкостями. При более высоких концентрациях АЛ – 0,3-1,0 % (область III) наблюдается возрастание динамической вязкости, обусловленное проявлением межмолекулярных взаимодействий АЛ с молекулами растворителя, а также взаимодействием макромолекул между собой (водородные связи, дисперсионные взаимодействия). Таким образом, гидродинамическое поведение АЛ подчиняется классическим реологическим закономерностям растворов ПЭ.

С точки зрения стерических особенностей, все линейные молекулы требуют для вращения больше пространства, чем разветвленные, поэтому имеют большую вязкость. Известно, что ФК в воде принимает сфероподобную конформацию, что обуславливает низкие значения его динамической вязкости и слабые гелеобразующие свойства. Также для ФК большое значение имеет наличие сульфогрупп, диссоциирующих в водных растворах. На рис. 1б показано, что характер зависимости динамической вязкости растворов ФК от концентрации линейный с небольшим положительным наклоном. В диапазоне концентраций  $\leq 1$  % растворы ФК представляют собой свободнодисперсную систему. В работе [46] отмечено, что линейный характер зависимости динамической вязкости ФК сохраняется вплоть до концентрации 5 %, при этом его гелеобразование начинается при концентрации выше 25 %. Различная форма кривых  $\eta = f(C)$  (рис. 1а и б) обусловлена, прежде всего, различной конфигурацией макромолекул: линейной для АЛ и разветвленной для ФК.

О совместимости АЛ и ФК в общем растворителе можно судить по степени отклонения экспериментальной зависимости  $\eta = f(C)$  от теоретически рассчитанной, т.к. вязкость смеси является аддитивной величиной. Результаты представлены на рис. 2. При  $Z < 0,3$  вязкость смеси приближается к вязкости, ожидаемой по правилу аддитивности, что указывает на отсутствие сильных взаимодействий между ПС. При  $Z > 0,3$ , наблюдается положительное отклонение от аддитивности на большем участке экспериментальной зависимости, свидетельствующее о химическом сродстве АЛ и ФК в общем растворителе (рис. 2а). С увеличением  $Z$  вязкость системы снижается, что обусловлено формированием интерполимерного комплекса (ИПК), стабилизированного кооперативной системой водородных связей между ионогенными и ОН- группами АЛ натрия и ФК. В системе АЛ–ФК также возможно образование гидрофобных связей.

Как показано на рис. 2б, с увеличением температуры вязкость смеси АЛ–ФК снижается, при этом область экспериментальной зависимости  $\eta = f(Z)$  с положительным отклонением от аддитивной зависимости сужается, а с отрицательным расширяется, что свидетельствует о частичном разрушении системы водородных связей ИПК АЛ–ФК и усилении гидрофобных взаимодействий.

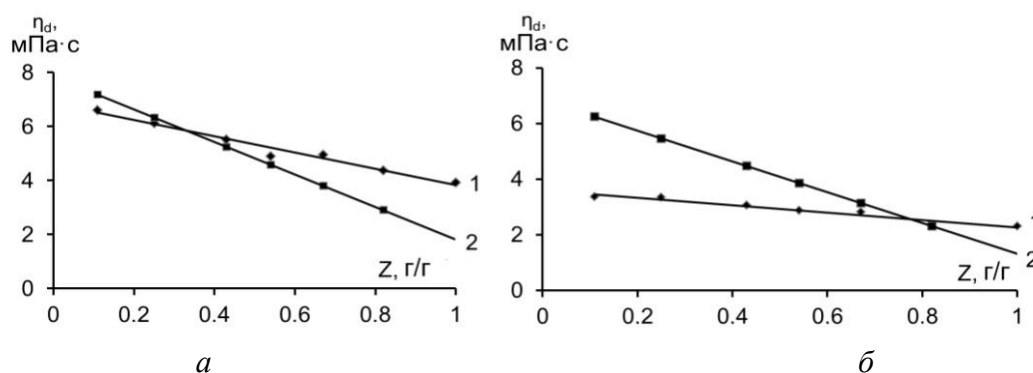


Рис. 2. Зависимость вязкости бинарной смеси АЛ–ФК от массового соотношения компонентов в смеси (1 – экспериментальная, 2 – аддитивная расчетная зависимости) при различной температуре, °С: а – 25, б – 40

Таким образом, анализ смешения линейного АЛ и разветвленного ФК в общем растворителе показывает, что благодаря термодинамической совместимости ПС, получаемая смесь однофазна и представляет собой водорастворимый интерполимерный комплекс, сформированный кооперативной системой водородных связей между ионогенными и ОН- группами АЛ и ФК, а также гидрофобными взаимодействиями. Полученные результаты могут лечь в основу теоретического обоснования процесса получения волокнистых и пленочных материалов на основе водорослевых полисахаридов.

*Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН 2022-2024 г. № 122011700252-1 с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА УрО 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. Is. 8. P. 1580-1585.

**Н.А. Горшкова<sup>1</sup>, И.А. Паламарчук<sup>1</sup>, О.С. Бровко<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1</sup>**

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

### **ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – ХИТОЗАН**

The structural and mechanical properties of gels based on the polymer complex sodium alginate-chitosan based were studied by the method of rotational viscometry, which make it possible to form a material with the most durable structure. Cryogels with a developed mesoporous structure and a specific surface area of up to 30 m<sup>2</sup>/g were obtained by freeze-drying of pre-frozen gels. The polyelectrolyte nature of the resulting material, shape stability, developed porous structure, open pore shape, significant water absorption (up to 15 g) makes the resulting cryogel attractive for the purposes of sorption-application therapy.

Создание новых полимерных носителей для адресной доставки и пролонгированного высвобождения лекарственных средств на сегодняшний день одна из наиболее быстро развивающихся отраслей фармацевтической промышленности. В этом направлении большой потенциал имеют материалы на основе органических криогелей, структурные свойства которых наряду с высокой физиологической совместимостью позволяют использовать их в качестве современных, эффективных и безопасных систем доставки лекарственных препаратов, а также материалов для достижения тромборезистентности, остановки капиллярных кровотечений и тканевой инженерии. При этом, варьируя условия синтеза криогелей можно направленно регулировать структурные характеристики материалов и кинетику высвобождения из них лекарственных веществ. Наиболее перспективными

органическими полимерами для получения криогелей являются морские полисахариды альгинат натрия (АЛNa) и хитозан (ХТ), что связано с их гелеобразующими свойствами, высокой влагоудерживающей способностью, отсутствием токсичности, биodeградируемостью.

Известно, что комплексообразование АЛNa с ХТ происходит по механизму электростатического взаимодействия между противоположно заряженными функциональными группами полиэлектролитов, причем свойства образующихся полиэлектролитных комплексов (ПЭК) зависят от зарядовой композиции смеси. В области составов, близких к стехиометрии, ПЭК представляет собой трехмерные макромолекулярные сетки, узлами которой являются ионные связи между звеньями компонентов [1,2]. Состояние этих узлов и определяет основные структурно-механические свойства гидрогеля АЛNa-ХТ, которые, в свою очередь, обуславливают возможность практического использования полученных систем для тех или иных целей.

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в изучении структурно-механических свойств гидрогелей АЛNa-ХТ и получении криогелей биомедицинского назначения на их основе.

Одним из наиболее важных факторов при формировании гидрогелей на основе ИПЭК АЛNa-ХТ является концентрация полимеров, которая оказывает влияние как на вязкость исходных растворов ПЭ и скорость их гелеобразования, так и на физико-механические свойства гидрогелей на их основе. Для оценки прочности структуры образовавшихся гелей, полученных при смешении растворов АЛNa и ХТ с различной концентрацией и определения типа течения по результатам реологических испытаний были построены зависимости вязкости ( $\eta$ , Па·с) от скорости сдвига ( $\dot{\gamma}$ , с<sup>-1</sup>) в логарифмических координатах (рис. 1).

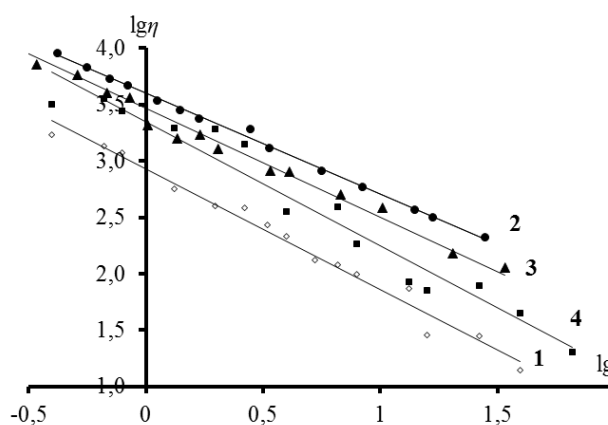


Рис. 1. Билогарифмическая зависимость вязкости от скорости сдвига гидрогелей с концентрацией АЛNa и ХТ, %: 1 – 0,20; 2 – 0,25; 3 – 0,30; 4 – 0,35

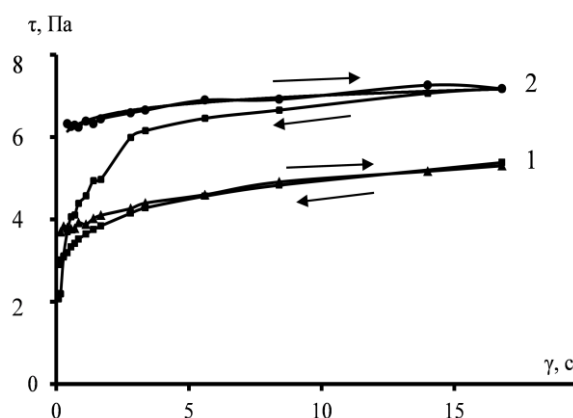


Рис. 2. Кривые течения гидрогелей при концентрации АЛNa и ХТ 0,25 %: 1 – с введением CaCO<sub>3</sub>; 2 – без введения CaCO<sub>3</sub>

Зависимость вязкости гидрогелей от скорости сдвига в диапазоне концентраций ПЭ 0,2 до 0,35 % носит экстремальный характер с максимумом при концентрации 0,25 %, что свидетельствует о формировании прочной пространственной структуры при этой концентрации. Падение вязкости при концентрации исходных ПЭ до и после достижения максимума связано с разрушением структурной сетки ПЭК. Следовательно, при разработке технологии получения криогелей с максимально развитой пористой структурой на основе ПЭК АЛ-ХТ предпочтительно использовать ПЭ с концентрацией 0,25 %.

Для дополнительного повышения прочности гидрогелей на стадии формирования ПЭК можно также вводить различные сшивающие агенты, в частности, карбонат кальция, который позволит не только улучшить прочность каркаса гидрогеля, но также придать гемостатические свойства материалу. Введение микрочастиц карбоната кальция в систему АЛNa-ХТ приводит к мгновенному формированию геля и значительному росту вязкости системы в результате формирования более жесткой структуры геля. На рисунке 2 приведена зависимость напряжения ( $\tau$ , Па·с) от скорости сдвига ( $\dot{\gamma}$ , с<sup>-1</sup>) для гидрогелей с введением и без введения карбоната кальция. Показано, что система АЛNa-ХТ с добавлением микрочастиц CaCO<sub>3</sub> более структурирована (площадь петли гистерезиса значительно шире), поскольку структура гидрогеля формируется не только в результате полиэлектролитного взаимодействия АЛNa и ХТ, но и за счет дополнительных водородных связей с карбонатом натрия и дисперсионных взаимодействий, что приводит к формированию более жесткой структуры и значительному росту вязкости. Под действием сдвигового усилия пространственная сетка связей, образующая гель, разрушается и при обратном ходе измерений не восстанавливается до первоначального состояния.

Полученные таким образом гидрогели АЛNa-ХТ с карбонатом кальция далее замораживали при – 18 °С и сушили в камере сублимационной сушки. Параметры пористой структуры полученных материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Площадь удельной поверхности криогеля составила 30 м<sup>2</sup>/г, а общий объем пор 0,05 см<sup>3</sup>/г, при этом в структуре материала преобладают мезоропоры со средним размером 8 нм.

Полиэлектролитная природа синтезированных материалов наряду с развитой пористой структурой определяет способность криогелей к значительному влагопоглощению. Установлено, что 1 г полученного криогеля способен удерживать до 15 г воды при сохранении формы, что особенно важно при создании материалов биомедицинского назначения. Кроме того, развитая система пор в структуре полученных материалов позволяет использовать их в качестве носителей лекарственных препаратов. На примере лекарственного вещества (левомицетин (ЛЦ)) была показана возмож-



ность использования полученных материалов в качестве основы для создания раневых повязок. ЛЦ (хлорамфеникол) – антибиотик, часто используемый в ветеринарной практике благодаря своим превосходным антибактериальным и фармакокинетическим свойствам. ЛЦ обладает бактериостатическим действием в отношении многих видов грамположительных и грамотрицательных бактерий.

Импregnацию ЛЦ криогелем проводили в статических условиях путем добавления к навеске сорбента водного раствора антибиотика с последующим выдерживанием суспензии в течение 5 ч при 20 °С. По окончании сорбции раствор ЛЦ отделяли от сорбента фильтрованием с последующей промывкой. Количество высвободившегося ЛЦ из матрицы криогеля определяли фотоколориметрическим методом. Результаты представлены на рис. 3. Показано, что в течение семи часов происходит постепенное высвобождение ЛЦ (до 70 %), что открывает перспективы для использования полученных материалов для создания раневых повязок с пролонгированным высвобождением лекарственных веществ.

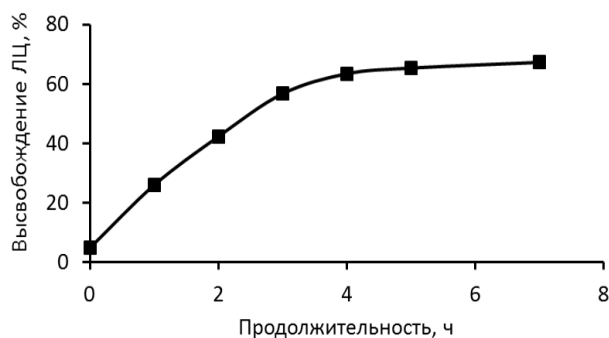


Рис. 3. Кривая высвобождения ЛЦ из криогеля

Результаты представлены на рис. 3. Показано, что в течение семи часов происходит постепенное высвобождение ЛЦ (до 70 %), что открывает перспективы для использования полученных материалов для создания раневых повязок с пролонгированным высвобождением лекарственных веществ.

Таким образом, изучены особенности формирования структуры органических криогелей на основе ИПЭК АЛNa–ХТ. Установлено, что при стехиометрическом соотношении АЛNa и ХТ с концентрацией 0,25 % формируется прочный каркас гидрогеля, при этом дополнительно повысить прочность материала можно путем введения в систему микрочастиц карбоната кальция. Синтезированные криогели характеризуются развитой мезопористой структурой, благодаря чему могут быть использованы в качестве раневых покрытий и носителей лекарственных веществ.

*Исследования проведены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-10021).*

#### 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.

**И.А. Гришанович, А.В. Фалёва**

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

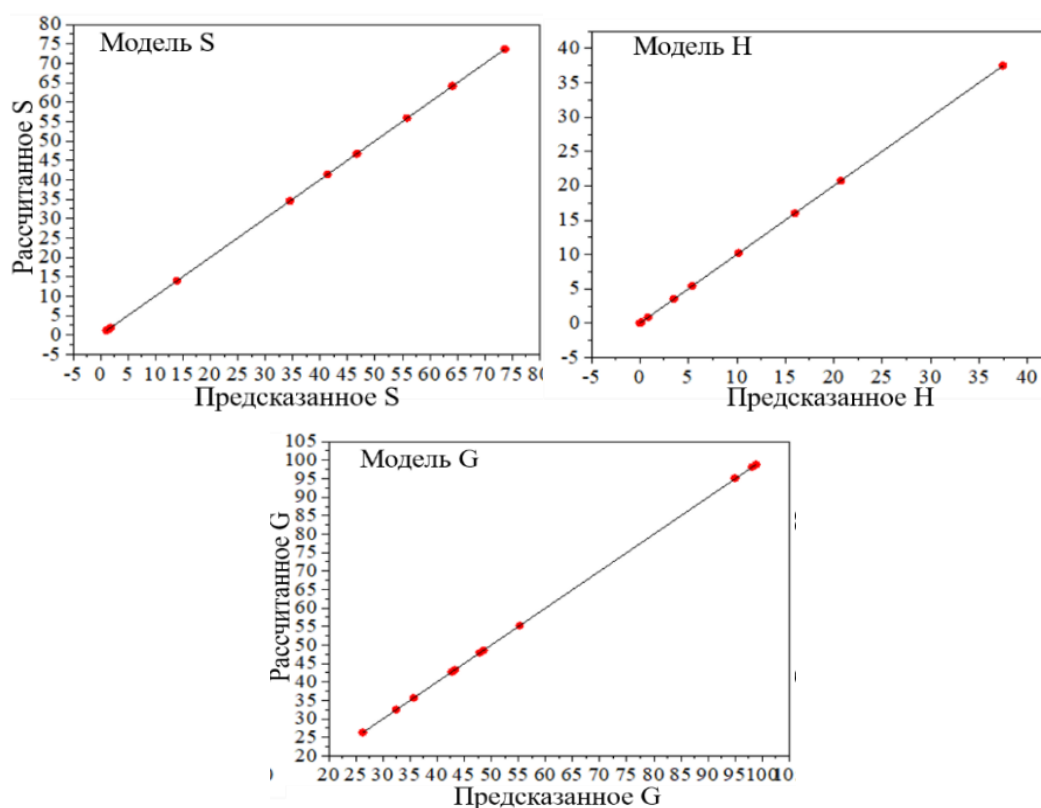
**ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ PLS ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ  
СОДЕРЖАНИЯ ФЕНИЛПРОПАНОВЫХ ЕДИНИЦ  
В ПРЕПАРАТАХ ЛИГНИНА ПО ДАННЫМ 2D HSQC ЯМР**

This paper shows how two-dimensional heteronuclear single quantum coherence (HSQC) data in combination with partial least squares (PLS) analysis can be used to obtain quantitative data on the content of phenylpropane units (PPE) in lignin. The calibration set includes 11 lignins isolated from various types of wood, the variation of three types of PPE in which is observed from 0 to 100 %. The obtained PLS models showed excellent determination coefficients. There were also obtained loading plots that are easy to interpret to determine the effect of a particular cross peak on the formation of PLS models. Further PLS analysis of the test set of 29 samples showed that the resulting model can predict the structural characteristics of lignins with good accuracy. The results show the potential usefulness of this approach for optimizing the complex process of determining the features of the lignin structure.

На сегодняшний день разработано и используется множество различных методов качественного и количественного анализа для изучения природных и технических лигнинов. Одним из наиболее информативных является метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Но методология изучения структуры лигнина по данным спектров ЯМР до сих пор не полностью разработана. Применение хемометрических методов анализа позволяет извлечь больше данных из спектров ЯМР. В частности, анализ методом частичных наименьших квадратов (PLS) наряду с анализом методом главных компонент (РСА) является наиболее распространённым хемометрическим подходом для изучения спектров сложных по составу объектов. Он используется для построения прогностических моделей. Ранее такой подход уже применялся для изучения лигнинов по данным ИК-спектроскопии. Однако в отличие от ИК-спектров 2D HSQC ЯМР-спектры содержат значительно больше структурной информации.

Таким образом цель данной работы – провести расчет содержания мономерных звеньев лигнина по данным 2D HSQC ЯМР в сочетании с PLS анализом.

В качестве исследуемых объектов было выбрано 38 диоксанлигнинов, выделенных из различных хвойных и лиственных пород древесины, стеблей травянистых растений и скорлупы орехов. Полученные результаты показывают хорошие прогностические модели (см. рисунок), пригодные для прогнозирования относительного содержания ФПЕ в лигнинах.



PLS модели прогнозирования относительного содержания фенилпропановых единиц

Сравнение измеренных и предсказанных (на основе моделей PLS) данных по содержанию ФПЕ в некоторых образцах лигнина.

Препарат ДЛ	Расчётное кол-во, %			Предсказанное кол-во, %		
	<i>S</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>S</i>	<i>G</i>	<i>H</i>
Черёмуха	66.0	33.8	0.2	59.4	41.5	0.0
Рыжик	50.2	46.9	3.0	45.7	53.3	<b>0.9</b>
Можжевельник	2.7	94.0	3.3	2.8	94.1	3.1
Берёза карельская	68.1	31.6	0.3	67.9	31.3	<b>0.7</b>
Лиственница	2.8	93.3	3.9	2.6	93.9	3.6
Лебеда	63.0	36.2	0.8	62.8	36.4	0.7
Рябина	81.3	18.7	0.0	80.0	20.8	0.0
Грецкий орех	52.0	47.3	0.8	<b>42.2</b>	<b>57.1</b>	0.7
Пырей	29.8	56.7	13.5	31.8	54.2	14.1

\*Жирным шрифтом выделены предсказания с наибольшей ошибкой.

Можно заметить, что предсказание содержания ФПЕ *H*-типа наиболее подвержено ошибкам, это может быть вызвано тем, что, *H*-единицы представлены в виде трёх структур, дающих различные кросс-пики, среди которых также *n*-кумаровая кислота и *n*-гидроксибензоаты. Кроме того,

данным спектров нагрузок установлено, что сигналы от других коричневых кислот могут завышать результаты. В свою очередь, завышение результатов содержания ФПЕ S типа могут вызвать кросс-пики, исходящие от структур флавоноидов или танинов, сконденсировавшихся с лигнином в процессе получения препарата. В целом, более чем в 80 % случаев предсказания не содержат грубых ошибок, это позволяет сделать заключение о пригодности прогностических моделей PLS по данным HSQC спектров для получения полуколичественных характеристик лигнина. В дальнейшем данный подход будет применён для прогнозирования количества основных типов связей и других характеристик.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20275).*

**М.В. Гулькинова<sup>1</sup>, Е.Н. Офицеров<sup>1</sup>, А.В. Калистратова<sup>1</sup>,  
Л.В. Лентищенко<sup>1</sup>, Н.С.Панюкова<sup>2</sup>, А.В. Тимошенко<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
г. Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Центр коллективного пользования, г. Москва, Россия*

<sup>3</sup>*ООО «Амарант-Фудс», г. Курск, Россия*

## **РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИПИДОВ ПО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕПОЧКЕ ПЕРЕРАБОТКИ СЕМЯН АМАРАНТА**

This report examines the problem of protein isolation from amaranth. Industrial technologies for the production of protein concentrates and isolates from traditional crops such as soybeans, corn, peas were not applicable in the case of amaranth seeds. It has been shown that this is due to an unusual redistribution of amaranth seed lipids along the technological chain. An analytical technique based on medium IR spectroscopy has been developed to control the lipid content. It was found that in the case of amaranth flour, lipids, including squalene, easily pass into the aqueous phase in the form of associates with high-molecular compounds and then accompany the subsequent stages of protein purification forming stable complexes with the latter – analogues of animal milk complexes.

Амарант (от др.-греч. неувядающий), принадлежащий к C<sub>4</sub>-культурам по типу фотосинтеза, – нетрадиционная для России культура, которая является перспективным источником сырья в пищевом, фармацевтическом и косметическом производстве, а стебли – сырьём для получения пектинов,

целлюлозы и на её основе бумаги и картона [1]. Последнее направление представляется чрезвычайно перспективным, учитывая очень большой набор биомассы за одну стадию вегетации (до 2000 ц/га на поливе – Узбекистан). Простое масштабирование показывает, что один гектар посевов амаранта при урожайности в 500 ц/га за 50 лет (срок созревания древесины средней спелости) даёт суммарно 2500 т биомассы или 500 т на сухой вес, а гектар леса за 50 лет даёт 400 м<sup>3</sup> или всего 250 т биомассы в пересчёте на сухой вес [2]. Как показывают предварительные опыты, целлюлоза амаранта может быть использована для варки бумаги и картона. На основании сопоставления результатов термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии в работе [3] обнаружено, что температура начала интенсивной химической деструкции, и температура начала интенсивного тепловыделения у исследованных образцов целлюлозы амаранта близки таковым целлюлозы конопли.

Биомасса и семена амаранта привлекают внимание богатством и сбалансированностью по аминокислотному составу белка, уникального по размеру (0,8 до 2,5 мкм) и свойствам крахмала, повышенным содержанием макро- и микроэлементов и витаминной значимостью, что послужило основой для разработки и производства БАД «Кальций актив» [1,4] и технологий рутин и пектинов [5, 6].

Таким образом, амарант является источником как биологически активных низкомолекулярных соединений (рутина, кверцетин, сквален, фитостеролов), так и высокомолекулярных, и стратегия промышленной переработки биомассы амаранта ориентирована либо на зелёную биомассу, либо на семена и стебли. В настоящее время наши интересы ориентированы на второе направление, включающее сквален и белок.

Существенным преимуществом белка амаранта является его состав и отсутствие в нём глютена, что делает его первым среди традиционных культур по безопасности и питательным свойствам за счёт обеспечения сбалансированного рациона по всем заменимым и незаменимым пищевым веществам для людей больных целиакией, диабетиков, страдающих анемией и т.д.

В настоящее время разработка технологии безглютенового полноценного белка и белковых концентратов является чрезвычайно актуальным направлением, но промышленного производства таких продуктов на основе амаранта в мире нет. Первой причиной, препятствующей трансферу технологий белка на основе других культур, как показано нами, является влияние других нутриентов, содержащихся в амаранте, и пищевых волокон, которые существенно ограничивают доступность крахмала и других углеводов для расщепляющих их ферментов. Вторая причина заключается в структурированности белков, жиров и углеводов семян амаранта, в связи с чем невоз-

можно accommodation промышленных технологий концентратов и изолятов белка сои, кукурузы, гороха, подсолнечника и других традиционных культур.

Нами была исследована традиционная схема переработки муки амаранта (рис. 1) и особенности состава промежуточных фракций, и цепочка перераспределения липидов семян амаранта (рис. 2) по стадиям.



Рис. 1. Переработка муки амаранта

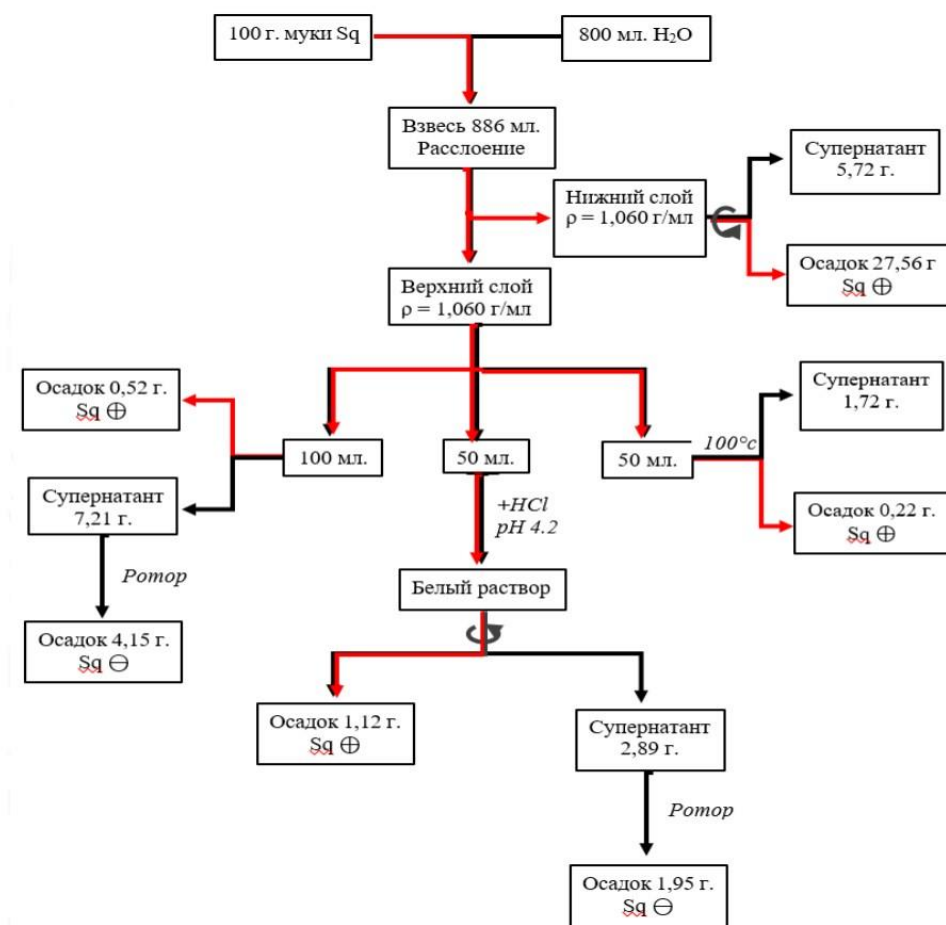


Рис. 2. Путь миграции липидов по технологической цепочке: Sq – липиды муки, Sq – липидная составляющая, включающая сквален

Нами использовался гидромодуль 1:8, полно жирновая мука амаранта производства ООО «АмарантФудс» (г. Курск). В экстракте белка, растворимых в воде олигосахаридов и фракции крахмала осаждение белка проводилось тремя способами: термически (коагуляция белка при нагревании до 100 °С и последующее центрифугирование), добавлением соляной кислоты до рН 4.2 с последующим центрифугированием, центрифугированием с последующим выделением из супернатанта сухих веществ путем удаления растворителя на роторном испарителе (рис. 2).

Для анализа образцы высушивали на роторном испарителе, полученные сухие порошки анализировали методом ИК-спектроскопии, предварительно выполнив калибровку с использованием масла амаранта и бычьего сывороточного альбумина (рис. 3).

Необходимо отметить, что метод ИК позволяет в данном случае определять и соотношение белков и полисахаридов в выделенных нами фракциях.

Как следует из приведенного распределения липидов в выделенных фракциях, мы наблюдаем интересную картину. Распределение липидов происходит как в осадочную фракцию, так и в водный экстракт, который по внешнему виду напоминает молоко. Большая часть липидов семян амаранта переходит в водную фракцию, что не характерно для растительных липидов (масел) и белков. Полученные данные указывают на формирование мицелл из белков и липидов, что не является неожиданным для семян амаранта, имеющих в составе глицеридов до 10 % фосфолипидов, а также сквален и фитостерины, стабилизирующие мицеллы [7].

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.*

### Список литературы

1. Офицеров Е. Н. Амарант – перспективное сырье для пищевой и фармацевтической промышленности / Е. Н. Офицеров // Бутлеровские сообщения. – 2001. – Т. 2, № 5. – С. 1-4.
2. ГЭСН 81-02-Пр-2001 Государственные сметные нормативы. Государственные элементные сметные нормы на строительные и специальные строительные работы. Приложения (в редакции приказов Минстроя России от 30 января 2014 г. N 31/пр, от 17 октября 2014 г. N 634/пр, от 12 ноября 2014 г. N 703/пр).

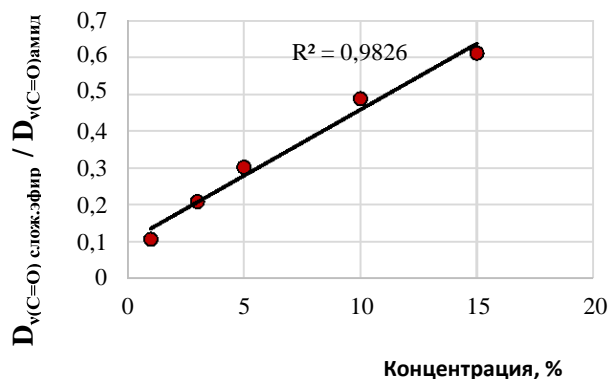


Рис. 3. Калибровочная кривая сывороточного альбумина и масла амаранта

3. М.С. Вершинин М.Р. Гараева В.К. Мингазова. Исследование термических характеристик целлюлоз, полученных из растительного сырья. Приволжский научный вестник № 3 (67) – 2017. С. 10-13.
4. Офицеров Е.Н. Использование амаранта в решении проблемы гипокальциемии // Бутлеровские сообщения. – 2005. – Т. 6. – № 2. – С. 56–66.
5. Коновалов А.И., Офицеров Е.Н., Соснина Н.А. и др. Способ получения пектина из надземных частей амаранта. Патент РФ № 2101294 МПК, кл. С/08 В 37/06, 2006.
6. Коновалов А.И., Офицеров Е.Н., Карасева А.Н., Хазиев Р.Ш., Карлин В.В. Способ получения рутина//Патент РФ № 2041232. 1995.
7. Tapia-Blácido DR, Sobral PJ, Menegalli FC. Effect of drying conditions and plasticizer type on some physical and mechanical of amaranth flour films. Lebensm Wiss Technol. 2013.

**Е.Ю. Демьянцева, Е.А. Петрова, А.Д. Диева, Р.А. Смит**

*Санкт-Петербургский университет промышленных технологий и дизайна  
Высшая школа технологии и энергетики, г. Санкт-Петербург, Россия*

### **ВЛИЯНИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА КЛЕЕВОЙ ЭМУЛЬСИИ**

To reduce the toxicity of wood composite materials based on timber processing waste, the possibility of the partial replacement of sizing agent toxic component (phenol) with tannins isolated from pine bark was studied. It has been found that tannins obtained by alkaline extraction are more effective in obtaining synthetic resin. By introducing tannins, it is possible to reduce the content of phenol in the adhesive emulsion by 5 times. The use of a composite emulsifier based on anionic and nonionic surfactants increases the stability of the adhesive emulsion.

Повышение экологической безопасности древесно-композиционных строительных материалов требует минимизации использования токсичных веществ в своём составе. Для их производства используют клей на основе фенолформальдегидных смол. Хотя эти смолы придают влагостойкость готовым изделиям, но при этом в окружающую среду высвобождаются токсичные вещества [1]. Для получения более экологически безопасных композиций были изучены клеевые эмульсии, содержащие полифенольные соединения природного происхождения.

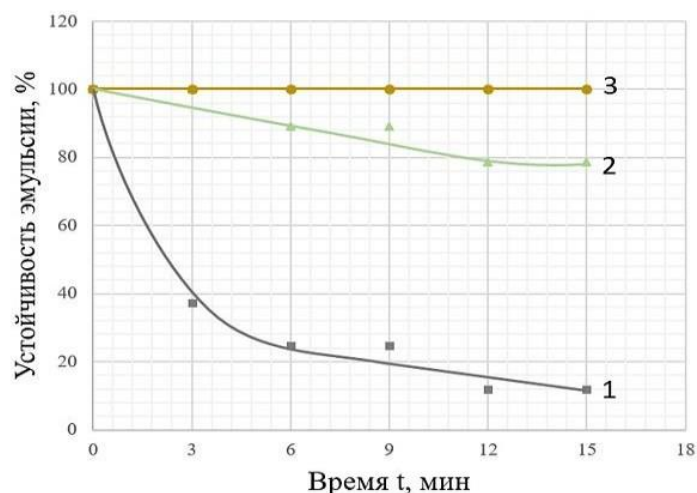
Экологически безопасные компоненты для создания клеевой эмульсии (полифенольные соединения, преимущественно таннины) получали горячей водной и щелочной экстракцией. Реакцию поликонденсации проводили при температуре 85-90 °С и соотношении компонентов природные полифенольные соединения-фенол в диапазоне 4:1-1:1 в течение 1,5-2 часов.



При этом соотношение фенольных компонентов и формальдегида составило 5:6.

Результаты исследования показали, что лучшей реакционной способностью обладают природные полифенольные вещества, полученные щелочной экстракцией. Терморезактивный клей на основе щелочного экстракта обладает значительной вязкостью и лучшими адгезионными свойствами. По-видимому, это связано с тем, что раствор помимо танинов содержит смесь экстрактивных веществ, в том числе лигнина. Минимально возможное соотношение таннин-фенол для получения клеевой эмульсии составляет 4:1. Таким образом, представляется возможным уменьшить содержание фенола в клеевой эмульсии в 5 раз.

Для получения стабильных эмульсий необходимо введение поверхностно-активных веществ (ПАВ). На основании коллоидно-химических исследований в качестве эмульгатора была выбрана синергетическая композиция анионного ПАВ (лаурилсульфат натрия) и неионогенного ПАВ (неонол АФ 9-10) при их массовом соотношении 40:60. Критическая концентрация мицеллообразования смеси составила 0,001 %. На рисунке представлены зависимости устойчивости эмульсии от времени при добавлении различных ПАВ.



Зависимости устойчивости эмульсии от времени при добавлении различных ПАВ: 1 – лаурилсульфат натрия, 2 – неонол АФ 9-10, 3 – смесь 40:60

При введении композиционного эмульгатора, полученная эмульсия стабильна в течение длительного времени.

Таким образом, разработана клеевая эмульсия на основе полифенольных соединений природного происхождения с минимальным содержанием фенола, что позволяет повысить экологическую безопасность изготавливаемой продукции.

## Список литературы

1. A. Pizzi. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues // Journal of Adhesion Science and Technology. – London: Taylor & Francis, 2013. – с. 828-846.

**Е.Ю. Демьянцева, О.Ю. Деркачева, А.С. Крутиков, Р.А. Смит,  
В.К. Дубовый**

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г.Санкт-Петербург, Россия*

### **ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНО-КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА НА СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

The influence of acidic and enzymatic hydrolysis on the degree of polymerization and the degree of crystallinity of cellulose material is investigated. A comparative analysis of the degree of crystallinity was carried out using FTIR and X-ray spectroscopy.

Направленная деструкция целлюлозы и продуктов ее структурной химической модификации до фрагментов заданной молекулярной массы имеет важное как фундаментальное, так и прикладное значение. Совместное использование ферментативного и кислотного гидролиза позволит получить материал с заданными характеристиками. Цель данной работы – изучение влияния ферментативно-кислотного гидролиза на степень полимеризации и степень кристалличности сульфатной беленой лиственной и хвойной целлюлоз.

В работе использовали беленую сульфатную лиственную и хвойную целлюлозу. Степень полимеризации (СП) образцов определяли по вязкости растворов в кадоксене на капиллярном вискозиметре с диаметром капилляра 0,82 мм. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Индекс кристалличности рассчитан по отношению интенсивности рефлекса при углах  $22^\circ$  и  $19^\circ$  при углах дифракции  $2\theta$  – метод Сегала. ИК-спектры получены на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201. Индекс кристалличности определен в соответствии с методикой [1]. Ферментативно-кислотный гидролиз осуществляли последовательной обработкой целлюлозного материала водным раствором целлюлазы (0,005 %) и соляной кислоты.

Средняя степень полимеризации лиственной целлюлозы в начальный период времени ферментативного гидролиза при данной концентрации

энзима незначительно возрастает (рис. 1), вероятно, в результате деструкции низкомолекулярной фракции, в отличие от хвойной целлюлозы, где происходит снижение СП. При дальнейшем ферментоллизе средняя степень полимеризации практически не изменяется, по-видимому, в результате ингибирования фермента продуктами реакции.

Важной характеристикой гидролизованных целлюлозных материалов является степень кристалличности (СК).

При увеличении СК за счет увеличения удельной поверхности улучшается адсорбционная способность микрокристаллической целлюлозы и стабильность ее коллоидных растворов.

Двумя независимыми методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии определена степень кристалличности полученных продуктов, которая составила 74(75) и 46(49) % соответственно. Корреляционные зависимости этих двух методов позволят сопоставить литературные и экспериментальные данные по степени кристалличности целлюлозных материалов.

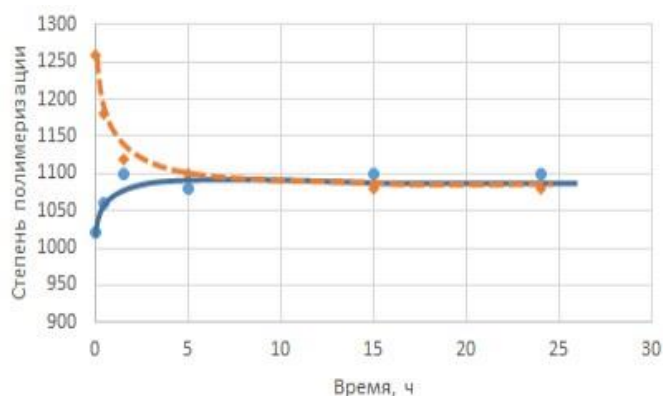


Рис. 1. Зависимость средней степени полимеризации от времени обработки целлюлозы ферментом целлюлазой. 1 – лиственная белая целлюлоза, 2 – хвойная белая целлюлоза. Точки, соответствующие времени 0 – начальная степень полимеризации целлюлозы

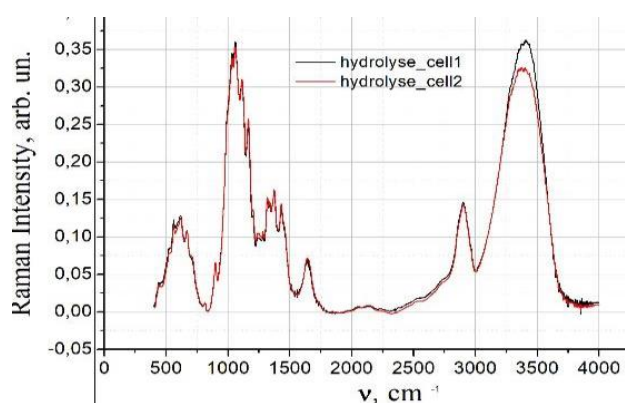


Рис. 2. ИК-спектры поглощения хвойной белой целлюлозы после кислотного гидролиза до (1) и после (2) добавления фермента

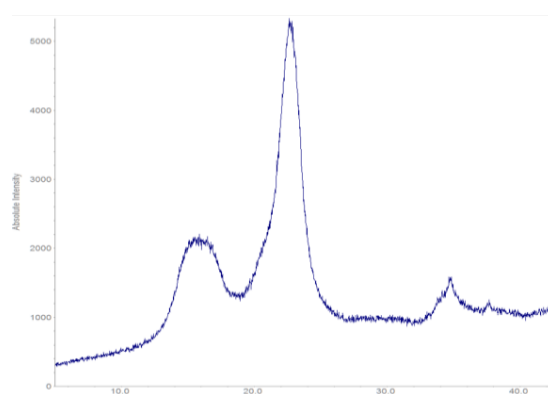


Рис. 3. Рентгенограмма образца хвойной белой целлюлозы после ферментативно-кислотного гидролиза

### Список литературы

1. Fiskari, J., Derkacheva, O., Kulomaa, T., Sukhov, D. Quick non-destructive analysis of lignin condensation and precipitation by FTIR. Cellulose Chemistry and Technology, 50(2), 213-217.

**Juha Fiskari<sup>1</sup>, Olga Derkacheva<sup>2</sup>, Alireza Eivazi<sup>1</sup>, Gunilla Pettersson<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Mid Sweden University, Fibre Science and Communication Network (FSCN), SE-851 70, Sundsvall, Sweden

<sup>2</sup>Higher School of Technology and Energy, St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Str. Ivana Chernikh 4, St. Petersburg, Russia

## **VARIATIONS IN CHEMICAL AND PHYSICAL STRUCTURE OF LOW-ENERGY THERMOMECHANICAL PULP DETERMINED BY RAPID FTIR ANALYSIS**

В данной работе изучалось влияние размола хвойной древесины на состав и структуру древесных волокон при изменении температуры от 170°C до 200°C и изменении давления. Проведено детальное изучение данных химического анализа и ИК-Фурье спектров размолотых древесных волокон.

The Asplund process is a low-energy mechanical refining chips. It can successfully separate fibers with a specific energy consumption (SEC) lower than 200 kWh/t [1, 2]. Fibers are not broken, which allows the recovery of whole fibers for further processing, but the fibers are typically dark.

While it is important to ensure sufficient lignin softening and therefore adequate fiber separation in the refining process, too high temperature may have an adverse effect on lignin quality through increased lignin condensation.

This paper presents a research on carbohydrate and lignin quality and structure in Asplund fibers manufactured at varied levels of temperature and steam pressure. The refining was carried out with a very low specific energy consumption (SEC), which was 80 kWh/ton.

Four fiber samples (Norway spruce (*Picea abies*) chips) were characterized for their chemical constituents and analyzed with Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. In addition, images of the fiber surfaces were obtained using a high-resolution scanning electron microscope (HR-SEM), which allowed the observation of some physical differences in the Asplund fiber samples.

### **Chemical analysis**

The refining temperature appeared to have a significant effect on acetone extractives content. The samples that were produced under two lowest refining temperatures, 170°C and 180°C, had similar extractives contents, 1.63 % and 1.55 %. The samples that were produced under temperatures of 190°C and 200°C had extractives content of 1.85 % and 2.35 %. The higher acetone extractive contents, probably due to condensation reactions with other chemical constituents of wood, which, in turn contributes to higher values measured as acetone extractives. The lignin content of the wood material (Klason + acid-soluble lignin) showed

little variation within our test series. All four samples had lignin contents between 28.7 % and 29.1 % of dry weight due to the degradation of hemicelluloses. The contents of most hemicelluloses showed a minor but consistent decrease with increased temperature.

Asplund fiber test matrix in this research and FTIR spectral data of the intensities of some absorbance bands

Parameters of treatment					
<b>Temperature (°C)</b>		170	180	190	200
<b>Pressure (MPa)</b>		0.69	0.97	1.18	1.45
<b>SEC (kWh/BDt)</b>		80	80	80	80
The FTIR spectral data of the absorbance band intensities in relative units					
<b>I_1640</b>	Water	7.6	8.0	6.3	4.8
<b>I_3400</b>	Water + pulp OH <sup>-</sup> groups	465	466	451	430
<b>I_1600</b>	Lignin: conjug C=O & C=C	1.7	1.9	2.2	2.2
<b>I_1510</b>	Lignin	9.0	9.9	9.7	9.9
<b>Clord, %</b>	Ordered cellulose CI	14.2	14.9	17.7	17.0

### FTIR-spectroscopy of absorbance

The IR absorbance spectra were used to calculate characteristics of cellulose structure, lignin content, acetyl groups of hemicelluloses and the amount of water in fibers.

Molecular spectroscopy method allows representing the cellulose physical structure generally as a superposition of CI and CII celluloses with their ordered and disordered regions. In this work the structural parameter of cellulose – relative content of ordered regions of native cellulose CI (parameter Clord) was calculated from FTIR spectra using the cellulose structure model [3] (see Table).

Table shows that Clord parameter of cellulose structure increased by approximately 3 % with an increase in the refining temperature from 170°C to 200°C. This is due to the destruction of amorphous carbohydrates. The increase in the Clord parameter was nonlinear with temperature – this parameter only increased slightly in the range of 170 to 180°C. The refining treatment at temperatures of 190 and 200°C resulted in the value of this parameter at above 17 %. High temperatures and vapor pressure contribute to the ordering cellulose macromolecules and, consequently, an increase in the Clord parameter. This is a confirmation of both the closure of the pores and the possibility of adjusting the cellulose profile by varying the temperature. The latter is a consequence of the plasticity of cellulose.

The band intensity at 1510 cm<sup>-1</sup> (parameter I\_1510) was used to estimate the lignin content in the pulp samples (see Table). Table shows some increase in

the absorption intensity of the lignin band at  $1510\text{ cm}^{-1}$  at refining temperatures of  $180^{\circ}\text{C}$  and higher. Moreover, two other absorbance bands of lignin at  $1600$  (parameter  $I_{1600}$ ) and  $810\text{ cm}^{-1}$  confirmed the increased lignin content. Both bands show increasing intensity at temperatures of  $180 - 200^{\circ}\text{C}$ . This means that Asplund fibers produced at temperatures  $180, 190$  and  $200^{\circ}\text{C}$  seem to have higher lignin contents than the fibers treated at  $170^{\circ}\text{C}$ . These observations are in good agreement with the chemical analysis data, which show 2-3 % higher lignin content in samples refined at temperatures of  $180-200^{\circ}\text{C}$ . One explanation to the higher lignin content is the degradation of amorphous carbohydrates. Analysis of data for these lignin bands revealed that the ratio of the intensities of the bands at  $1510$  and  $810\text{ cm}^{-1}$  and the bands at  $1510$  and  $1600\text{ cm}^{-1}$  decreased with increasing temperature and pressure. This can indicate perhaps the lignin condensation or appearance of conjugated  $\text{C}=\text{O}$  and  $\text{C}=\text{C}$  groups.

The data of Table shows the content of bound water – parameter  $I_{1650}$  decreases with increasing temperature and pressure. Correlation between the bound water content and the content of substances analyzed as acetone extractives. It seems probable that the pores get occluded by extractives and lignin, which obstructs the exit channels for carbohydrates and decreases the hydrophilicity of the fibers.

## CONCLUSIONS

FTIR spectra indicated some lignin quality and structure changing (condensation) on the surface of Asplund fibers, which had been manufactured at refining temperatures of  $190$  and  $200^{\circ}\text{C}$ . With the higher refining temperatures, hemicelluloses remained mostly intact while the CIord parameter of the cellulose structure increased. SEM images revealed improved fiber separation at higher temperatures of  $190$  and  $200^{\circ}\text{C}$  when compared to lower temperatures of  $170$  and  $180^{\circ}\text{C}$ . These findings are particularly useful for the development of the Asplund pre-treatment concept in an industrial scale.

## Список литературы

1. Fiskari J., Ferritsius R., Osong S. H., Persson A., Höglund T., Immerzeel P., Norgren M. Deep eutectic solvent delignification to low-energy mechanical pulp to produce papermaking fibers. *BioResources*. -2020. – Vol. 15, № 3, – pp. 6023-6032
2. Salmén L., Lucander M., Härkönen E. & Sundholm J. Fundamentals of chemical pulping. In: *Mechanical Pulping*. J. Sundholm (ed.), Fapet Oy, – 1999. – pp. 34–65
3. Fiskari J., Derkacheva O., Kulomaa T., Sukhov D. Quick non-destructive analysis of lignin condensation and precipitation by FTIR. *Cellulose Chemistry and Technology*.- 2016.- Vol. 50, № 2. – pp. 213-217.

**А.Б. Дягилева, А.И. Смирнова, Д.С. Ганева**

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург*

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАГРУЗКИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЛОКАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ**

Abstract. The potential use of natural materials (moss, peat) in the form of sorbents for a comprehensive solution to the problem of cleaning industrial wastewater from heavy metal ions, as well as the extraction of valuable components during the processing and disposal of spent sorbents is shown. Studies have been conducted to assess the adsorption capacity of these materials with respect to copper and iron ions contained in model wastewater. Moss and peat have been found to have specific adsorption properties with respect to these ions.

В настоящее время в связи с интенсивным развитием промышленности усиливается загрязнение окружающей среды, что приводит к поступлению большого количества загрязняющих веществ, соединений тяжелых металлов в водные объекты, вызывая аккумулятивные явления накопления ряда тяжелых металлов в живых организмах. Поэтому необходимость очистки воды от тяжелых металлов остается актуальной для большинства регионов страны.

Среди современных методов, обеспечивающих эффективную очистку сточных вод от различных загрязняющих веществ, в том числе и ионов тяжелых металлов, особая роль принадлежит физико-химическим технологиям [1], которые обладают неоспоримыми преимуществами при решении таких задач.

Особо необходимо выделить сорбционные методы выделения примесей из воды. Выбор сорбентов сопряжен с рядом требований, в том числе с последующей их утилизацией. Поэтому они должны быть дешевыми, эффективными и легко перерабатываться после их использования. Наиболее распространенным методом утилизации отработанных сорбентов является их сжигание или использование для регулирования почв элементами, которые могут являться полезными для растений. Традиционными критериями при выборе материала для доочистки сточных вод являются его сорбционные качества, пористая структура и экономичность. Востребованность в ближайшей перспективе будет ориентирована на природные углеродные сорбенты, которые могут быть использованы для удаления ионов металлов и специфических органических веществ. Исследования последних лет показывают, что дорогие промышленные сорбенты могут быть заменены на

материалы, полученные из природного воспроизводимого сырья или отходов производства. Немаловажным фактором является то, что каждый регион способен выбрать свою сырьевую базу в зависимости от специфики промышленности, например, в Северо-Западном регионе это могут быть торфяники и мхи [2].

Для обоснования удаления ряда тяжелых металлов были выбраны среднестатистические образцы мха, торфа и древесины, подверженной природной биодеструкции в естественных условиях. Исходные природные материалы подготавливались при нормальных условиях, не подвергались механической активации, измельчались без нарушения естественной структуры.

Исследования по определению величины обменной емкости природных материалов проведены методом потенциометрического кислотно-основного титрования, в результате которых был получен ряд зависимостей по величине обменной емкости на поверхности исследуемых образцов. В качестве примера на рис. 1 представлена зависимость обменной емкости природных материалов в водной среде от рН системы.

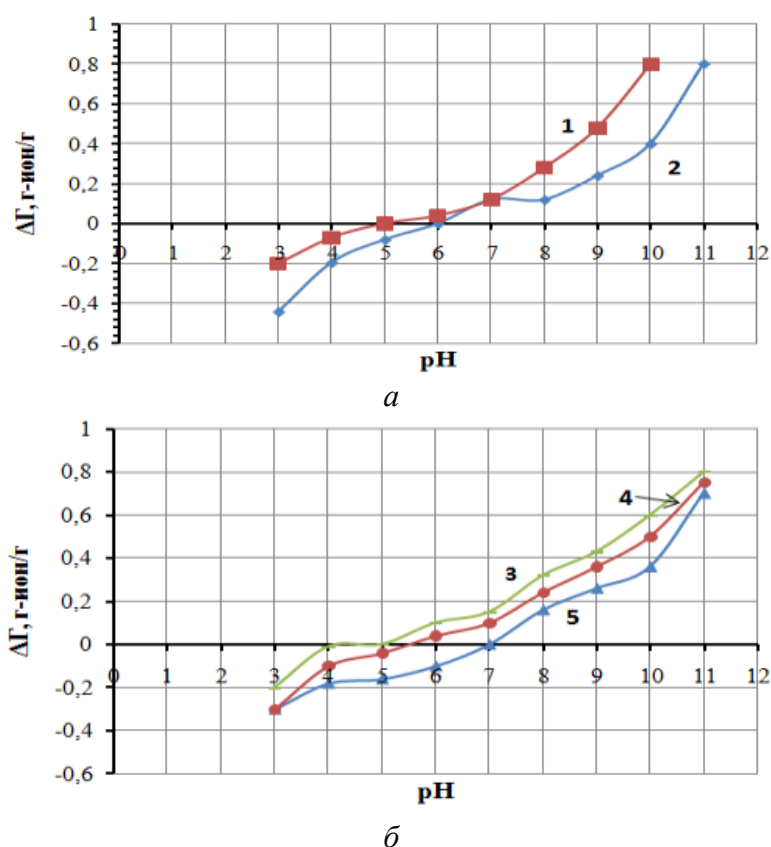


Рис. 1. Зависимость обменной емкости природных материалов в водной среде от рН системы: а: 1 – торф верховой; 2 – мох Sphagnum; б: 3 – мох Sphagnum, активированный с помощью  $H_2C_2O_4$  ( $0,1 \text{ г/дм}^3$ ), 4 – тоже в присутствии  $FeCl_3$  ( $0,01 \text{ г/дм}^3$ ); 5 – тоже в присутствии  $CuSO_4$  ( $0,01 \text{ г/дм}^3$ )



Исследованные материалы являются амфолитами и проявляют обменную емкость, как в кислой области, так и в щелочной. Причем точка нулевого заряда (ТНЗ) торфа ниже ( $pH_{ТНЗ}=5$ ), чем мха ( $pH_{ТНЗ}=6$ ). В области  $pH \geq 7$  обменная емкость природных материалов возрастает, что связано с увеличением степени диссоциации их функциональных групп. Таким образом, сточные воды, где могут содержаться катионы, вполне могут быть очищены этими материалами. К такому типу вод относятся промывные воды гальванических производств, которые прошли совместную нейтрализацию и содержат остаточные концентрации металлов, в том числе после реактора осаждения при  $pH \geq 8$ . На конечной стадии очистки в локальной системе целесообразно поток пропускать через фильтр-загрузку, скомпонованную в каскеты из природных материалов. В результате этого процесса можно выделить ионы металлов, а также обеспечить дополнительную нейтрализацию сточных вод за счет обменных процессов. Однако следует отметить, что ионообменные свойства природных материалов невелики. Поэтому была предпринята попытка активации исследованных природных полимеров с помощью щавелевой кислоты. Такой технологический прием используется при получении лечебного лигнина [3].

На рис. 1, б представлены величины обменной емкости образцов мха, активированного с помощью  $H_2C_2O_4$  ( $0,1 \text{ г/дм}^3$ ) и при контакте с  $CuSO_4$  ( $0,01 \text{ г/дм}^3$ ) или  $FeCl_3$  ( $0,01 \text{ г/дм}^3$ ).

Специфическая адсорбция ионов железа (кривая 4) и меди (кривая 5) свидетельствует об ионообменных процессах, приводящих к снижению обменной емкости активированного мха в присутствии ионов этих металлов. Это указывает на адсорбцию дополнительно присутствующих ионов в системе, причем извлечения катионов на поверхности мха увеличивается с ростом pH. Более предпочтительным условием извлечения металлов является область pH выше ТНЗ, причем ТНЗ активированного мха смещена в более кислую область, чем необработанного (рис. 1 кривая 2), а в присутствии катионов меди и железа отмечается смещение  $pH_{ТНЗ}$  в более щелочную область, что свидетельствует о специфической адсорбции. Подобные явления были отмечены для модифицированного природного компонента – сульфатного лигнина [4]. В более щелочных средах с увеличением степени гидролиза железа и меди взаимодействие с поверхностью материала происходит наиболее активно и достигает максимального значения при  $pH = 10$ .

Существует устоявшееся мнение, что ионы железа адсорбируются лучше на любом сорбенте [5, 6], однако порядок кривых свидетельствует о том, что на поверхности активированного мха, это правило не работает. Это связано, скорее всего, с образованием гидролизированных форм железа при

изменении рН, и поведение этого материала может быть аналогично поведению лигнина в водных средах [7], который также входит в состав мха и способствует образованию новых пространственных структур.

Таким образом, природные материалы обладают адсорбционными свойствами по отношению к исследуемым металлам и могут быть использованы для регулирования качества воды в локальных системах для их удаления. Однако механизмы адсорбции на поверхности этих материалов более сложные и требуют дополнительных исследований, в том числе, для определения более качественной их последующей утилизации.

### Список литературы

1. Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод. М.: Ассоциация строительных вузов, 2007. 248 с.
2. Е.Г. Филатова. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015, № 2 (13). С. 97-109.
3. Леванова В.П. Лечебный лигнин. – СПб.: Центр сорбционных технологий, 1992, 136 с.
4. Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. Потенциометрическое титрование сульфатного лигнина // Коллоид. журнал. 1990, Т. 52, №6. С. 1213-1216.
5. Лозинская Е.Ф., Митракова Т.Н., Жилиева Н.А. Изучение сорбционных свойств природных сорбентов по отношению к ионам меди (II) // Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета. 2013, №3 (27), Т.2.
6. Сосновская Н.Г., Бородкина В.А., Добрынина Н.Н. Оценка эффективности адсорбции ионов тяжелых металлов// Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2013, №3 (39). С. 153-155.
7. Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. О возможном механизме очистки сточных вод от лигнина сульфатом алюминия// Коллоид. журнал. 1993. Т.55. №6, С.138-139.

Э.Л. Аким<sup>1</sup>, А.В. Епифанов<sup>1</sup>, Г.Я. Фролов<sup>1</sup>, О.В. Рыбников<sup>2</sup>, Н.Б. Фирстова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

<sup>2</sup>НПО «Светогорский ЦБК»

### МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ И ХЕМОДЕСТРУКЦИЯ ЛИГНИНА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БХТММ И СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Abstract: Differences in the chemical and mechanochemical degradation of lignin compounds in the production of sulfate pulp and bleached chemical-thermomechanical pulp

(BCTMP) are considered. Estimates are given for the entry of organic substances into wastewater during the production of BCTMP and partially bleached sulfate hardwood pulp, as well as the efficiency of their treatment at local treatment facilities

Основным древесным сырьем для производства бумаги и картона в России являются лиственная и хвойная древесная целлюлоза и беленая химико-термомеханическая масса (БХТММ). В процессе производства волокнистых полуфабрикатов из древесины удаляется большая часть лигнина. В статье рассмотрены отличия химической и механохимической деструкции соединений лигнина при производстве сульфатной частично беленой целлюлозы и беленой химико-термомеханической массы (БХТММ).

Как известно, сульфатная целлюлоза получается при варке древесной щепы в щелоке, содержащем в качестве основных компонентов каустическую соду и сульфид натрия. ХТММ производят путем переработки древесной щепы с использованием нагрева и механического измельчения с применением незначительного количества химических реагентов. Оба волокнистых полуфабриката нашли основное применение при производстве бумаги, в том числе офисной, и картона.

В 2022 году, в связи с необходимостью обеспечения технологического суверенитета, НПАО «Светогорский ЦБК» начал производство нового вида офисной бумаги ЭКО. Традиционные виды офисной бумаги производятся из смеси беленой хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы, и беленой химико-термомеханической массы (БХТММ), при соотношении целлюлозы и 30 % ХЦ/70 % ЛЦ и БХТММ 0-30 %, при содержании наполнителя – осажденного карбоната кальция (РСС) 23 %.

В бумаге ЭКО хвойная беленая целлюлоза не используется вообще. Ее композиция включает частично-беленую лиственную целлюлозу, прошедшую кислородно-щелочную обработку [1] 60 % ЛЦ и беленую химико-термомеханическую массу – 40 % БХТММ, при содержании наполнителя 21-22 % РСС. При этом двухсторонняя поверхностная проклейка (по 3-4 г/м<sup>2</sup>) остается без изменений.

В связи с этим рассмотрим отличия химической и механохимической деструкции соединений лигнина при производстве сульфатной целлюлозы и беленой химико-термомеханической массы (БХТММ) и дадим оценку поступления органических веществ в сточные воды при производстве БХТММ и частично-беленой сульфатной лиственной целлюлозы, а также эффективности их очистки на очистных сооружениях.

Принципиальным отличием производства ХТММ от сульфатной целлюлозы является способ удаления лигнина. При производстве ХТММ оно в

первую очередь происходит за счет механохимической деструкции – сочетания высоких температур и механического воздействия, а при производстве сульфатной целлюлозы – за счет применения химических реагентов [2]. Удельный расход серосодержащих реагентов при производстве ХТММ до 8 раз меньше чем при производстве сульфатной целлюлозы.

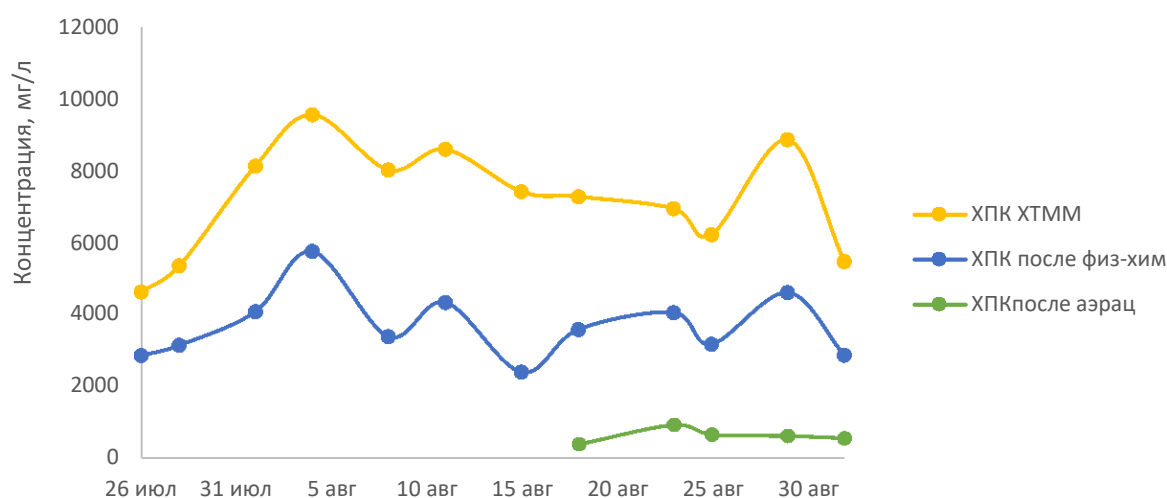
Производственные и экологические аспекты химической и термической деструкции лигнина были проанализированы на примере НΠΑО «Светогорский ЦБК». Расход древесины на тонну хвойной небеленой целлюлозы – 4,9 м<sup>3</sup>, расход древесины на тонну лиственной целлюлозы, 4 м<sup>3</sup>, расход древесины на тонну лиственной и хвойной БХТММ в зависимости от марок составляет – 2,6-3,0 м<sup>3</sup>.

Из приведенных данных следует, что термомеханическая масса более экономичный, чем целлюлоза полуфабрикат. Однако, загрязненность сточных вод при производстве БХТММ значительно выше, чем при производстве целлюлозы. Токсичность сточной воды от производства ТММ и ХТММ зависит от породы древесины, места ее произрастания, возраста, срока и условия хранения, окорки, промывки щепы, сортирования и очистки [3-5]. Преобладающими токсическими компонентами при производстве БХТММ являются органические кислоты, главным образом смоляные, и фенолы. На уровень токсичности воды, практически не влияет давление и температура пропарки, но чем ниже выход полуфабриката, тем загрязнение воды выше. Свежесть щепы так же влияет на увеличение органических веществ в сточной воде. При производстве БХТММ из осиновой древесины увеличивается содержание органических веществ в сточных водах, по сравнению с древесиной ели на 25-35 %. Увеличивается также содержание органических веществ с повышением температуры при повышенном расходе сульфита натрия. В результате сточные воды после производства ХТММ значительно сильнее загрязнены органическими веществами, чем сточные воды после производства сульфатной целлюлозы. Это обусловлено тем, что при производстве сульфатной целлюлозы основная масса органических веществ в целом, и лигнина в частности, поступает в черный щелок и сжигается в СРК, а основная масса органических веществ в сточные воды поступает на стадиях промывки целлюлозы.

Высокие концентрации ХПК (более 8000 мг/л) и лигнина (более 2000 мг/л) после производства ХТММ не могут быть очищены до безопасных концентраций на общезаводских очистных сооружениях, поэтому целесообразно применение сооружений физико-химической очистки.

На НΠΑО «Светогорский ЦБК» реализована схема очистки сточных вод от производства ХТММ, включающая механическую очистку на барабанных решетках, физико-химическую очистку в вертикальных напорных

флотаторах и биологическую очистку методом анаэробного сбраживания с последующим ило-разделением во флотаторе [6]. После локальной очистки, очищенные сточные воды производства ХТММ поступают на общезаводские биологические очистные сооружения. Концентрации лигнина при производстве ХТММ после основного производства, физико-химической очистки и аэрации приведены на рисунке.



Изменение концентраций ХПК после различных стадий очистки сточных вод ХТММ

Таким образом после локальной системы очистки концентрация ХПК в среднем составляет около 500 мг/л, что в целом соответствует концентрации ХПК в сточных водах после производства сульфатной целлюлозы.

При производстве ХТММ происходит размол древесины и обработка сначала водяным паром, затем водяным паром с химикатами – небольшое количество сульфита натрия, едкого натра и, при отбелке – перекиси водорода. Поскольку, по сравнению с варкой целлюлозы, продолжительность и температура обработки не значительны, то делигнификации и растворения природного лигнина не происходит, происходит частичная деструкция лигнина. Соответственно в условиях производства ХТММ (расход реагента, продолжительность процесса, температура, рН) невозможно образование ни сульфатного лигнина, ни лигносульфоновых кислот [2]. В раствор переходят лишь фрагменты природного лигнина, подвергшегося механической и химической деструкции.

Выводы: При производстве БХТММ за счет исключения химической деструкции лигнина и ее замены на механо-деструкцию лигнина значительно увеличивается выход волокнистых полуфабрикатов, что приводит к существенному сокращению карбонового следа.

Однако это сопряжено с поступлением в сточные воды значительных количеств органических веществ иной природы, что требует использования локальных систем очистки стоков БХТММ.

### Список литературы

1. В области начался выпуск офисной ЕСО бумаги. // Гатчинская правда: [сайт]. – 2022. URL: <https://gtm-pravda.ru/2022/03/23/v-oblasti-nachalsja-vipusk-ofisnoy-eco-bumagi/> (дата обращения: 10.01.2023)
2. Физическая химия лигнина / Боголицын К. Г., Лунин В. В., Косяков Д. С. и др. / под ред. Боголицына К. Г. и Лунина В. В. Архангельск: Арханг. Гос. техн. ун-т, 2009. – 489 с.
3. Аким Э.Л., Бучельникова Я.В., Молотков Л.К., Коваленко М.В., Мандре Ю.Г., Заяц Ю.Н., Сергеев А.Д., Рыбников О.В., Рассказова Н.Я. Биорефайнинг осины // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2010. № 8. С. 26-31.
4. Аким Э.Л., Бучельникова Я.В., Молотков Л.К., Коваленко М.В., Мандре Ю.Г., Заяц Ю.Н., Сергеев А.Д., Рыбников О.В., Рассказова Н.Я. Плантационное выращивание тополя и развитие лесного сектора Китая // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2011. № 8. С. 63-68.
5. Патент РФ 2 459 024. Аким Э.Л., Рыбников О. В., Мандре Ю. Г. и др. «СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЗАРАЖЕННЫХ ГНИЛЬЮ БАЛАНСОВ»
6. О. В. Рыбников, Н. П. Бондаренко, Ю. Г. Мандре, Э. Л. Аким, Поэтапная эколого-технологическая реконструкция интегрированного предприятия ЦБП // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2013. № 5. С. 62-68.

**М.Р. Ёкубжанов, В.А. Вешняков, Ю.Г. Хабаров**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск*

### **ИЗУЧЕНИЕ НИТРОВАНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ ВОДА-ДМСО И УТОЧНЕНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА**

The paper presents the results of the determination of lignin in samples of 3 hydrolysis lignins from hydrolysis plants in Russia according to the developed photometric method based on the dissolution of lignin during its nitration in a water-DMSO medium and subsequent determination at 280 nm. The results agree well with the standard Klason method.

Гидролизный лигнин (ГЛ) представляет собой побочный продукт гидролизного производства, широко распространенного в СССР. Тогда ГЛ рассматривался как отход и вывозился в отвалы, в которых его было накоплено несколько 100 млн. т [1]. В настоящее время ГЛ в основном сжигают

непосредственно на производстве. За рубежом развитие гидролизного производства началось в 2000-е годы в связи с переходом на производство топлив из возобновляемого сырья вместо нефтяного. Для производства топливного биоэтанола используется богатое крахмалом сельскохозяйственное сырье. Со временем стала очевидна проблема продовольственной устойчивости из-за использования сельхозугодий для производства топлива вместо пищевой продукции. В результате внимание было направлено на производство целлюлозного биоэтанола, которое основано на переработке лигноцеллюлозного сырья. Его производство в отличие от биоэтанола первого поколения является более сложным и экономически менее выгодным. Разработка способов переработки остающегося ГЛ в более ценные продукты вместо сжигания может сделать производство целлюлозного биоэтанола более выгодным.

Контроль содержания лигнина в ГЛ может быть необходим как для контроля глубины гидролиза, так и для характеристики его как исходного сырья для дальнейшей переработки. ГЛ, как правило, содержит до 30 % остаточных полисахаридов [2] и до 23 % экстрактивных веществ [3]. В большинстве случаев для определения лигнина в ГЛ используются стандартные методики определения лигнина в древесине, основанные на методе Класона с 72 %-ной серной кислотой [4]. Однако этот метод является трудоемким (продолжительным).

В этой работе показана возможность экспрессного фотометрического определения лигнина в ГЛ после его обработки смесью диметилсульфоксида и 65 %-ной азотной кислоты (смесь ДМСО- $\text{HNO}_3$ ).

**Материалы и методы.** В экспериментах использованы коммерческие реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Для построения калибровочного графика использовали лигнин Класона ели. В качестве объектов анализа использовали ГЛ Кировского Биохимического завода (ГЛК), Онежского (ГЛО) и Архангельского (ГЛА) гидролизных заводов. Экстрагирование ГЛ смесью этанол-толуол проводили в аппарате Сокслета. Лигнин Класона (*ЛК*, %) в ГЛ определяли по TAPPI T 222 om-02, кислоторастворимый лигнин (*КРЛ*, %) – по методике COST Action FP0901 Round Robins of lignin samples. Для фотометрического определения лигнина (*Л*, %) навеску образца ГЛ массой 0,1 г обрабатывали 1 мл смеси ДМСО- $\text{HNO}_3$  в течение 10 мин на кипящей водяной бане, затем добавляли 10 мл 1 М раствора NaOH и разбавляли до 50 мл водой. Перед фотометрированием (при 280 нм) полученные растворы разбавляли еще в 50 раз.

**Результаты.** Как видно из таблицы фотометрическая методика позволяет определять содержание лигнина в ГЛ с хорошей сходимостью с результатами, получаемыми по методу Класона, лишь в случае с ГЛО расхождение было большим и достигло 5 %.

## Результаты определения лигнина ( %) в образцах ГЛ

Образец ГЛ	Стандартные методики			Фотометрическая методика (Л)	Расхождение методик
	ЛК	КРЛ	Общее		
ГЛА	72,2	0,29	<b>72,5</b>	<b>73,2</b>	0,7
ГЛК	80,2	0,18	<b>80,4</b>	<b>82,0</b>	1,6
ГЛО	70,4	0,26	<b>70,7</b>	<b>75,7</b>	5,0

### Список литературы

1. Rabinovich M.L. Lignin by-products of Soviet hydrolysis industry: Resources, characteristics, and utilization as a fuel // Cellulose Chemistry and Technology. – 2014. – Vol. 48, N 7-8. – P. 613-631.
2. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств: Учебник для вузов. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 486 с.
3. Грибков И.В., Крутов С.М., Пранович А.В., Зарубин М.Я. Экстрактивные вещества технических гидролизных лигнинов // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 15-24.
4. Ritter G.J., Seborg R.M., Mitchell R.L. Factors Affecting Quantitative Determination of Lignin by 72 Per Cent Sulfuric Acid Method // Industrial and Engineering Chemistry – Analytical Edition. – 1932. – Vol. 4, N 2. – P. 202-204.

**Ж.З. Жалилов, Х.Э. Юнусов, А.А. Сарымсаков, С.Ш. Рашидова**

*Институт химии и физики полимеров АН РУз*

### **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БАКТЕРИЦИДНЫХ ИМПЛАНТ – ПЛЕНОК НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА**

**Abstract.** Silver nanoparticles stabilized in sodium-carboxymethylcellulose (Na-CMC) solution with degree of substitution 0,65-0.85 and degree of polymerization 200-600 were synthesized. The structure, physico-chemical, mechanical properties and bactericidal activity of films obtained from solutions of Na-CMC containing silver nanoparticles were studied. The shape and size of silver nanoparticles in structure of Na-CMC films were determined using atomic force microscopy A basic technological scheme and production technology for the biodegradable bactericidal Na-CMC films contained silver nanoparticles with specified dimensions with bactericidal and bacteriostatic properties, intended for the treatment of burns and trophic ulcers, have been developed.



Наночастицы серебра подавляют деятельность фермента, обеспечивающего кислородный обмен у простейших микроорганизмов болезнетворных бактерий, вирусов и грибов (порядка 700 видов патогенной «флоры» и «фауны») [1].

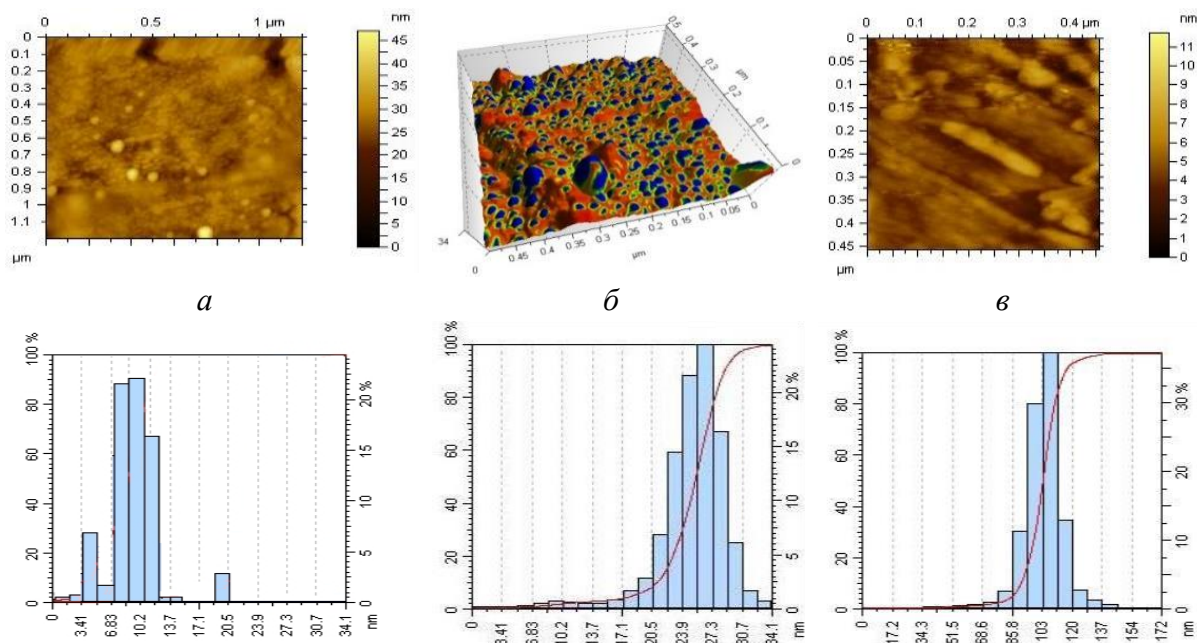
Переход от ионной формы  $\text{Ag}^+$  к металлическим нанокластерам позволяет снизить его токсичность к клеткам высших организмов, не подавляя антимикробной активности в отношении патогенной микрофлоры. Наночастицы серебра, особенно в тех случаях, когда они стабилизированы, обладают большей устойчивостью и могут оказывать действие длительное время.

Целью данной работы является разработка технологии производства биоразлагаемых, бактерицидных имплант-пленок на основе высокоочищенной Na-КМЦ, содержащих наночастицы серебра для лечения различных ожогов и определение их состава, физико-химических и медико-биологических свойств.

Для формирования пленок были выбраны 2-4 % водные растворы очищенных образцов Na-КМЦ с степенью замещения (СЗ)=0,65-0,85 и степенью полимеризации (СП)-200-600. Для удаления из растворов Na-КМЦ гелевой фракции использовали лабораторную центрифугу с скоростью вращения 6000 об/мин. Освобожденные от гелевой фракции растворы Na-КМЦ при перемешивании были добавлены расчетные количества 0,1-0,001 М водные растворы соли нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), 0,1-0,3 % глицерина в качестве пластификатора и продолжали перемешивание до получения однородного гидрогеля  $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$ .

Для получения дисперсий наночастиц серебра использовали ультразвуковое диспергирование гидрогеля на УЗ-диспергаторе марки УЗДН-1, У-4,2. Из однородного гидрогеля  $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$  отливали пленки на поверхность обезжиренной стеклянной пластины при помощи устройства. Отлитый слой гидрогеля подвергали ультрафиолетовому облучению ртутной лампой ДБ – 60 или ДРШ-250 в течении 30 минут и сушили при температуре 40-50 °С.

Атомно-силовая микроскопия показала, что в зависимости от концентрации ионов серебра в пленках Na-КМЦ формируются наночастицы серебра различным размером, от сферической до стержневидной формы. Как видно из (рис. 1, а) при концентрации 0,025 мас. %  $\text{AgNO}_3$  в структуре Na-КМЦ с СЗ-0,85 и СП-600 формируются кластеры серебра  $\text{Ag}_4^{2+}$ . При добавлении 0,25 мас. %  $\text{AgNO}_3$  в структуре Na-КМЦ с СЗ-0,85 и СП-600 (рис. 1, б), формируются сферические наночастицы серебра с размером 5-25 нм.



Концентрации [Na-КМЦ]=2 %; Время УФ – облучения 30 мин. (а – 0,025, б – 0,25, в – 2,5 мас. %. AgNO<sub>3</sub>.)

Рис. 1. АСМ снимки и распределение частиц по размерам для образцов пленок Na-КМЦ, содержащих стабилизированных наночастиц серебра: а – сферические 1-10 нм; б – сферические 5-25 нм; в – наностержни l=40-80 нм, d=10-15 нм

При увеличении концентрации азотнокислого серебра в структуре Na-КМЦ с СЗ-0,85 и СП-600 до 2,5 мас. % (рис. 1, в), формируются наночастицы серебра стержневидной структуры с размером 40-80 нм по длине и 10-15 нм по ширине. На рис. 1 так же представлены распределения частиц наносеребра по размерам для сферических и стержневидных их форм в пленках Na-КМЦ.

Бактерицидную активность образцов пленок Na-КМЦ, содержащих ионы и наночастицы серебра, изучали на условно патогенных тест-культурах *Staphylococcus epidermidis* и *Candida albicans*. Установлено, что пленки Na-КМЦ, содержащие наночастицы серебра с размерностью 5-25 нм, полностью подавляют рост штаммов *Staphylococcus epidermidis* и дрожжевых грибов *Candida albicans* и являются наиболее активными.

Образцы пленок Na-КМЦ, содержащие стержневидные, относительно крупные ( $l_1=40-80$  нм,  $h_2=10-15$  нм) наночастицы, менее активны, по отношению наночастицам сферической структуры с размерностью 5-25 нм, что так же объясняется низкими значениями их площади поверхности [2]. Пленки Na-КМЦ, содержащие кластеры Ag<sub>4</sub><sup>2+</sup>, оказались также менее активными по отношению к пленкам Na-КМЦ, содержащим наночастицы серебра с размерностью 5-25 нм.

На основании результатов исследований выбраны следующие оптимальные условия формирования наночастиц серебра в пленках «Нанодерм». Время УФ-облучения 30 минут, содержание Na-КМЦ в растворе 0,008 моль, а содержание  $\text{AgNO}_3$  в растворе 0,00003 моль и глицерин 0,3 %. В выбранных условиях формируются сферические наночастицы серебра с размером 5-25 нм.

На опытном производстве Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан наработаны 5 серий стерильных имплант-пленок в количестве 50 штук толщиной 60-300 мкм, размером по ширине 12 см и длине 16 см.

На основании результатов лабораторных исследований разработана технологическая схема производства биоразлагаемых, бактерицидных пленок Na-КМЦ, содержащих стабилизированные наночастицы серебра, которая представлена на рис. 2.

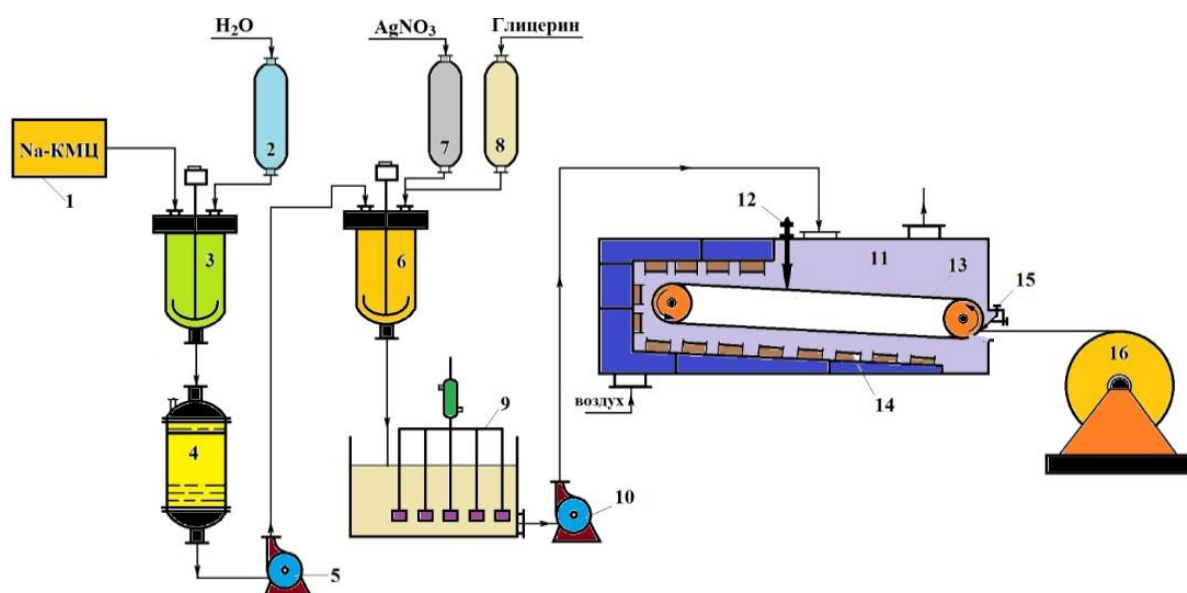


Рис. 2. Технологическая схема производства биоразлагаемых, бактерицидных пленок «Нанодерм» с наночастицами серебра: 1 – весовая для очищенной Na-КМЦ; 2 – мерник для дистиллированной воды; 3 – реактор для приготовления раствора Na-КМЦ; 4 – пневмо фильтрационный узел для фильтрации раствора Na-КМЦ; 5, 10 – насос; 6 – реактор для получения полимерного комплекса  $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$ ; 7, 8 – мерник для раствора азотнокислого серебра; 9 – ультразвуковой диспергатор полимерного комплекса  $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$ ; 11 – система для формирования и облучения полимерного комплекса  $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$ ; 12 – регулятор толщины слоя гидрогеля  $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$ ; 13 – барабан для отливки пленки  $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$ ; 14 – ультрафиолетовая лампа для восстановления иона серебра до наночастиц; 15 – регулируемый нож; 16 – премный барабан для бактерицидной пленки «Нанодерм»

Впервые показана возможность получения образцов биоразлагаемых пленок Na-КМЦ обладающих бактерицидными свойствами посредством формирования в их структуре наночастиц серебра под воздействием ультрафиолетового облучения.

Экспериментально установлено, что в зависимости от концентрации полимерной подложки, ионов серебра и условий УФ-облучения в структуре Na-КМЦ формируются стабилизированные наночастицы серебра от сферической до стержневидной формы с различными их величинами размеров. Найдены оптимальные условия формирования как сферических так и стержневидных структур наночастиц серебра с заданной величиной их размеров в зависимости от параметров реакции.

Разработана принципиальная технологическая схема и технология производства биоразлагаемых бактерицидных пленок Na-КМЦ содержащих наночастицы серебра, с заданными размерами обладающие бактерицидными и бактериостатическими свойствами, предназначенные для лечения ожогов и трофических язв.

*Работа выполнена при финансовой поддержке международного проекта Узбекистан-Белоруссия № MRB-2021-548 “Создание модифицированных органическими и полимер-неорганическими покрытиями волокнистых материалов различного функционального назначения” (01.12.2021г.-30.11.2023 г.) Министерства инновационного развития РУз и при финансовой поддержке программы фундаментальных работ Института химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан на 2020-2024 годы “Фундаментальные аспекты создания наноструктурных полимерных форм лекарственных средств и изделий медицинского назначения – будущее наночастиц в организме”.*

### Список литературы

- [1] Soni, B. Salopek-Bondi Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria //J. Colloid Interface Sci. 2004 27. P. 70-82.
- [2] Юнусов Х.Э., Рашидова С.Ш., Сарымсаков А.А. Структура и свойства биоразлагаемых пленок карбоксиметилцеллюлозы, содержащих наночастицы серебра // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – Москва, 2014. – т. 56. – № 3. – С. 1- 6.

**Д.В. Жильцов<sup>1</sup>, О.С. Бровко<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, Т.А. Бойцова<sup>1</sup>,  
А.Д. Ивахнов<sup>1,2</sup>, А.А. Слобода<sup>1</sup>**

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

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

## **ВЫДЕЛЕНИЕ ХИТИНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ИЗ ГРИБОВ ТРАДИЦИОННЫМИ И СОВРЕМЕННЫМИ МЕТОДАМИ**

A technology has been developed for isolating chitin-containing complexes from the biomass of the fruiting body of the fungus *Fomes fomentarius* and the thalli of the lichen *Peltigera aphthosa*. The average yield of chitin-containing complexes obtained by acid-base hydrolysis from the lichen thallus was 27.2 %, from the fungus – 42.5 %. Using the method of supercritical fluid extraction with carbon dioxide, chitin-containing complexes from fungus and lichen were obtained, which are characterized by a higher yield of the target product – 87.3 %. However, the resulting sorbents have a lower degree of purification due to the peculiarity of the extractant (supercritical fluid), which is not capable of removing protein components and minerals to the required extent.

Хитин – один из самых распространенных наряду с целлюлозой полисахарид, который ежегодно на Земле воспроизводится по массе в  $\approx 100$  миллиардов тонн [1]. Хитин и целлюлоза имеют много общего, например, нерастворимость в воде и обычных органических растворителях, биоразлагаемость и образование иерархических нановолокнистых многоуровневых материалов. Хотя химическое строение хитина очень похоже на структуру целлюлозы, он обладает дополнительными уникальными свойствами, такими как биодоступность, антибактериальные свойства и иммунная активность. Таким образом, исследования по выделению хитина в качестве нового передового материала в последнее время значительно расширились во многих странах.

Хитин является основным компонентом экзоскелета членистоногих, включая ракообразных и насекомых, клеточных стенок грибов, а также клювов и гладиусов моллюсков. Подобно большинству биологических конструкций, хитин образует комплексы с другими веществами и имеет различные кристаллические алломорфы. В животных источниках хитин образует белковые комплексы, так в покрывных оболочках насекомых хитин ковалентно связан с белками и с большим количеством пигментов меланинового типа, а в растениях связан с другими полисахаридами (глюканами), содержащими дополнительные функциональные группы с рядом уникальных свойств [2].

Среди растительных природных источников следует отметить различные классы грибов: высшие базидиомицеты (дереворазрушающие грибы), аскомицеты, дейтромицеты и низшие мицелиальные грибы, не образующие

плодовые тела, а также особая группа лишенизированных грибов (лишайники), в которых гриб и одноклеточная зеленая или сине-зеленая водоросль образуют единый организм [3].

Традиционно для выделения хитинсодержащих комплексов (ХСК) из растительных источников (грибов) применяют ферментативные и химические методы. Ферментативный метод обладает существенными недостатками: высокая стоимость ферментных препаратов, неполное удаление белка, что сказывается на качестве целевого продукта и ограничивает возможность его применения в качестве энтеросорбента.

Химические методы основаны на последовательной обработке сырья растворами сильных кислот и оснований. Особенностью метода является необходимость подбора условий обработки (концентрация кислот и щелочей, температура, продолжительность процесса и количество стадий) в зависимости от структуры и морфологии исходной растительной биомассы.

Помимо традиционных схем ХСК из растительной биомассы также может быть получен с применением современного экстракционного метода – сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ), позволяющего извлечь низкомолекулярные компоненты – биологически активные вещества (БАВ) с одновременным получением твердых остатков в виде шрота. Работы по изучению биологических и физико-химических свойств твердых остатков единичны [4, 5].

Таким образом, целью работы являлось выделение хитинсодержащих комплексов из грибов традиционными и современными методами.

Для выделения ХСК использовали эпигейный листоватый лишайник вида *Peltigera aphthosa* и дереворазрушающий гриб *Fomes fomentarius*, отобранные на территории Приморского района Архангельской области.

Для выделения ХСК из плодового тела гриба и таллома лишайника применяли двух (1) и трех (2) стадийную последовательную обработку, соответственно (в скобках указан гидромодуль процесса):



При разработке оптимальных условий выделения ХСК из биомассы гриба варьировали температуру и продолжительность обработки при постоянной концентрации растворов кислоты и щелочи. Для выделения ХСК из таллома лишайника варьировали концентрацию растворов щелочи и кислоты, температуру при продолжительности каждой стадии 2 ч.

В ходе проведенного кислотнo-щелочного гидролиза (КЩГ) были определены следующие оптимальные параметры условий обработки биомассы гриба *F. fomentarius*:

- первая стадия – обработка раствором 2 М HCl при 60 °С (4–6 ч),
- вторая стадия – обработка раствором 2 М NaOH при 80 °С (6–7 ч).

Для таллома лишайника оптимальные условия КЩГ определены следующие:

- первая стадия – обработка раствором 1 % NaOH при 80 °С,
- вторая стадия – обработка раствором 1 % HCl при 50 °С,
- третья стадия – обработка раствором 2 % NaOH при 80 °С.

Продолжительность каждой стадии – 2 часа.

СКФЭ диоксидом углерода выполнена на установке SFE 5000 (Waters, США). После установления требуемой температуры (40, 60 или 80 °С) проводили процесс экстракции при скорости потока углекислоты 2 мл/мин с добавлением этанола (0,2 мл/мин), давлениях 150, 250, 300, 350 или 400 атм. при продолжительности процесса 60 мин.

Результаты исследования по СКФЭ биомассы гриба показали, что увеличение температуры (от 40 до 60 °С) и давления экстракции (от 250 до 400 атм.) не значительно повлияло на выход ХСК, который изменяется в пределах от 87,3 до 92,9 %. Высокие выходы целевого продукта обусловлены низкой степенью очистки от побочных компонентов: белок, минеральные компоненты, различные полисахариды, которые не извлекаются в ходе экстракции.

При определении оптимальных параметров процесса выделения ХСК методом СКФЭ из талломов лишайников *P. apthosa* также было проведено 10 опытов. Показано, что выход ХСК при СКФЭ лишайника также существенно не зависит от температуры и давления процесса и изменяется от 94,5 до 99,5 %.

В целом, ХСК, полученные методом СКФЭ, характеризуются значительно большим выходом сорбента (более 87 %) как из биомассы гриба, так и лишайника, что свидетельствует о более полном использовании растительной биомассы при их переработке методом СКФЭ. При этом недостаточное удаление экстрактивных веществ при СКФ-обработке может приводить к существенному снижению сорбционной емкости полученных ХСК. Кроме того, метод СКФЭ имеет ряд недостатков, среди которых необходимость проведения процесса при высоких давлениях и затраты на дорогостоящее оборудование.

*Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства экономического развития, промышленности и науки Архангельской области (тема № 122111400010-7 «Комплексная переработка биомассы дереворазрушающих грибов с получением биологически активных веществ» с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА УрО РАН).*

## Список литературы

1. Yan N., Chen X. Don't Waste Seafood Waste. *Nature*. – 2015. – P. 155-157.
2. N.A.R. Gow, J.P. Latge, C.A. Munro. *The Fungal Kingdom*. ASM Press, Washington, DC, USA. 2017. p. 1160.
3. Мейчик Н.Р., Воробьев Д.В. Хитин-глюкановый комплекс в клеточных стенках лишайника *Peltigera aphthosa* // Прикладная биохимия и микробиология. – 2012. – Т. 48. – №3. – С. 340–345.
4. Сорбционные свойства хитин-содержащих комплексов, выделенных из талломов лишайников методом сверхкритической флюидной экстракции / Д.В. Жильцов, О.С. Бровко, К.Г. Боголицын [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 11-2. – С. 210-215.
5. Isolation of chitin-containing complexes from the thallus of the lichen species *Peltigera aphthosa* / O.S. Brovko, A.D. Ivakhnov, D.V. Zhiltsov [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2022. – Vol. 16, № 8. – P. 1332-1340.

**Д.Н. Закусило<sup>1,2</sup> Э.И. Евстигнеев,<sup>1</sup> А.В. Васильев<sup>1,2</sup>**

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,  
Санкт-Петербургский государственный университет, zakusilo@inbox.ru*

## СТРОЕНИЕ ОКИСЛЕННОГО ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ НЕГО ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

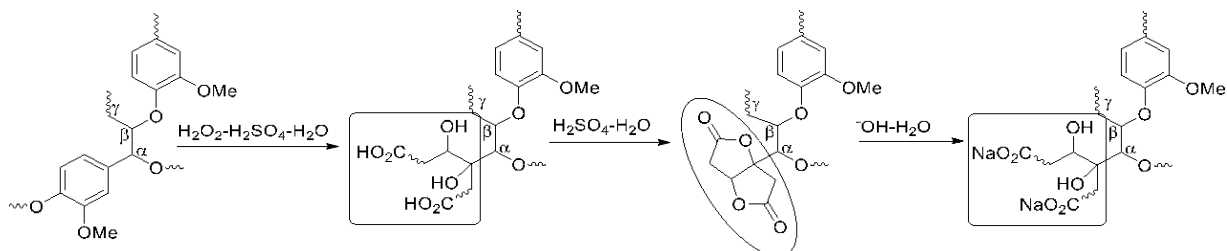
Valorization of industrial hydrolysis lignin is an actual goal of chemistry and technology. We have developed the method of oxidation of hydrolysis lignin (OHL) by  $H_2O_2$  in  $H_2SO_4$ . The structure of OHL contains fragment of dilactone of 3,4-dihydroxyadipic acid. That gives to OHL rather high reactive properties. OHL was converted into reactive chloro-derivative. The latter was transformed into ether-ester and amide derivatives, that may be practically valuable materials. These transformations open up new routes in valorization of hydrolysis lignin.

Гидролизный лигнин является крупнотоннажным отходом, запасы которого оцениваются на территориях стран бывшего СССР примерно в 100 млн. тонн. Он представляет собой источник различных низкомолекулярных и олигомерных органических веществ. Однако, в настоящее время не существует технологических схем по масштабной переработке такого лигнина в практически значимые вещества и материалы. Поэтому разработка способов его утилизации и переработки представляет собой актуальную задачу для технологии и решения экологических проблем.

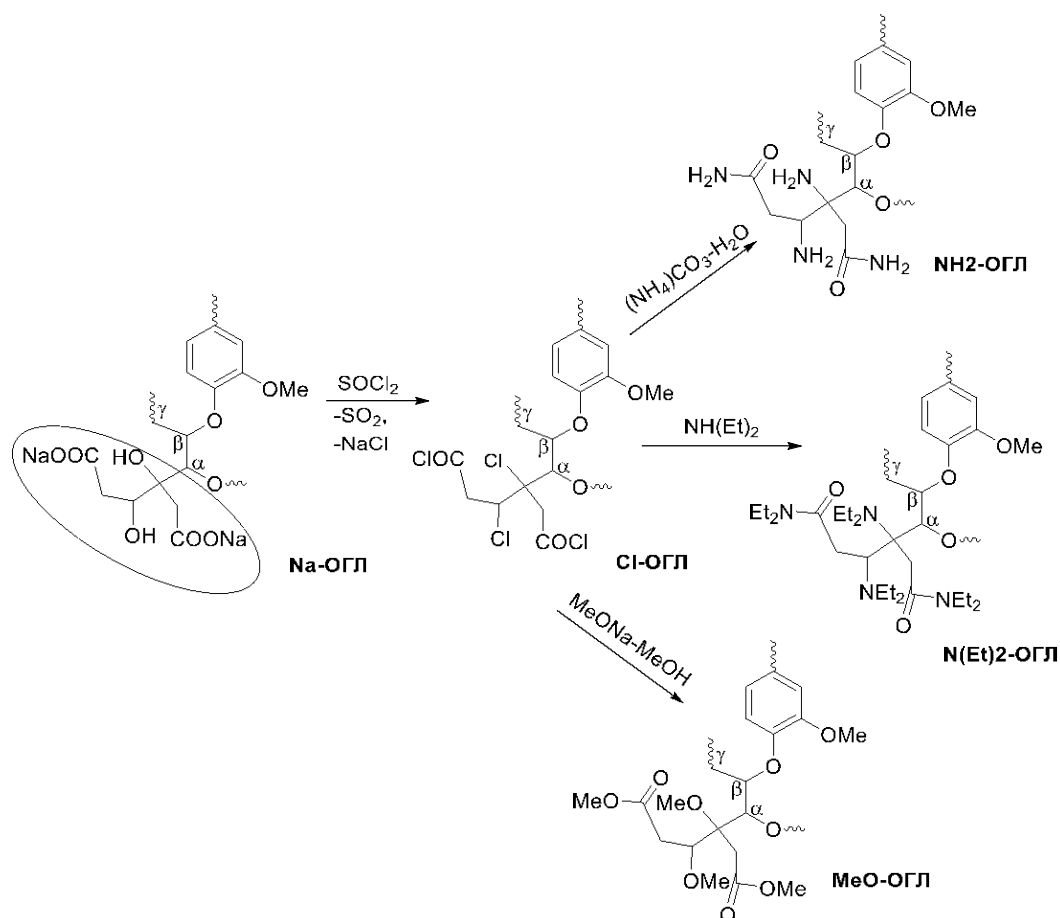
Нами осуществлено окисление промышленного гидролизного лигнина (ГЛ) Кировского биохимического завода в системе  $H_2O_2$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$  [1]. В результате получен окисленный гидролизный лигнин (ОГЛ), в струк-



туре которого содержатся бис- $\gamma$ -лактоновые фрагменты, формирующиеся при окислении ароматических колец фенолпропановых единиц лигнина [2]. Такие бис- $\gamma$ -лактоновые структуры в щелочной среде переходят в динатриевую соль 3,4-дигидроксиадипиновой кислоты (**Na-ОГЛ**).



Для превращения **ОГЛ** в ценные химические соединения проведен синтез соответствующего хлорпроизводного (**Cl-ОГЛ**) путем реакции **Na-ОГЛ** с тионилхлоридом. **Cl-ОГЛ** является высоко реакционноспособным соединением при взаимодействии с различными нуклеофилами. Так, в реакциях с карбонатом аммония или диэтиламином **Cl-ОГЛ** превращается в amino-амидные производные **NH<sub>2</sub>-ОГЛ** или **N(Et)<sub>2</sub>-ОГЛ** соответственно. В реакции с метилатом натрия в метаноле образуется вещество, содержащее метокси- и метоксикарбонильные функциональные группировки (**MeO-ОГЛ**).



Таким образом, нами предложены пути превращения окисленного гидролизного лигнина в новые практически значимые материалы.

#### Список литературы

[1] Evstigneyev E.I., Yuzikhin O.S., Gurinov A.A., Ivanov A.Yu., Artamonova T.O., Khodorkovskiy M.A., Bessonova E.A., Vasilyev A.V. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **2016**, V. 36, N. 4, P. 259-269.

[2] Zakusilo D.N., Evstigneyev E.I., Ivanov A.Yu., Mazur A.S., Bessonova E.A., Mameri O.A., Vasilyev A.V. Structure of oxidized hydrolysis lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **2023**, accepted paper.

**Ш.А. Йүлдошов, И.Ш. Гойибназаров, А.А. Сарымсаков, С.Ш. Рашидова**

*Институт химии и физики полимеров АН РУз*

### **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОСВОЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООЧИЩЕННОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**Annotation.** In this work, a new method for obtaining highly purified carboxymethyl cellulose from its technical grades has been developed. It has been established that when using the developed new purification method, the purified CMC samples do not contain products of side reactions and impurities of heavy metals. The developed method allows to improve the quality indicators and reduce the cost of highly purified carboxymethyl cellulose by reducing the consumption of ethyl alcohol.

Очищенная КМЦ широко применяется в пищевой, фармацевтической медицинской, парфюмерно-косметической и других отраслях промышленности.

К основным производителям очищенной КМЦ в мире относятся Франция, США, Китай, Финляндия. Эти страны в основном обеспечивают потребность других стран очищенной Na-КМЦ.

Очищенная КМЦ в Республике не производится, и потребность удовлетворяется только за счет импорта. По данным таможенных служб РУз в период 2016-2017 гг, в соответствии 143 импортных контрактов в Республике завезено 247,3 т очищенной Na-КМЦ.

В настоящее время в мире имеют несколько способов получения очищенной КМЦ, из них непрерывный и периодический способы освоены в промышленном масштабе.

При использовании известных технологий очистки Na-КМЦ, в основу которой заложена промывка технических марок Na-КМЦ, содержащий до 50 % сопутствующих органических и неорганических солей, водно-органическими смесями при температуре 75-85<sup>0</sup>С. Действующая технология материало- и энергозатрат, в которых используется большое количество органических реагентов (этиловый, метиловый спирт) и энергоносителей, что расход спирта является до 12 т на 1 т очищенной КМЦ. Поэтому, в настоящее время килограмм очищенных марок КМЦ на мировом рынке оценивается от 20 до 40 долларов за килограмм в зависимости от степени чистоты.

Целью данной работы была разработка энерго- и материалосберегающие способов получения очищенной КМЦ и исследование их состава, структуры и свойства.

В данной работе исследованы процесс очистки технических марок КМЦ различными способами, разработана усовершенствованная новая технология, установлены оптимальные условия получения очищенной КМЦ, изучены влияние СЗ, СП и содержание основного вещества на состав и свойства продукта.

На основе проведенных исследований нами разработан усовершенствованный способ получения очищенной КМЦ сущность, которой заключается тем, что процесс очистки технической КМЦ раствором этилового спирта проводится использованием 0,3-0,6 % уксусной кислоты.

Добавление уксусной кислоты в состав промывающего агента способствует нейтрализовать свободной гидроксида натрия в технической КМЦ и уменьшить рН среды, снизить расхода этилового спирта в два раза.

Установлено, что при обработке технической КМЦ водными растворами этилового спирта содержащий уксусную кислоту степень очистки достигает на 98,5 % при 3 кратном промывки.

Для получения Na-КМЦ, отвечающей требованиям фармацевтической и пищевой промышленности, нами также разработан новый способ очистки технических марок КМЦ, обеспечивающий необходимый уровень чистоты, посредством её обработки водным раствором минеральных кислот, с последующей промывкой продукта водой и обработкой спиртовым раствором щелочи из не растворимого в воде Н-КМЦ в водорастворимое Na-КМЦ. Сущность данного способа заключается в том, что на первой стадии процесса очистки, Na-КМЦ переводится в кислую водонерастворимую форму Н-КМЦ, путем ее обработки водными растворами минеральных кислот. Затем нерастворимая в воде Н-КМЦ промывается водой, откуда удаляется основное количество неорганических и органических примесей. После чего, Н-КМЦ переводится в Na-КМЦ, путем обработки расчетным количеством спиртового раствора NaOH.

Установлено, что применение разработанного нового способа очистки, более эффективнее и менее трудоемко, т.к. процесс очистки протекает значительно быстрее, по сравнению с другими способами.

Методом атомно-адсорбционной спектроскопии установлено, что в составе очищенных образцов Na-КМЦ по новому способу содержание тяжелых металлов не превышает их допустимые концентрации в образцах КМЦ используемых в фармацевтической и пищевой промышленности.

**А.П. Карманов<sup>1</sup>, Л.С. Кочева<sup>2</sup>, А.В. Канарский<sup>3</sup>, Э.И. Семенов<sup>4</sup>,  
Н.И. Богданович<sup>5</sup>**

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

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

<sup>3</sup>КНИТУ, г. Казань, Россия

<sup>4</sup>ФГБУ «ФЦТРБ-ВНИВИ», г. Казань, Россия

<sup>5</sup>САФУ, г. Архангельск, Россия<sup>5</sup>

## **СТРУКТУРА И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИОКСАНЛИГНИНОВ В ОТНОШЕНИИ МИКОТОКСИНА F-2**

A study of the features of the chemical structure and adsorption capacity of lignins of various botanical origin in relation to the mycotoxin zearalenone (F-2) was carried out.

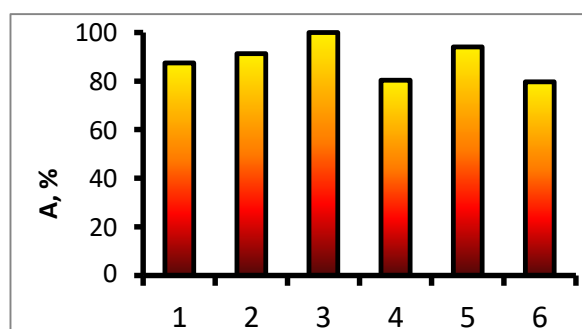
В настоящее время процессы заражения пищевого сырья, продуктов питания, растительных кормов для сельскохозяйственных животных токсинобразующими грибами не только не замедляются, но и характеризуется ощутимым ростом. К числу опасных для млекопитающих относится микотоксин зеараленон (F-2), продуцируемый микроскопическими грибами из рода *Fusarium* (*F. graminearum*), который способен оказывать эстрогенное, мутагенное, тератогенное и канцерогенное действие. Один из путей профилактики микотоксикозов, обусловленных F-2 токсином, связан с использованием адсорбентов на основе высокомолекулярных природных соединений. Эффективным методом снижения негативного действия микотоксинов является введение в рацион кормления животных адсорбентов. Ранее проведенные исследования показали возможность использования для этих целей технических лигнинов. Главным недостатком таких адсорбентов является изменчивость состава препаратов, а также наличие нежелательных

примесей в виде золы и соединений серы. Цель работы состояла в оценке адсорбционной способности лигнинов, выделенных из некоторых видов природного растительного сырья, в отношении микотоксина F-2 и установлении зависимости адсорбционной способности от химической структуры и поверхностных свойств лигнинов.

В качестве сырьевого источника для выделения препаратов лигнина использовали древесину ореха грецкого (ЛК-1), ели (ЛК-2), дуба (ЛК-3), а также недревесное растительное сырье: стебли лебеды (ЛК-4), топинамбура (ЛК-5) и ржи (ЛК-6). Препараты лигнинов получали методом Пеппера с использованием водного диоксана (9:1) в присутствии HCl (0.7 %) при температуре кипения. Полученный раствор диоксанлигнина упаривали в вакууме, конечный продукт высаживали в 1 %-ный раствор сульфата натрия. Определение функциональных групп (ОН<sub>ф</sub>, COOH, ОСН<sub>3</sub>) проводили по стандартным методикам. Содержание углерода и водорода определяли с помощью анализатора фирмы Hewlett Packard (США). Для количественного анализа микотоксина F-2 использовали метод иммуноферментного анализа с применением специального набора Ridascreen FAST Zearalenon (производство «R-Biopharm»).

Одной из наиболее важных сорбционных характеристик адсорбентов является показатель прочной адсорбции A, оцениваемый нами по результатам сорбции-десорбции микотоксина при различных значениях pH. На рисунке представлены результаты оценки показателя A для исследуемых препаратов лигнина. Из полученных данных следует, что наиболее эффективным адсорбентом микотоксина F-2 является образец ЛК-3, выделенный из вторичной ксилемы дуба.

В представленной работе обсуждаются результаты сорбции F-2 во взаимосвязи с особенностями химической структуры различных образцов лигнина и параметрами их поверхностно-пористой структуры. Расчеты корреляционных соотношений между адсорбционной способностью и физико-химическими характеристиками лигнинов указывают на ключевую роль механизмов хемосорбции.



Показатель прочной адсорбции микотоксина F-2 различными образцами лигнина:  
1 – ЛК-1, 2-ЛК-2, 3- ЛК-3, 4- ЛК-4, 5- ЛК-5, 6 –ЛК-6

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00196, <https://rscf.ru/project/22-13-00196/>.*

**А.С. Кириллов<sup>1</sup>, Н.И. Горшков<sup>1</sup>, И.И. Малахова<sup>1</sup>, В.В. Захаров<sup>1,2</sup>,  
В.Д. Красиков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г.  
Санкт-Петербург, Россия

## **ВЫДЕЛЕНИЕ ГЛИКОПРОТЕИНОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ФЛЭШ-ХРОМАТОГРАФИИ НА СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СОРБЕНТАХ**

In this work, glycoproteins were isolated using flash chromatography on originally prepared hypercrosslinked polystyrene sorbents from potato rootlets. The composition of glycoprotein was confirmed by size-exclusion chromatography, gel-electrophoresis, gas and thin layer chromatography.

Растительные биополимеры, обладающие биологической активностью, широко применяются в различных областях медицины. Особый интерес представляют растительные полисахариды, а также их комплексы и конъюгаты с белками, характеризующиеся высокой биологической активностью. В связи с этим выделение и исследование гликопротеинов/протеогликанов, содержащихся в растительном сырье, является актуальной задачей.

Многостадийные экстракционно-осадительные методы, наиболее часто применяющиеся при выделении биополимеров из растительного сырья, характеризуются низкой эффективностью и воспроизводимостью. Также одной из ключевых проблем при выделении растительных биополимеров является сложность отделения продуктов суберинизации (липидные полимеры, суберины, лигнины), образующихся в процессе заготовки растительного сырья, от целевых биополимеров.

Эффективным методом выделения биополимеров из растительного сырья является флэш-хроматография на различных неподвижных фазах (модифицированные силикагели, пористый графит). В последние десятилетия возрос интерес к применению сверхсшитых полистирольных сорбентов в качестве стационарной фазы, которые обладают крайне высокой сорбционной емкостью (до 2000 м<sup>2</sup>/г), уникальной морфологической структурой, а также позволяют работать в водных и водно-органических средах.

Таким образом, цель работы заключалась в разработке экспрессного и эффективного хроматографического метода выделения гликопротеинов из растительного сырья на сверхсшитых полистирольных сорбентах в качестве

стационарной фазы. В качестве исходного растительного сырья использовали проростки (быстро делящиеся клетки) картофеля.

Разработанная флэш-хроматографическая система включала две колонки, заполненные синтезированным оригинальным сверхсшитым полистирольным сорбентом с размером частиц 40-150 мкм. Размер частиц в колонке для предварительной очистки составлял 100-150 мкм, в колонке для тонкой очистки – 40-60 мкм. Такой размер частиц обеспечивает баланс между эффективностью флэш-хроматографической системы и низким давлением в ней. Данные, полученные с помощью метода тепловой адсорбции-десорбции азота, свидетельствуют о наличии в структуре сорбента микро-, мезо- и макропор, а значение удельной внутренней поверхности составило 800 м<sup>2</sup>/г. Эффективная регенерация сорбента, осуществляемая смесью этанол-вода, свидетельствует о возможности его многократного использования.

Анализ состава полученного продукта осуществляли с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии, гель-электрофореза, а также тонкослойной и газовой хроматографии. Для анализа состава продукта методами тонкослойной и газовой хроматографии был проведен гидролиз полученного продукта трифторуксусной кислотой.

Методом эксклюзионной жидкостной хроматографии было показано, что целевой продукт является монокомпонентным макромолекулярным соединением. Методом гель-электрофореза выявлено наличие белка с молекулярной массой около 60 кДа. Газохроматографический анализ показал, что в состав продукта наряду с белковой компонентой входит также и полисахаридная, состоящая преимущественно из фрагментов арабинозы и галактозы. Эти данные находятся в соответствии с результатами, полученными методом ТСХ, которые свидетельствуют о том, что белок, входящий в состав выделенного продукта, содержит 14 аминокислот, а полисахарид – арабинозу и галактозу.

Таким образом, разработанная флэш-хроматографическая система со сверхсшитым полистирольным сорбентом в качестве стационарной фазы позволила эффективно удалить продукты суберинизации из растительного экстракта и выделить продукт, предположительно являющийся гликопротеином на основе арабиногалактана.

**Е.С. Кокина, Т.Е. Бойкова**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск*

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ ИЗ ШЛАМ-ЛИГНИНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ КОБАЛЬТА**

This article examines the effect of the pH of the medium on the efficiency of sorption of cobalt ions from aqueous solutions. The study of the effect of the reaction of the medium on sorption with carbon sorbents will make it possible to develop a cost-effective water purification technology and reduce the amount of accumulated large-tonnage waste from coagulation wastewater treatment of the pulp and paper industry by pyrolysis. Static sorption of cobalt was carried out in accordance with GOST 33587-2015. The optimal pH range for effective isotope extraction from the medium has been determined. The specific absorption in each pH range is calculated. A graph of the dependence of the equilibrium concentration of radionuclide on time at different pH values of the medium is constructed.

**Введение.** Производство и потребление активированных углей из органических материалов имеет устойчивую тенденцию к росту. Мировое потребление АУ из углеродсодержащих материалов составляет порядка  $1,0 \cdot 10^6$  тонн в год. Согласно [5] основными потребителями подобных сорбентов является пищевая промышленность (42 %), технологическое использование (38 %), охрана окружающей среды (10 %). Химическая переработка древесины приводит к образованию отходов коагуляционной обработки сточных вод (шлам – лигнин). Отходы содержат лигноидные вещества с процентным содержанием от 50- 53 %, активный ил 15- 25 %, глинозем – 5-10 %, полиакриламид – 5 %, целлюлозное волокно – 5 % [9]. По данным [7] в картах – накопителях Байкальского ЦБК накоплено от 6 до 8 млн. т<sup>3</sup> шлам - лигнина. Данный отход относится к 4 классу опасности и не является токсичным веществом для растительного покрова и живых организмов. Однако, в мировой практике отсутствуют экологически безопасные практические решения по утилизации шлам лигнинов в связи с недостатком информации об их составе. Применяемым направлением утилизации является термическое сжигание. Альтернативным рациональным методом принято считать пиролизное сжигание с дальнейшей возможностью получения товарного продукта – высококачественных адсорбентов.

Исследования возможности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, проведенные отечественными и зарубежными исследователями, показали эффективность использования для этой цели различных типов цеолитов [2], карбонатсодержащих терпенов [3,4], природных минералов



(доломита) [5], сорбента на основе алюмосиликатного сырья [6], углеродных адсорбентов на основе растительного сырья (лигнина) [7] и отходов различных производств [8], волокнистых ионитов [9] и т. д. Перспективными сорбентами являются углеродные материалы, за счет сочетания в одном сорбенте фильтрующих и сорбционных свойств, высокой удельной поверхности и развитой пористости [10].

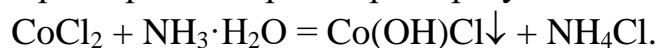
Одной из областей использования углеродных адсорбентов является очистка природной и сточной воды. К тяжелым металлам, содержащимся в воде, относятся кобальт, свинец, медь, ртуть и никель. Кобальт является ксенобиотиком и может быть обнаружен в природных водах, сточных водах металлургических предприятиях, в жидких радиоактивных отходах атомной промышленности. Согласно [7] кобальт обладает патологическим эффектом на функцию щитовидной железы, может способствовать возникновению опухолей. Внесен в перечень канцерогенов «Агентства по исследованию рака Международной Организации Здравоохранения» IARC.

Целью исследования является: определение оптимального диапазона водородного показателя для наиболее эффективной очистки активированными углями из шлам-лигнина  $\text{Co}^{2+}$  из водных растворов; установление времени химического равновесия.

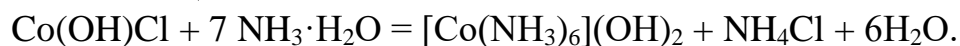
**Методы исследования.** Образцы активного угля из шлам-лигнина получены предпиролизом отхода коагуляционной очистки сточных вод, в результате которого был получен уголь – сырец с дальнейшим активацией угля сырца на базе кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств, ВШЕНиТ, САФУ [10].

Изучение процесса сорбции проводили в статических условиях по изотопу  $\text{Co}^{59}_{27}$ . Исследование осуществляли на модельном растворе сточных вод с концентрацией тяжелого металла 40 мг/мл, приготовленном из тетрагидрата кобальта  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Корректировку pH среды осуществляли водным раствором аммиака.

При  $7 \leq \text{pH} \leq 10$  в растворе образуется основная соль синего цвета



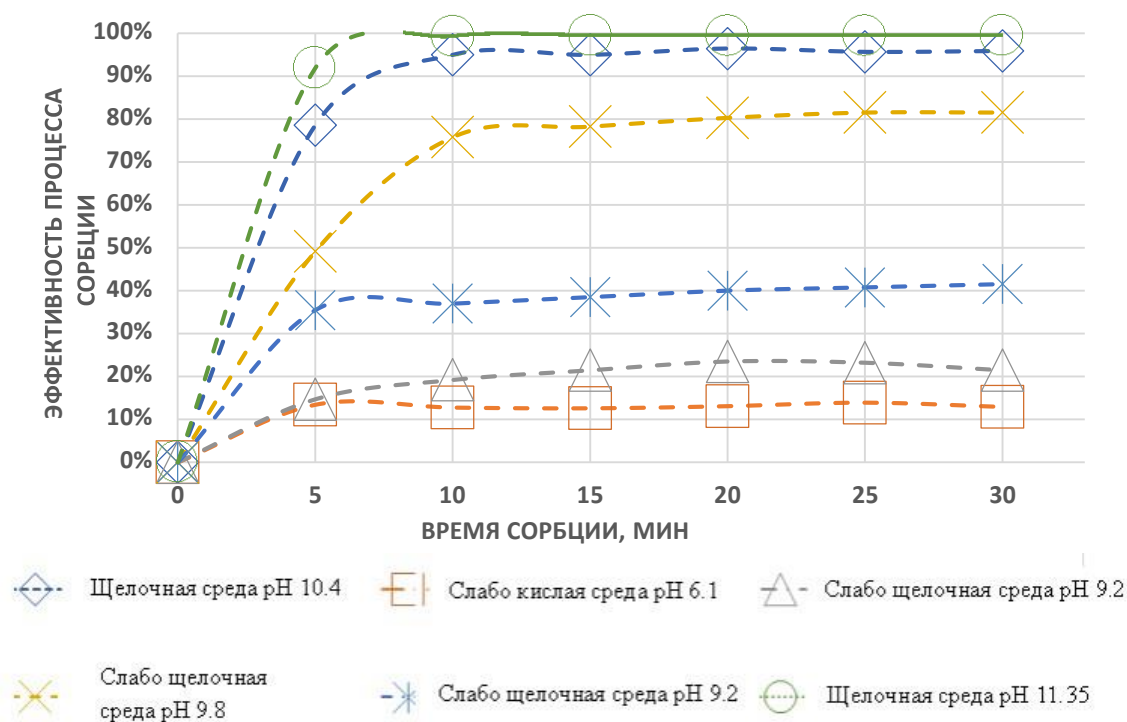
При  $\text{pH} > 10$  соль растворяется с образованием аммиачного комплекса грязно-желтого цвета.



Адсорбцию изотопа  $\text{Co}^{59}_{27}$  производили в соответствии с ГОСТ 33587-2015 [7]. Сорбционные свойства активных углей из шлам-лигнина исследовали путем временного разового контакта фаз с последующим их разделением. Для экспериментального определения времени установления химического равновесия при разных значениях pH в течение 30 минут с шагом

5 минут проводили отбор проб и их анализ на конечное содержание вещества в воде. Определение  $\text{Co}^{2+}$  выполняли водно –ацетоновым методом по методике [3] с роданидом аммония. При реакции кобальта с роданидом аммония образуется соединение, окрашенное в синий цвет, которое из водного раствора экстрагируется в уксусный спирт и служит для фотометрического определения [9].

**Результаты исследования и их обсуждение.** По результатам лабораторного испытания были построены изотермы эффективности сорбции в зависимости от реакции среды (см. рисунок).



Изменение эффективности сорбции  $\text{Co}^{2+}$  из модельных растворов различного pH со временем

Анализируя полученные данные, наблюдаем, что для сорбентов из шлам -лигнина сорбция преимущественно идет в области 9.8 -11,35 ед. pH. Максимальная эффективность сорбции  $\text{Co}^{2+}$  равна 98 % при щелочной среде с pH 11.35. Неудовлетворительные результаты сорбции (эффективность 13 %) сорбент показывает в кислой среде.

Доказано, что наиболее эффективным диапазоном pH является от 9.8 до 11.35.

**Заключение.** Таким образом, на основании полученных данных, выявлено, что с повышением pH среды увеличивается эффективность процесса сорбции  $\text{Co}^{2+}$  активным углем из шлам-лигнина. Химическое равновесие устанавливается через 10 минут после начала проведения эксперимента

независимо от рН среды. Выявленные технологические особенности можно рекомендовать для промышленного применения.

### Список литературы

1. Merhael F.M., Ibrahim G.S., Aly H.F., Выделение  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{60}\text{Co}$  из отходов PWR с использованием гексацианокобальтата(3) кобальта(2). *Radioactive Waste Management and Nuclear Fuel Cycle*, 1988, vol. 11(1), p. 77-87.
2. ГОСТ 33587-2015. Уголь Активированный. Стандартный метод определения адсорбционной способности при малых концентрациях адсорбируемых веществ. Москва. Стандартинформ 2019. 15
3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов/ Москва: Мир, 1971. – 501 с.
4. Методы выделения цезия и кобальта на ионоселективных сорбентах. Отчет ВНИИАЭС тема 487 1989г.
5. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. – 1965.
6. Ремез В. П. и др. Повышение Эффективности локализации радионуклидов кобальт-60 и цезий-137 из жидких радиоактивных отходов в решении проблемы обеспечения радиационной безопасности АЭС // *Ядерная физика и инжиниринг*. – 2016. – Т. 7. – №. 2. – С. 129-137.
7. Романенко К.А., Богданович Н.И., Канарский А.В. Получение активных углей пиролизом гидролизного лигнина // *Известия ВУЗов. Лесной журнал*. 2017. №4 (358). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/poluchenie-aktivnyh-ugley-pirolizom-gidroliznogo-lignina> (дата обращения: 10.03.2023).
8. Рыбак Л.В., Алексеев Г.Ф., Бурцев С.В., Ефимов В.И., Корчагина Т.В., Шапранко Д.С. Углеродосодержащие сорбенты из отработанных шин для очистки карьерных вод // *Уголь*. 2018. №7 (1108). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/uglerodosoderzhaschie-sorbenty-iz-otrabotannyh-shin-dlya-ochistki-kariernyh-vod> (дата обращения: 23.02.2023).
9. Симаков Анатолий Викторович, Абрамов Ю.В., Проскуракова Н.Л. Радиационно-гигиенические аспекты управления безопасностью персонала // *Гигиена и санитария*. 2017. №9. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/radiatsionno-gigienicheskie-aspekty-upravleniya-bezopasnostyu-personala> (дата обращения: 14.03.2023).
10. Формирование адсорбционных свойств углеродных наноструктурированных материалов термохимической активации шлам-лигнина / К. Б. Воронцов, Н. И. Богданович, Е. Л. Седова, П. В. Соловьева // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. – 2021. – № 4(382). – С. 181-189. – DOI 10.37482/0536-1036-2021-4-181-189. – EDN NXHWOQ.
11. Хубецов С.Б., Корчагин Ю.П., Малинина Е.И., Изучение сорбционной очистки отходов АЭС, содержащих борную кислоту, от радионуклидов цезия кобальта на неорганических сорбентах., Отчет инв. N225-83-07, 1983.

**В.Ю. Конюхов, Н.И. Кудряшов, А.М. Мерецкий**

*РХТУ имени ДИ. Менделеева, volkon\_1@mail.ru*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

С каждым годом расширяется область применения растительных полимеров и продуктов их переработки в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.п. Примером могут служить хитозаны, которые применяют в качестве добавки в корма для животных, используют при изготовлении продуктов питания и косметики, применяют в продуктах биомедицины. Получают хитозан из хитина, в природе встречается в клеточных стенках клеток грибов отдела *Zygomycota* (в комплексе с хитином) и панцирях ракообразных. Другим примером могут служить активированные угли, которые получают в процессе переработки древесины, косточек плодов и т.п.

На кафедре физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева методом обращенной газовой хроматографии исследовали адсорбционные свойства различных адсорбентов и катализаторов [1].

Представляло интерес провести аналогичные исследования хитозанов, активированных углей и других продуктов переработки растительных полимеров. Измерения проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с катарометром в качестве детектора. Газом-носителем служил гелий с объемной скоростью 30 см<sup>3</sup>/мин. Тонкодисперсный порошок хитозана наносили на поверхность инертного носителя, который затем помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см. Тестирующие вещества (вода, гексан, хлороформ, СС<sub>4</sub>, этанол) вводили в испаритель хроматографа с помощью микрошприца объемом 1 мкл. Время удерживания  $t$  исследуемых веществ на выбранном носителе было пренебрежимо мало по сравнению с  $t$  на инертном носителе (флуоропак 80).

Получили изотермы адсорбции тестирующих веществ при различных температурах  $T$ , обрабатывая хроматографические пики по стандартной методике [1]. Из изотерм при постоянных значениях адсорбции  $a$  строили изостеры в координатах  $\ln P$  против  $1/T$ . Для всех выбранных значений  $a$  опытные точки в указанных координатах группировались вдоль прямых, это позволило вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции  $q_{st}$  при различных степенях заполнения поверхности  $\theta$ .

Дифференциально-молярные теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе определяли из зависимости удельного удерживаемого объема  $\ln V$  от обратной температуры  $T^{-1}$ .

## Список литературы

1. Yarykin D. I., Konyukhov V. Yu., Gegovab R. S., Spitsyn B. V. Investigation of the Adsorption Properties of a Nanodiamond Surface after Liquid-Phase Oxidation. ISSN 2070-2051, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2022, Vol. 58, No. 6, pp. 1206–1211.

**Л.С. Кочева<sup>1</sup>, А.П. Карманов<sup>2</sup>, О.П. Тельнова<sup>1</sup>, А.В. Гоманьков<sup>3</sup>,  
В.П. Лютоев<sup>1</sup>**

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

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

<sup>3</sup>Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН, г. С.-Петербург, Россия

### **РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИТОЛЕЙМ *HIMANTHALIOPSIS SNIATKOVII* – ДРЕВНЕЙШИХ РАСТЕНИЙ-УГЛЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

The results of a comparative study of the unique Barzas compressions *Himanthaliopsis sniatkovii* using physical and chemical methods are considered. The study of compression samples by the EPR method showed the presence of pronounced paramagnetic properties.

Изучение *Himanthaliopsis sniatkovii* представляет большой интерес для различных областей естествознания – палеоботаники, углехимии, химии растительных веществ. Это связано с тем, что данные растения являлись углеобразующими одних из самых древних средне-позднедевонских барзасских углей. Сапропелитовые угли Барзасского месторождения Кузбасса пригодны для получения жидкого топлива, смазочных масел, парафина и др.; они рассматриваются как источник рудного сырья вследствие высокого содержания редких и редкоземельных металлов. Актуален вопрос поиска новых направлений применения этих уникальных углей. Кроме того, несмотря на длительные исследования морфологического и анатомического строения растений, формировавших барзасские угли, до настоящего времени вопрос их филогенетической принадлежности остается открытым [1].

Информативным объектом для получения новых сведений могут служить фитолеймы – растительные фоссилии, сохранившие в той или иной степени органическое вещество. В настоящей работе изучены барзасские фитолеймы *Himanthaliopsis sniatkovii* (средний девон, Кемеровская обл., обр. 1). В качестве образцов сравнения использовали фитолеймы *Orestovia*-подобного растения *Schuguria ornata* (средний девон, Курская обл., обр. 2), а также фитолеймы плауновидного *Eskdalia oliveri* (нижний карбон, Тульская

обл., обр. 3). Инфракрасные (ИК) спектры в диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  получены на Фурье-спектрометре ИК-поглощения Люмекс ФТ-02 (таблетки KBr). Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) получены на радиоспектрометре X-диапазона RadioPAN SEХ-2547 (ЦКП «Геонаука», ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). Калибровка g-фактора произведена по эталонному образцу  $\text{LiF: Li}^0$  ( $g=2.002288$ ), для оценки концентрации парамагнитных центров использован сертифицированный образец ДФПГ ( $g=2.0035$ ) с количеством спинов  $1.96 \cdot 10^{17}$ .

Спектры поглощения исследованных образцов показаны на рис. 1. Широкая полоса с максимумом  $3430 \text{ cm}^{-1}$  и плечом  $3240 \text{ cm}^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями ОН-группировок в составе свободной и связанной воды, ОН-группами в составе органических молекул. Интенсивные узкие линии в области  $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям алифатических групп  $\text{CH}_2$  ( $2924 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $\text{CH}_3$  ( $2850 \text{ cm}^{-1}$ ) в составе органического вещества. Их деформационные колебания обуславливают поглощение в области  $1300\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$  с главными максимумами  $1380$  и  $1450 \text{ cm}^{-1}$ . Интенсивность полос поглощения СН-групп у обр. 2 примерно в 4 раза ниже, чем в обр. 1 и 3.

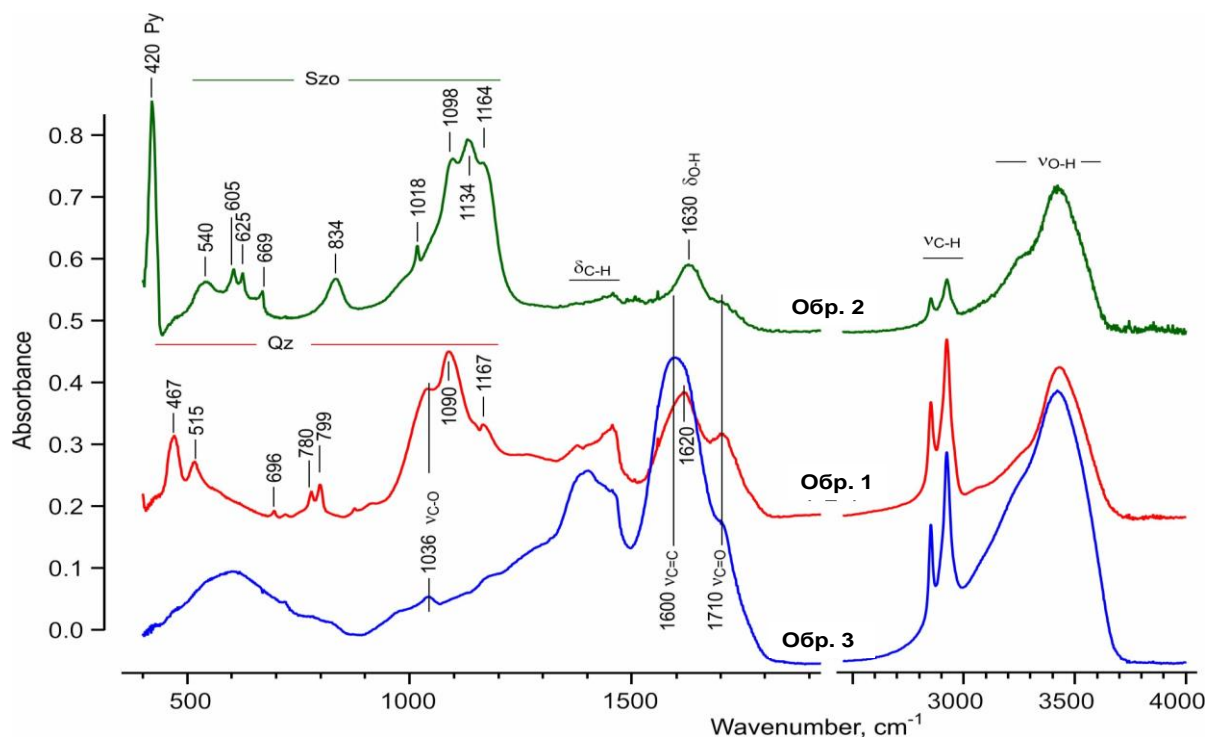


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения образцов фитолейм. Py – пирит, Qz – кварц, Szo – шомолнокит

В спектрах обр. 1 и особенно обр. 3 наблюдается высокая интенсивность полос карбонильной ( $1710\text{ см}^{-1}$ ) и диеновой ( $1600\text{ см}^{-1}$ ) группировок, полоса валентных колебаний С–О, соответствующая по положению ( $1036\text{ см}^{-1}$ ) первичным спиртам. Полоса с максимумом  $1630\text{ см}^{-1}$  в спектре обр. 2, характеризующегося относительно низкой интенсивностью полос поглощения органического вещества, относится к деформационным колебаниям молекул воды.

В спектре обр. 3 полосы поглощения, связанные с минеральным компонентом, не обнаружены. В дополнение к описанным полосам органического вещества, в спектре проявлена широкая низкочастотная полоса с максимумом около  $600\text{ см}^{-1}$ . Возможно, она связана с деформационными колебаниями алкинных группировок  $\text{—C}\equiv\text{C—H}$ . Возможно также, что данная полоса относится к оксидным металлическим фазам. Два других образца фитолейм содержат значительное количество минерального компонента: кварца в обр. 1; пирита ( $\text{FeS}_2$ ) и шомолнокита (*Szomolnokite*,  $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) – в обр. 2. В ИК-спектрах этих образцов (рис. 1) присутствует полный набор полос поглощения данных минеральных фаз. Аналогичные наборы полос ИК-поглощения кварца и шомолнокита приведены в позициях O83 и S129 в атласе [2]; линия пирита  $420\text{ см}^{-1}$  соответствует линии в ИК-спектре лабораторного образца пирита.

Изучение образцов фитолейм методом ЭПР показало наличие выраженных парамагнитных свойств. В обзорных спектрах ЭПР (рис. 2) во всех образцах фитолейм зарегистрирована узкая интенсивная линия углеродных радикалов  $\cdot\text{C}$  с  $g$ -фактором около 2.004. В спектрах обр. 1 и 2 она наложена на широкую линию с  $g\sim 2$ , которую можно отнести к кластерам ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Во всех трех образцах фитолейм присутствует характерная линия  $\text{Fe}^{3+}$  с  $g$ -фактором 4.3. Этот сигнал обусловлен ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических позициях с предельно сильным ромбическим искажением. В спектрах ЭПР терригенных и литофицированных горных пород линия ЭПР с  $g\sim 4.3$  обычно относится к глинистым минералам. В нашем случае максимальная интенсивность сигнала 4.3 зарегистрирована в обр. 3 с минимальным, по данным ИКС, содержанием минеральных фаз. Не исключено, что сигнал 4.3 может быть связан и с металлоорганическими комплексами железа. В составе обр. 2, по данным ИКС, имеется высокое содержание сульфата железа, но двухвалентное железо не может обеспечить наличие в спектре ЭПР интенсивной широкой линии с  $g\sim 2$ . Этот компонент, наверняка, связан с присутствием в фитолеймах оксигидроксидов железа ( $\text{FeOOH}$ ). Повышенная интенсивность компонента  $g\sim 2$  у обр. 1 и 2 связана с наличием дисперсных оксидов железа, таких как гётит, гидрогётит или гематит.

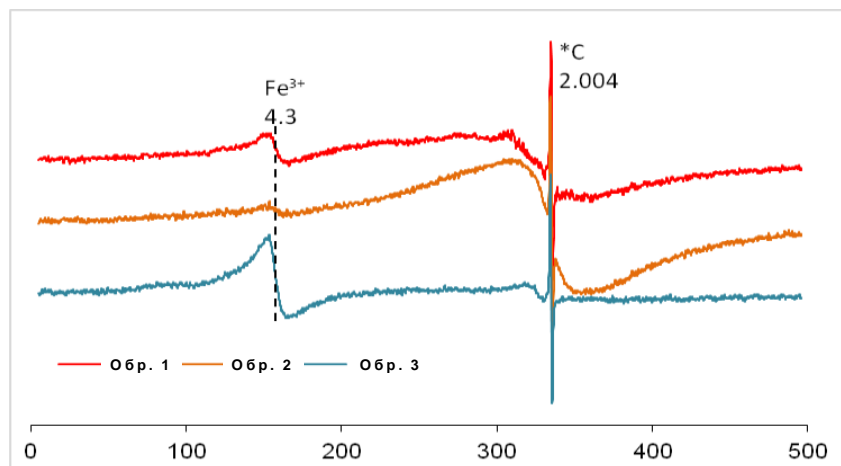


Рис. 2. Обзорные спектры ЭПР образцов.  
Спектры приведены к идентичным усилению и навескам

Детальный вид линии ЭПР углеродных радикалов показывает, что линии имеют форму близкую к лоренцевой. Для определения концентрации углеродных радикалов использован метод сравнения значений двойного интеграла линий образца и эталонаДФПГ, записанных в условиях, далеких от насыщения (микроволновая мощность около 2 мВт). Значения g-факторов и ширин повышаются от значений 2.0032 и 0.5 мТ до 2.0039 и 0.7 мТ в ряду образцов 1, 2 и 3, концентрация соответственно понижается от  $1.2 \cdot 10^{18}$  до  $0.3 \cdot 10^{18}$  спин/г.

Таким образом, в результате проведенного исследования выявлены парамагнитные свойства органического вещества среднедевонских барзасских фитолейм *Himantaliopsis sniatkovii*. Кроме того, показано присутствие значительное количество минерального компонента – кварца.

*Исследования проводятся в рамках Государственного задания (НИР) Института геологии и Института биологии (№ 122040600024-5) ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и Ботанического института РАН (№ АААА-А19-119021190031-8).*

### Список литературы

1. Telnova O.P., Marshall J.E.A., Kocheva L.S., Karmanov A.P.. Lignin of Ancient Plant Fossils // Paleontological Journal, 2022. Vol. 56. No. 9. Pp. 81–92. DOI: 10.1134/S0031030122090076
2. Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species. Springer Science+Business Media Dordrecht, 2014. V. 1. 1726 p.



К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, М.А. Гусакова<sup>1</sup>, А.А. Красикова<sup>1</sup>, С.С. Хвилюзов<sup>1</sup>,  
Н.В. Селиванова<sup>1</sup>, Н.А. Самсонова<sup>1</sup>, М.А. Пустынная<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск

## ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ ФЕНОЛЬНОЙ РЕДОКС-СИСТЕМЫ ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ *PINUS SYLVESTRIS*

Using the example of scots pine (*Pinus sylvestris*), new experimental data is presented in this paper. The data demonstrates similar functional changes in secondary metabolites of phenolic nature – participants in the processes of photo- and biosynthesis in plant objects. Using a complex of physic-chemical methods (UV spectrophotometry, HPLC, redox-metry), the dynamics of the intensity of phenolic metabolism during the growing season and the composition of the phenolic fraction of the phenol-quinone redox system of the cell wall were studied. It is shown that a continuous transformation of phenolic compounds that determine the redox state of the plant matrix occurs in plant tissue throughout the growing season.

Среди множества вторичных метаболитов, синтезируемых в растениях, особое место занимают ароматические фенольные соединения (ФС), играющие важную роль в окислительно-восстановительных реакциях в качестве компонентов электрон-транспортных цепей дыхания и фотосинтеза (уби-, филло- и пластохиноны). Условия произрастания оказывают влияние на общее количество фенольных соединений и являются одними из комплекса факторов, воздействующих на биосинтез и изменение их содержания, и, как следствие, различия в редокс-состоянии растений. Таким образом, целью данной работы является исследование механизмов редокс-процессов формирования вторичных метаболитов фенольной природы в высших хвойных растениях, произрастающих в бореальной зоне.

В качестве объекта исследования использовалась древесная зелень сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*). Отбор образцов древесной зелени проводили согласно ГОСТ 21769-84 в течение вегетационного периода в северо-таежном районе Архангельской области (65°5'64"; 41°5'30"). Древесная зелень была разобрана на хвою по возрастным классам.

Акклиматизация вечнозеленых хвойных деревьев в бореальных регионах включает регуляторные процессы, защищающие фотосинтетический аппарат хвои в холодное время года. На сегодняшний день не существует четкого мнения о механизме, объясняющем происходящие зимой в древесной зелени хвойных пород процессы. Существующие механизмы и модели фотосинтетических процессов в растениях принимают во внимание общую

схему сосуществования двух фотосинтетических систем I и II – центров окислительно-восстановительных светозависимых реакций [1]. Поскольку две фотосистемы пространственно разделены, для обмена электронами между ними в качестве подвижных переносчиков выступают пластохинон, филлохинон, пластоцианин. Так энергия света преобразуется для работы электротранспортных цепей, которые создают электрохимический потенциал через тилакоидную мембрану. При рассмотрении этой концепции учитывается участие в протекающих процессах хинонных соединений, которые образуются при наличии фенольных соединений, активных форм кислорода и участия ферментативных систем. Отмечено, что начальные стадии биосинтеза основных фенольных компонентов растительных матриц, формирование их функциональной природы и структуры, протекают как ферментативно контролируемые редокс-превращения [2]. Таким образом, происходит образование редокс-системы, потенциал которой определяет энергетический уровень состояния растительной ткани в целом на данный момент.

Анализ содержания компонентов фенольной природы в течение вегетационного периода демонстрирует динамический характер изменения (рис. 1); максимум содержания ФС отмечен в июле, что обусловлено завершением активной вегетации. С увеличением возраста хвои происходит повышение содержания ФС; наибольшее их содержание отмечено для хвои второго года.

В растительных тканях баланс между окисленными и неокисленными фенольными соединениями постоянно изменяется. В анализируемых образцах присутствуют как сопряженные (окисленные), так и несопряженные (неокисленные) фенольные структуры, среди которых на протяжении всего периода вегетации преобладают несопряженные. В начале периода вегетации наблюдается максимальное их содержание, с последующим снижением к окончанию летнего периода ввиду расходования в окислительных процессах. Для одревесневшего побега характерно снижение содержания обоих типов фенольных форм в летний период, вызванное переходом их в высокомолекулярные формы в процессе лигнификации.

Среди группы мономерных фенольных соединений гваяцильного ряда во всех исследуемых объектах наибольшее содержание наблюдается для несопряженных фенолов (конифериловый и ванилиновый спирты) – наиболее реакционноспособных в редокс-процессах. Полученные данные показывают, что для хвои наименьшее содержание кониферилового спирта наблюдается в образцах текущего года. В экстрактах побегов содержание кониферилового спирта оказывается ниже, чем в двухлетней хвое. Это позволяет сделать вывод о непрерывных процессах диффузии мономерных фенолов из хвои в растительную ткань недревесневшего побега.

При сопоставлении полученных данных отмечена корреляция изменения пероксидазной активности в хвое сосны с общим содержанием фенольных соединений, что подтверждает ключевую роль данного фермента в метаболизме фенольных соединений. Возрастание значений активности пероксидазы, общего содержания фенолов и каниферилового спирта в конце вегетационного периода (август-сентябрь) характеризует увеличение интенсивности лигнификационных процессов.

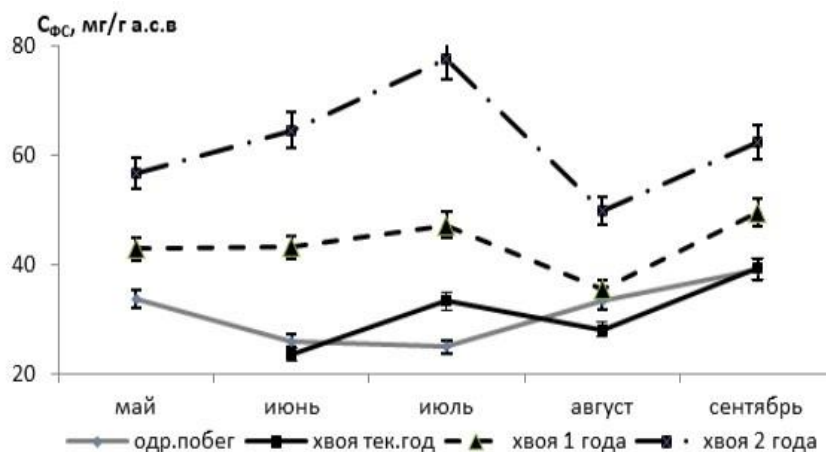


Рис. 1. Сезонная динамика общего содержания фенольных соединений

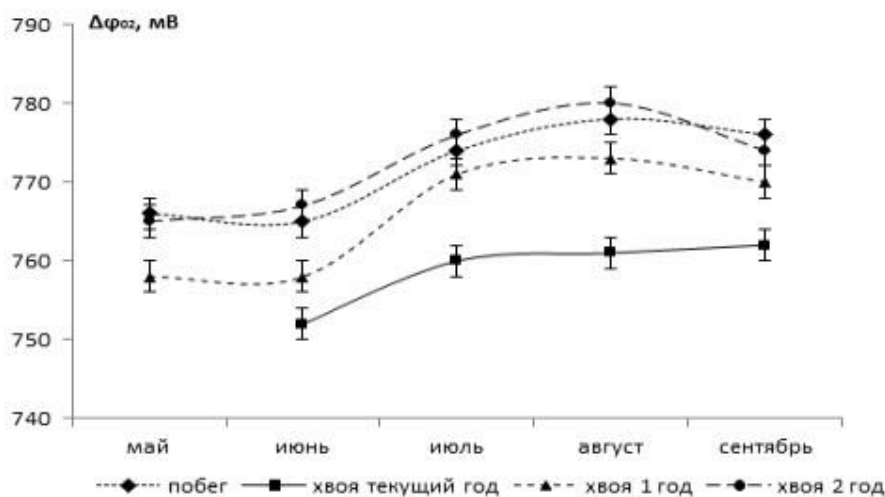


Рис. 2. Значения эффективного окислительного потенциала  $\phi_{02}^*$  исследуемых экстрактов

Наличие фенольных и хинонных структур, изменение их соотношения в процессе жизнедеятельности растения приводит к изменению редокс-состояния растения как целостной системы [3]. Тенденции изменения величин  $\Delta\phi_{02}^*$  экстрактов хвои и побега имеют схожий вид (рис.2): в начальный

период вегетации с мая по июнь изменения оказываются невыраженными, а с июня по август наблюдается увеличение  $\Delta\varphi_{02}^*$ , что свидетельствует о непрерывном изменении редокс-состояния растительной ткани. В целом, наибольшая реакционная способность наблюдается в июне, когда происходит интенсивное образование клеток ранней древесины.

По полученным значениям  $\varphi_{02}^*$  рассчитаны [4] величины свободной энергии Гиббса окисления фенольных структур ( $\Delta G_{ox}$ ). Для фракции фенольных соединений характерны значения свободной энергии окисления фенольных структур  $-150 \dots -146$  кДж/мольОН<sub>фен</sub>. Для исследуемого периода во всех случаях величина  $\Delta G = \Delta G_{xвоя} - \Delta G_{побег}$  оказывается отрицательной, что свидетельствует о термодинамической самопроизвольности процесса окисления диффундирующих из хвои в побег фенольных соединений. Наибольшие по модулю значения  $\Delta G$  наблюдаются в июне и августе, что свидетельствует об изменениях редокс-состояния растительной ткани.

Таким образом, показан динамический характер изменения редокс-состояния растительной ткани в течение вегетационного периода, что свидетельствует о возможности интенсивного протекания окислительных полимеризационных процессов с участием фенольных соединений. Защитная (антиоксидантная) функция фенольных соединений древесной зелени сосны обеспечивается высокими значениями эффективного окислительного потенциала (до 780 мВ) и свободной энергии окисления ( $-150$  кДж/мольОН-фен). Изучение изменения редокс-свойств фракции фенольных соединений в течение вегетационного периода позволит расширить представление о механизме и факторах регулирования биосинтеза фенольных соединений и понимания особенностей метаболизма у древесных растений.

*Исследования проведены в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН ФНИ 2022-2024 г. (тема № 122011700252-1) с использованием оборудования ЦКП НО КТ РФ-Арктика (ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН).*

### Список литературы

1. Bag P., Chukhutsina V., Zhang Z., Paul S., et al. Direct energy transfer from photosystem II to photosystem I confers winter sustainability in Scots Pine // Nature Communications. – 2020. – Vol. 11, Is.1. Article number: 6388.
2. Bogolitsyn K.G., Gusakova M.A., Krasikova A.A. Molecular self-organization of wood lignin-carbohydrate matrix // Planta. – 2021. – Vol. 254, № 2. Article number: 30.
3. Гусакова М. А., Боголицын К. Г., Красикова А. А., и др. Характеристика редокс-состояния лигноуглеводной матрицы древесины на начальных этапах развития на примере сосны обыкновенной // Химия растительного сырья. – 2022. – № 1. – С. 213-223.
4. Bogolitsyn K.G., Khviuzov S.S., Gusakova M.A., Pustynnaya M.A., Krasikova A.A. The differences between acid-base and redox properties of phenolic structures of coniferous and deciduous native lignins // Wood science and technology. – 2018. – Vol.52, Is. 4. – Pp. 1153–1164.

**Н.А. Крушевская, Я.В. Казаков, Е.О. Окулова, Н.А. Бабич**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова  
г. Архангельск, krushevskaya.n@edu.narfu.ru*

## **СВОЙСТВА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ИНТРОДУЦИРОВАННОЙ СОСНЫ, ВЫРАЩЕННОЙ В УСЛОВИЯХ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА**

The work is devoted to the study of introduced pine wood (*Pinus contorta* var. *Latifolia* Engelm), in terms of the possibility of its use in the pulp and paper industry. The properties of wood and unbleached kraft pulp with high and middle lignin content were studied.

Для повышения продуктивности лесов в мировой практике активно используется интродукция перспективных пород деревьев. В современных условиях это один из вариантов обеспечения лесопромышленного комплекса доступным и качественным древесным сырьем [1,2]. Особенно важным представляется обеспечение предприятий ЦБП древесиной хвойных пород, поскольку опыт плантационного выращивания лиственных пород, особенно эвкалипта, уже себя хорошо зарекомендовал. В Архангельской и Вологодской областях уже длительное время ведутся работы по исследованию приживаемости и росту североамериканской сосны скрученной (*Pinus contorta* var. *latifolia* Engelm).

В 2017 году в САФУ были начаты проведены исследования свойств древесины из интродуцированной сосны скрученной (*Pinus contorta* var. *latifolia* Engelm) выращенной в Архангельской области в Приморском районе на опытном участке с точки зрения установления особенностей ее компонентного состава и бумагообразующих свойств целлюлозных волокон из нее [3,4]. Результаты химического анализа свидетельствуют о схожести древесины сосны скрученной и обыкновенной [3]. К сожалению данные исследования, из-за пандемии 2020 г, были приостановлены.

Также было обнаружена, что сосна скрученная склонна к гниению. Однако, при соблюдении условий хранения воздушно-сухой окоренной древесины в виде шайб, толщиной 25-30 мм в, визуалью не обнаружены поражения гнилью после хранения в течение 3 лет, и появилась возможность оценить влияние хранения на компонентный состав древесины и результаты сульфатной варки, поскольку известно, что при хранении на лесных биржах потери древесины могут составлять 2-3 %.

Исследованная сосна скрученная в возрасте 22 года имела высоту 5,5 м, диаметр ствола в основании 15-17 см, что соответствует таким же параметрам сосны обыкновенной, в возрасте 45 лет. При этом сосна скручен-

ная имеет толщину коры 2...3 мм, неоднородную толщину годовых колец, составляющую в ядровой части 4...8 мм, в заболони 1...3 мм, рис. 1.



Поперечный срез исследованной древесины сосны скрученной интродуцированной:  
*а* – свежесрубленная; *б* – после хранения в течение 3 лет

Результаты определения компонентного состава древесины сосны скрученной представлены в табл. 1. Как следует из полученных данных, при хранении произошло естественное уменьшение содержания водорастворимых веществ (примерно на 1 %) и веществ, экстрагируемых в хлористом метиле, и, соответственно, увеличилась доля лигнина (на 2,5 %).

Таблица 1. Химический состав древесины, % от абсолютно сухой древесины

Показатель	Свежесрубленная [4]	После хранения в течение 3 лет
Содержание целлюлозы	49,8	49,9
Содержание лигнина	24,6	27,3
Содержание веществ, растворимых в горячей воде	4,9	3,8
Содержание веществ, экстрагируемых органическими растворителями в хлористом метиле	4,5	3,7
Зольность	0,32	0,29

Далее из образцов древесины сосны скрученной были получены волокнистые полуфабрикаты. Варку сульфатной целлюлозы проводили на автоклавной системе CAS 420 на базе ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Условия и результаты проведенных варок представлены в табл. 2.

Таблица 2. Условия и результаты сульфатной варки сосны скрученной

Параметр	Образец целлюлозы			
	1	2	3	4
Условия варки				
Расход активной щелочи на варку, в ед. Na <sub>2</sub> O, % к а.с.древесине	17	18	22	23
Гидромодуль	3	3	4	4
Общая продолжительность варки, мин	240	240	270	270
Результаты варки				
Выход а.с. целлюлозы, %	46,8	45,8	45,4	44,7
Количество непровара, %	0,08	0,05	0	0
Общий выход, %	46,88	45,85	45,39	44,72
Число Каппа	52,8	39,2	25,3	25,0
Содержание сухих веществ в черном щелоке, г/л	229,5	245,6	234,5	253,6
Содержание а.щ. в черном щелоке, г/л Na <sub>2</sub> O	12,7	15,7	18,9	21,7

Целью варки было получение полуфабриката двух видов: с высоким содержанием лигнина для производства картона (образцы 1 и 2), и с низким для последующей отбелики и производства бумаги (образцы 3 и 4). Для этого варьировали расход активной щелочи на варку, гидромодуль и продолжительность процесса.

Результаты показывают, что варьирование факторов варки приводит к получению продуктов с различным составом. Увеличение расхода щелочи приводит к снижению числа каппа с 53 до 25 единиц, уменьшению выхода непровара и увеличению концентрации остаточной щелочи в черном щелоке с 12,7 до 21,7 г/л. На концентрацию сухих веществ в черном щелоке, кроме количества растворенных веществ из древесины, также влияет гидромодуль.

Выход целлюлозы изменяется незначительно. В первом случае, когда использован низкий расход щелочи, низкий гидромодуль и не самое продолжительное время варки, выход составил 46,9 %, что соответствует целлюлозе нормального выхода. При увеличении расхода щелочи до 23 % и продолжительности варки до 270 мин выход получился 44,7 %, то есть изменился незначительно, в то время как число каппа снизилось до 25 единиц.

Для получения полуфабриката для производства картона лучше подходит режим 1, при котором число каппа целлюлозы составляет 53 ед., однако выход целлюлозы нельзя считать повышенным или высоким, чтобы полуфабрикат называть ЦВВ.

Проведенные исследования показали, что при химической переработке сульфатным способом древесины интродуцированных хвойных пород

на примере сосны скрученной, выращенной в условиях европейского севера, возможно получения волокнистых полуфабрикатов с заданным числом каппа. Однако выход целлюлозы получился пониженным. В дальнейшем будут выполнены исследования бумагообразующих свойств целлюлозы.

### Список литературы

1. Дроздов. И.И. Культуры сосны скрученной в решении сырьевой проблемы балансовой древесины [Текст] / И. И. Дроздов, Ю. И. Дроздов // Лесн. Вестн. / МГУЛ. № 5 – 2005 – С. 83–84.
2. Нилов В.Н. Павлова М.А., Стафеев Б.Л. О качестве древесины североамериканской сосны скрученной на Европейском Севере. // Известия Вузов. Лесной журнал. 1987. № 3. С. 56–60.
3. 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 междунар. научн.-технич. конфер. Т. 3 / Под. ред. В.М. Гедьо. – СПб.: СПбГЛТУ, 2017. С.220–222.
4. Масленникова А.А., Окулова Е.О., Казаков Я.В., Бабич Н.А. Получение и свойства целлюлозы из древесины сосны скрученной интродуцированной // В сб. «Физико-химия растительных полимеров»: матер. VIII междунар. конфер. (01-05 июля 2019 г.) / Архангельск: Сев. (Арктич.) федер. ун-т имени М.В. Ломоносова, 2019. С.245–249.

**В.О. Кудышкин, Н.И. Бозоров, А.А. Атаханов, И. Турдикулов,**  
**Н.Ш. Ашуров, С.Ш. Рашидова**

*Институт химии и физики полимеров АН РУз*

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИСАХАРИДОВ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

**Annotation.** Starch compositions with polyethylene were obtained in the presence of grafted copolymers of low molecular weight polyethylene and acrylic acid as compatibilizers. The influence of the components of the composition on its structure is shown by the methods of IR-Fourier spectroscopy and X-ray diffraction analysis. It was found that the presence of grafted copolymer in the composition helps to reduce the size of starch particles in the polyethylene matrix and improves the physico-mechanical properties of the composition.

В частности, в настоящее время, композиции на основе крахмала и полиолефинов, в частности, полиэтилена, рассматриваются как материалы, способные к биодegradации. Для решения проблемы совместимости компо-



нентов композиции применяют компатибилизаторы – вещества, содержащие в своем составе группы атомов, способные к взаимодействию как с крахмалом, так и с полиэтиленом. Представляет интерес применение в качестве компатибилизатора привитых сополимеров акриловой кислоты и низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ). НМПЭ является побочным продуктом получения полиэтилена и применяется в композиционных материалах на основе полиолефинов в качестве лубриканта для увеличения показателя текучести расплава и улучшения распределения частиц наполнителя в матрице полимера. Нами синтезированы привитые сополимеры АК и НМПЭ в присутствии инициатора перекиси бензоила и показана возможность применения их в качестве компатибилизаторов в композициях полиэтилена различной структуры с крахмалом [1]. На модельных экспериментах было показано, что в смесях привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты с крахмалом имеется взаимодействие карбоксильных групп звеньев акриловой кислоты с гидроксильными группами крахмала.

Для приготовления композиций полиэтилена с крахмалом, последний предварительно пластифицировали водой и глицерином. Композиции изготавливали на смесителе Брабендера. Наличие крахмала приводило к потемнению образцов. Однако, композиции, в составе которых присутствовал привитой сополимер, визуально были более однородны, не имели посторонних включений и окрашивались менее интенсивно, чем композиция, полученная без сополимера.

Фазовый анализ композиций, проведенный методом атомной силовой микроскопии позволил определить размеры и распределение дисперсных частиц крахмала в матрице полиэтилена. В отсутствие компатибилизатора композиция полиэтилен – крахмал содержит частицы дисперсной фазы неопределённой формы, с размерами от 1 микрона до 4 микрон. При введении в композицию привитого сополимера НМПЭ:АК в количестве 5-10 мас. % наблюдается уменьшение размера частиц крахмала в полиэтилене. До сотен нанометров. Причем похожие результаты наблюдаются при применении в качестве матрицы как полиэтилена высокого давления, так и линейного полиэтилена низкой плотности.

Рентгеноструктурный анализ композиций показал что в дифрактограммах композита ЛПНП:крахмал в отсутствие привитых сополимеров полиэтилен имеет орторомбическую кристаллическую сингонию с определенными параметрами решетки. При добавлении в композицию 10 % привитого сополимера НМПЭ:АК, (содержание АК 14 %) наблюдается сдвиг кристаллических рефлексов в мало угловую область, а рентгенофазовый анализ

показывает, а также появляется новая фаза с орторомбической сингонией, отличающимся параметрами решетки.

Введение крахмала в композицию с полиэтиленом приводит к ухудшению физико механических характеристик композиции по сравнению с ненаполненным полиэтиленом. В присутствии привитых сополимеров НМПЭ:АК в композициях с крахмалом увеличивается модуль упругости. Прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве изменяются незначительно.

Таким образом, получены композиции полиэтилена и крахмала в присутствии привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты в качестве компатибилизаторов. В композициях имеет место взаимодействие карбоксильных групп сополимера и гидроксильных групп крахмала. Добавка сополимера в композицию в количестве 5-10 % способствует равномерному распределению частиц крахмала в полиэтилене, предотвращению коалесценции, что приводит к улучшению физико-механических свойств композиции.

#### Список литературы

[1] Кудышкин В.О., Бозоров Н.И., Ашуров Н.Ш., Рашидова С.Ш. Синтез и структура привитых сополимеров акриловой кислоты и низкомолекулярного полиэтилена // Журнал прикл. Химии 2020. Т.93. № 10. С. 1426-1431. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100035>

**А.В. Ладесов, Н.В. Васильевская, А.В. Белесов, Д.С. Косяков, А.В. Малков**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск*

#### **СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩЕЙСЯ В ПОЛИСАХАРИДНЫХ ФРАКЦИЯХ, ВЫДЕЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

Imidazolium-based ionic liquids (ILs) are effective solvents for wood fractionation, yielding lignin and polysaccharide fractions. Softwood was treated with IL-DMSO mixtures at various temperatures and precipitated in different solvents. Findings include higher polysaccharide yields at lower temperatures, reduced residual lignin content with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate-DMSO at 120 °C, and highly crystalline cellulose formation using 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate. Different IL-DMSO systems showed distinct cellulose

modifications, with greater modification in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate-DMSO. Crystallinity decreased with temperature in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate-DMSO and peaked at 120 °C in 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate. These findings advance wood fractionation with ILs for biorefinery processes.

Ионные жидкости на основе имидазолия известны как многообещающие экологически чистые растворители для растворения и фракционирования древесины, благодаря чему можно получать фракции лингина и полисахаридов.

В качестве растворителей использовались ионные жидкости ацетат и метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия с высокой способностью растворять растительную биомассу.

Древесина ели обрабатывалась бинарными смесями ионных жидкостей ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия и метилсульфата 1-бутил-3-метилимидазолия с диметилсульфоксидом (ДМСО) при различных температурах с дальнейшим высаждением полисахаридной фракции в апротонные (ацетон), протонные (спирт) и классические (вода) растворители.

Полученные полисахаридные фракции характеризовались дифрактометрическим методом для определения степени кристалличности и модификации целлюлоз, которые являются частью полученного полисахаридного компонента.

Данные по степеням кристалличности приведены в табл. 1.

Таблица 1. Определение степени кристалличности целлюлозы дифрактометрическим методом

Исследуемый образец целлюлозы (ионная жидкость, температура, осаждение)	Индекс ICDG ( $\pm 0,05$ )	Степень кристалличности, % ( $\pm 0,05$ )	Исследуемый образец целлюлозы (ионная жидкость, температура, осаждение)	Индекс ICDG ( $\pm 0,05$ )	Степень кристалличности, % ( $\pm 0,05$ )
<b>[bmim]Ac – ДМСО, 80 °C, осаждение в ацетон</b>	1,91	4,03	[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 80 °C, осаждение в ацетон	3,63	7,69
<b>[bmim]Ac – ДМСО, 120 °C, осаждение в ацетон</b>	1,80	3,81	[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 120 °C, осаждение в ацетон	3,74	7,92
[bmim]Ac – ДМСО, 150 °C, осаждение в ацетон	1,80	3,81	[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 150 °C, осаждение в ацетон	3,30	6,97
[bmim]Ac – ДМСО, 80 °C, осаждение в воду	2,02	4,28	[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 80 °C, осаждение в воду	3,68	7,78

Исследуемый образец целлюлозы (ионная жидкость, температура, осаждение)	Индекс ICDG ( $\pm 0,05$ )	Степень кристалличности, % ( $\pm 0,05$ )	Исследуемый образец целлюлозы (ионная жидкость, температура, осаждение)	Индекс ICDG ( $\pm 0,05$ )	Степень кристалличности, % ( $\pm 0,05$ )
[bmim]Ac – ДМСО, 120 °С, осаждение в воду	1,93	4,08	[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 120 °С, осаждение в воду	3,37	7,14
[bmim]Ac – ДМСО, 150 °С, осаждение в воду	1,85	3,91	[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 150 °С, осаждение в воду	2,12	4,58
[bmim]Ac – ДМСО, 80 °С, осаждение в спирт	1,81	3,83	[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 80 °С, осаждение в спирт	3,52	7,44
[bmim]Ac – ДМСО, 120 °С, осаждение в спирт	1,22	2,57	[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 120 °С, осаждение в спирт	3,63	7,69
[bmim]Ac – ДМСО, 150 °С, осаждение в спирт	1,08	2,29	[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 150 °С, осаждение в спирт	2,17	4,58

Таблица 2. Модификации целлюлозы в соответствии с базой данных PDF-2

Условия проведения опыта (ионная жидкость, температура, осаждение)	Модификация целлюлозы (преимущественно)
[bmim]Ac – ДМСО, 80 °С, осаждение в ацетон	целлюлоза Ia
[bmim]Ac – ДМСО, 120 °С, осаждение в ацетон	целлюлоза II
[bmim]Ac – ДМСО, 150 °С, осаждение в ацетон	целлюлоза II
[bmim]Ac – ДМСО, 80 °С, осаждение в воду	целлюлоза Ia
[bmim]Ac – ДМСО, 120 °С, осаждение в воду	целлюлоза II
[bmim]Ac – ДМСО, 150 °С, осаждение в воду	целлюлоза II
[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 80 °С, осаждение в ацетон	целлюлоза Ia
[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 120 °С, осаждение в ацетон	целлюлоза Ia
[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 150 °С, осаждение в ацетон	целлюлоза Ia
[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 80 °С, осаждение в воду	целлюлоза Ia
[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 120 °С, осаждение в воду	целлюлоза Ia
[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 150 °С, осаждение в воду	целлюлоза Ia
[bmim]Ac – ДМСО, 80 °С, осаждение в спирт	целлюлоза II
[bmim]Ac – ДМСО, 120 °С, осаждение в спирт	целлюлоза II
[bmim]Ac – ДМСО, 150 °С, осаждение в спирт	целлюлоза II
[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 80 °С, осаждение в спирт	целлюлоза Ia
[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 120 °С, осаждение в спирт	целлюлоза Ia
[bmim]MeSO <sub>4</sub> – ДМСО, 150 °С, осаждение в спирт	целлюлоза Ia

В ходе исследования можно сделать следующие выводы:

Наибольшее количество полисахарида выделяется при низких температурах (до 93,5 %), причем в полисахаридную фракцию также входят гемицеллюлозы и лингин.

Наименьшее содержание остаточного лингина наблюдается в полисахаридной фракции, выделенной с использованием бинарной системы ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия – ДМСО при 120 °С (13 %).

Самая кристаллическая целлюлоза образуется с использованием ионной жидкости метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия (7,92 %).

Для полисахаридов, выделенных с использованием системы метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия-ДМСО, характерна модификация I $\alpha$  целлюлозы, а для системы ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия-ДМСО характерны модификация I $\alpha$  целлюлозы и целлюлоза II.

Система ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия -ДМСО изменяет целлюлозу в большей степени, чем система метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия -ДМСО.

Степень кристалличности уменьшается с увеличением температуры при использовании системы 1-бутил-3-метил-имидазолия ацетата-ДМСО и достигает максимума при 120 °С при использовании системы 1-бутил-3-метил-имидазолия метилсульфата.

*Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20047, <https://rscf.ru/project/22-23-20047/>*

**И.В. Лысенко, Л.А. Логвинова, М.В. Зыкова, А.Г. Мирошниченко,  
К.А. Братишко, Д.А. Михалев, И.В. Перминова, М.В. Белоусов**

*ФГБОУ ВО «Сибирский государственный медицинский университет»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации, Томск*

## **АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ БИОНАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА**

Matrices based on humic substances with silver nanoparticles exhibit a pronounced inhibitory effect on the growth of Gram-negative bacillus bacteria and are promising antibacterial agents for the treatment of purulent-inflammatory infections.

Социально-экономические катастрофы, природные катаклизмы по негативному воздействию на соматическое, физическое и психологическое здоровье человека напоминают «мину замедленного действия». Антибиотикорезистентность, напротив, относится к проблеме, решение которой требует немедленных слаженных согласованных действий от ученых, медицинского персонала, представителей фармацевтической индустрии, пациентов. Последнее представляется маловероятным. Научными сотрудниками за последнее время не был осуществлен синтез ни одной новой субстанции с антибиотическим действием; фармацевтические компании во главу угла ставят прагматичные интересы (не происходит покрытие затрат на внедрение на рынок нового препарата); самолечение приводит к бесконтрольному использованию лекарств, при котором нарушаются сроки, дозировки, режим приема [1]. Эффективной альтернативой антибиотикам, лишенным их недостатка (развитие устойчивости), служат наночастицы металлов, в частности, серебра, обладающие наиболее выраженными бактерицидными, фунгицидными, иммуномодулирующими эффектами [2]. Также к перспективным соединениям с антибактериальным действием относят гуминовые вещества (ГВ) – высокомолекулярные полифункциональные соединения, естественные компоненты почв, торфов, сапропелей и т.д. Преимущество ГВ в сравнении с синтетическими препаратами связано с проявлением плеiotропных фармакологических эффектов (гастро-, нейро-, кардиопротекторных, противовоспалительных, иммуностропных, противоопухолевых и т.д.), низкой токсичностью, возможностью длительного использования без возникновения нежелательных лекарственных реакций [3]. В связи с чем, на сегодняшний день ведутся разработки по использованию ГВ в качестве матрицы, в которую вводятся высокоэффективные наночастицы, получая бионаноматериалы с высокой биологической активностью. Использование ГВ в качестве матриц имеет ряд преимуществ перед синтетическими аналогами, одними из которых является их детоксикационная активность и биосовместимость. Ввиду наличия общих видов биологической активности у ГВ и наночастиц серебра, гипотетически возможно, что их сочетанное применение может сопровождаться развитием потенцированного синергизма. Поэтому разработка композиций наночастиц серебра и ГВ является весьма перспективной задачей.

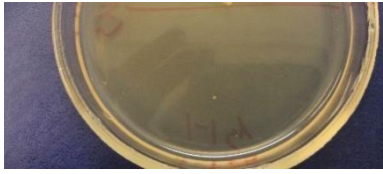
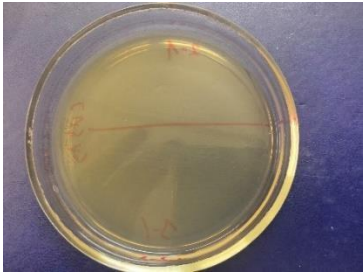
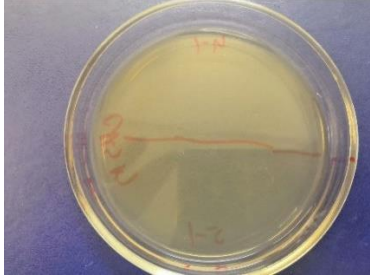
Для проведения исследований были использованы 6 исходных матриц ГВ (ГВ угля «Powhumus» (СНР), фульвокислоты торфа «Powhumus» (FA), ГВ угля «Сахалинский гумат» (СНС), ГВ угля Канско-Ачинского месторождения, разрез Переясловский (Gen), ГВ верхового торфа (РНФ), ГВ угля «Иркутский гумат» (Irk)) и 6 образцов с наночастицами серебра, ультрадиспергированными в соответствующих матрицах ГВ (AgNP/ГВ) (СНР-AgNP,

FA-AgNP, CHS-AgNP, Gen-AgNP, PHF-AgNP, Irk-AgNP). Оценку антибактериальной активности осуществляли диско-диффузионным методом на тест-штамме *Escherichia coli* ATCC 25922 из коллекции лаборатории. Культуру тест-организмов выращивали на жидкой минеральной питательной среде М9 с последующим пересевом на скошенный агар с целью получения чистой культуры, инкубировали в термостате при 35°C в течение 24 ч. Полученный инокулом (суспензия микроорганизмов в 0,9 % физиологическом растворе с оптической плотностью 1,0 по Мак-Фарланду) вносили в чашки Петри с агаром и на его поверхность помещали бумажные диски, пропитанные растворами исходных матриц ГВ или AgNP/ГВ в диапазоне концентраций 0,01-0,1 г/л (время инкубации и температура – 24 ч и 35°C, соответственно). Для оценки интенсивности роста культуры использовали аппарат для определения оптической плотности бактериальных взвесей Densi-lameter (Erba Lachema s.r.o., Чехия). Измерение оптической плотности проводили через 24 ч инкубации. Полученные данные (в виде разницы оптической плотности с исходной) сравнивали с данными контрольных инкубационных смесей, не содержащих ГВ или AgNP/ГВ.

Спустя 24 ч после начала инкубации во всех чашках Петри с исходными матрицами ГВ наблюдался рост микроорганизмов, что свидетельствовало об отсутствии собственного антибактериального эффекта исходных матриц ГВ в диапазоне исследуемых концентраций.

Исследование антибактериальной активности соответствующих AgNP/ГВ (CHS-AgNP, FA-AgNP, PHF-AgNP, Irk-AgNP, Gen-AgNP, CHP-AgNP) в аналогичных концентрациях показало их выраженную противомикробную активность, проявившуюся в полном отсутствии развития периодических бактериальных культур. Следует отметить, что указанный эффект, вероятно, носит бактерицидный характер, поскольку посев 24-часовых инкубационных смесей показал полное отсутствие роста колоний бактерий, показано на примере образца CHS-AgNP (см. таблицу).

Рост бактерий из смесей после 24 ч инкубации с образцом CHS-AgNP

	0,025 г/л	0,075 г/л
		
0,01 г/л	0,05 г/л	0,1 г/л

Исследование антибактериальной активности соответствующих AgNP/ГВ в диапазоне концентраций 0,01-0,1 г/л показало их выраженную противомикробную активность, т.к. на чашках Петри не наблюдали формирование даже единичных бактериальных колоний.

Таким образом, можно заключить, что исходные матрицы ГВ, не содержащих серебро в наноформе (CHS, FA, PHF, Irk, Gen, СНР) не обладают собственной антибактериальной активностью. Наночастицы серебра, ультрадиспергированные в матрице ГВ (CHS-AgNP, FA-AgNP, PHF-AgNP, Irk-AgNP, Gen-AgNP, СНР-AgNP) обладают бактерицидной активностью разной степени выраженности в отношении *E. coli* и имеют значения МПК 1-3 мг/л, что позволяет рассматривать их как перспективные фармацевтические субстанции для разработки противомикробных средств.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ № 20-65-47052 от 28.05.2020 г. «Бионаноматериалы и композиции с антимикробными и ранозаживляющими свойствами на основе гуминовых веществ».*

#### Список литературы

1. Намазова-Баранова Л.С. Антибиотикорезистентность в современном мире / Л.С. Намазова-Баранова., А.А. Баранов // Педиатрическая фармакология. 2017. № 14 (5). С. 341–354.
2. Ржеуский С.Э. Разработка вагинальных суппозиторий с наночастицами серебра / С.Э. Ржеуский, В.В. Кугач // Вестник фармации. 2015. №2 (68). С. 40-45.
3. Зыкова М.В. Высокмолекулярные соединения гуминовой природы – перспективные биологически активные соединения / М.В. Зыкова, Л.А. Логвинова, М.В. Белосов // Традиционная медицина. 2018. № 2 (53). С. 27-38.

**М.М. Лысаченкова, Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова  
г. Архангельск, m.lisachenkova@narfu.ru*

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВАРИАЦИИ СТРУКТУРНЫХ И ПРОЧНОСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН**

Measurements were carried out and a comparative statistical characteristic of the structural parameters and physical and mechanical parameters of packaging paper from bleached kraft pulp, measured in local areas by non-destructive (IR-ATR spectroscopy) and at tensile



test, was given. It has been established that in a visually inhomogeneous paper structure, the variation in local areas of structural parameters exceeds the variation in the characteristics of deformability and strength obtained during tensile testing, which is confirmed by histograms of the distribution of characteristics.

Бумага – это листовой материал на основе растительных волокон различного происхождения и способа обработки, который, по своей природе, обладает неоднородной и анизотропной структурой. Неоднородность структуры бумаги визуально определяется при рассмотрении листа бумаги на просвет и наблюдаются флокулы и промоины различных размеров. Соответственно, неравномерность структуры должна вызывать нестабильность структурных и прочностных свойств, измеренных на локальных участках. Анизотропия бумаги связана с преимущественной ориентацией целлюлозных волокон при отливе бумажного полотна на движущейся сетке. Это приводит к разнице в уровне прочностных и деформационных свойств бумаги, измененных в различных, машинном (MD) и поперечном машинному (CD) направлениях.

В данной работе представлены результаты анализа неоднородности структурных и прочностных свойств бумаги ВПМ-60, предназначенной для упаковки пищевых сыпучих продуктов. Средняя толщина листа  $\delta$ , составила 60 мкм; масса 1 м<sup>2</sup> 60 г, плотность  $\rho$ , 0,983 г/см<sup>3</sup>. Общая анизотропия жесткости при растяжении ультразвуковым методом, измеренная на L&W TSO Tester составила 2,43, угол TSO – близок к нулю. Индекс формования на анализаторе PTA-Line Formation Tester составил 77,3, что типично для белых видов бумаги.

Неоднородность структуры исследованного материала подтверждается цифровым изображением образца бумаги полученном на анализаторе формования, рис. 1. Четко проявляются флокулы, и промоины различных размеров, формы и ориентации. Очевидно, что видимые флокулы и промоины имеют не только разную локальную массу, но и

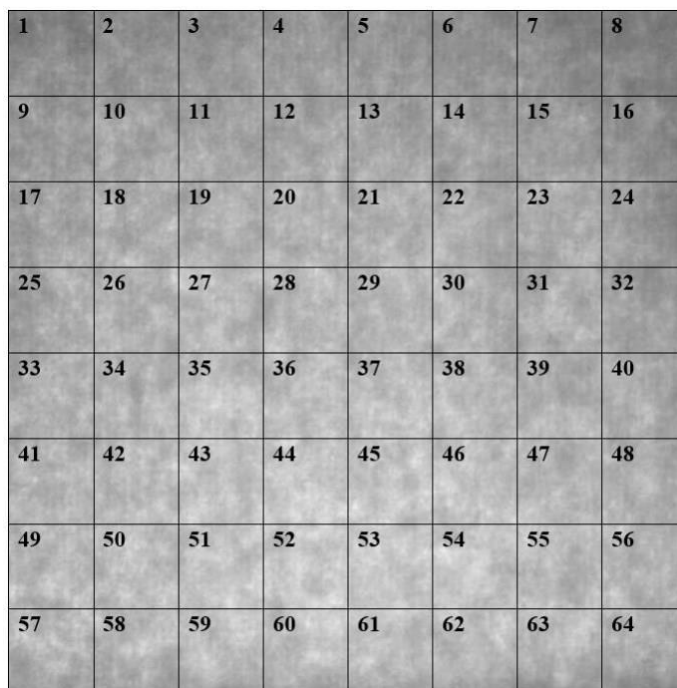


Рис. 1. Цифровой снимок бумаги ВПМ-60 (120×120 мм) на просвет

степень и направление преимущественной ориентации волокон. Соответственно, возникает вопрос: насколько воспроизводимыми являются результаты, полученные на соседних областях образца бумаги?

Таким образом, целью настоящей работы является сравнение вариации результатов измерений параметров структуры бумаги методом НПВО и прочностных и деформационных свойств, измеренных на локальных участках.

Нами выполнены измерения характеристик структуры и физико-механических свойств образца бумаги  $60 \text{ г/м}^2$ , размером  $120 \times 120 \text{ мм}$ , на 64 соседних локальных участках  $15 \times 15 \text{ мм}$ , рис. 1. Неразрушающими методами определены толщина, оптическая неоднородность структуры, а также, методом ИК-НПВО спектроскопии, параметры амплитуды  $A$  (оценка степени анизотропии участка образца) и фазы  $\varphi$  (оценки угла преимущественной ориентации волокон) по методике [1]. Затем проведены разрушающие испытания на растяжение полосок, шириной  $15 \text{ мм}$ , вырезанных в машинном направлении, с расположением зажимов разрывной машины в пределах размеченных квадратов. Характеристики деформативности и прочности, получены при обработке кривых «нагрузка-удлинение» и «напряжение-деформация», рис. 2. Для всех измеренных характеристик проведена статистическая обработка, табл. 1. Определены: среднее значение  $\bar{X}$ , максимальное  $X_{max}$ , и минимальное значение  $X_{min}$ , среднеквадратическое отклонение  $\sigma_X$ , коэффициент вариации  $\nu$ , %, размах варьирования  $R$ .

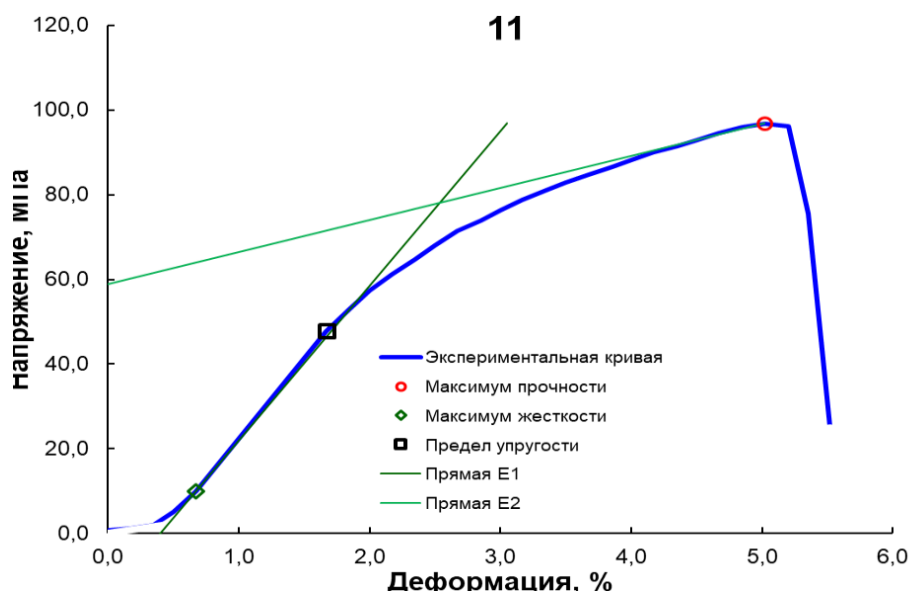


Рис. 2. Пример диаграммы «напряжение-деформация», полученной при испытании на растяжение фрагментов образца; номер соответствует квадрату на рис. 1

Таблица 1. Статистическая характеристика результатов измерений

Характеристика	$\bar{X}$	$X_{max}$	$X_{min}$	$\sigma_X$	$\nu, \%$	$R$
Структурно-размерные свойства						
Толщина образца, мкм	61	66	55	1,9	3,1	11,0
Неоднородность просвета $\sigma$	8,62	11,70	6,80	1,03	11,9	4,9
Параметры структуры, измеренные методом ИК НПВО						
Фаза $\varphi$	0,75	37,8	-21,14	20,2	2691	59,0
Амплитуда $A$	0,034	0,059	0,017	0,0154	45,7	0,042
Деформационные и прочностные характеристики						
Разрушающая нагрузка $F$ , Н	78,4	119,2	50,7	10,46	13,1	68,5
Удлинение до макс. нагрузки $\Delta l$ , мм	0,48	0,96	0,34	0,08	16,0	0,62
Максимальное напряжение $\sigma$ , МПа	85,6	124,2	53,7	11,62	13,6	70,5
Работа разрушения $A_p$ , мДж	22,7	55,9	7,7	6,6	29,0	48,2
Модуль упругости $E_1$ , МПа	3560	4320	2560	334	9,4	1760
Жесткость при растяжении $S_t$ , кН/м	217	268	153	19,0	8,8	115
Предел упругости $\sigma_1$ , МПа	41,5	61,3	26,6	5,97	14,4	34,7
Предел упругой деформации $\varepsilon_1$ , %	1,64	2,55	0,50	0,23	13,8	2,05
Работа упругости $A_1$ , мДж	2,50	4,94	0,70	0,61	24,5	4,24
Модуль упругости в области предразрушения $E_2$ , МПа	750	1730	170	308	41,3	1550

Результаты показывают наличие вариации измеренных деформационных и прочностных характеристик, обусловленных неоднородностью структуры образца на локальных участках бумаги, а величина коэффициента вариации в несколько раз превышает коэффициент вариации толщины образца. Также очень высока вариация,  $\nu = 45,7 \%$ , у ИК-параметра  $A$ , характеризующем локальную степень анизотропии, что свидетельствует о различном характере упорядоченности и ориентации волокон во флокулах и промоинах.

Коэффициент вариации около 10 % имеют модуль упругости и жесткость при растяжении. Силовые (нагрузка, напряжение) параметры имеют коэффициент вариации 13,1...14,4 %. Вариация деформационных показателей – удлинение до разрыва, предел упругой деформации составляет 13,8...16,0 %. Для модуля упругости в области предразрушения коэффициент вариации составил более 41 %.

Примеры гистограмм и кривых нормального распределения измеренных параметров представлены на рис. 3.

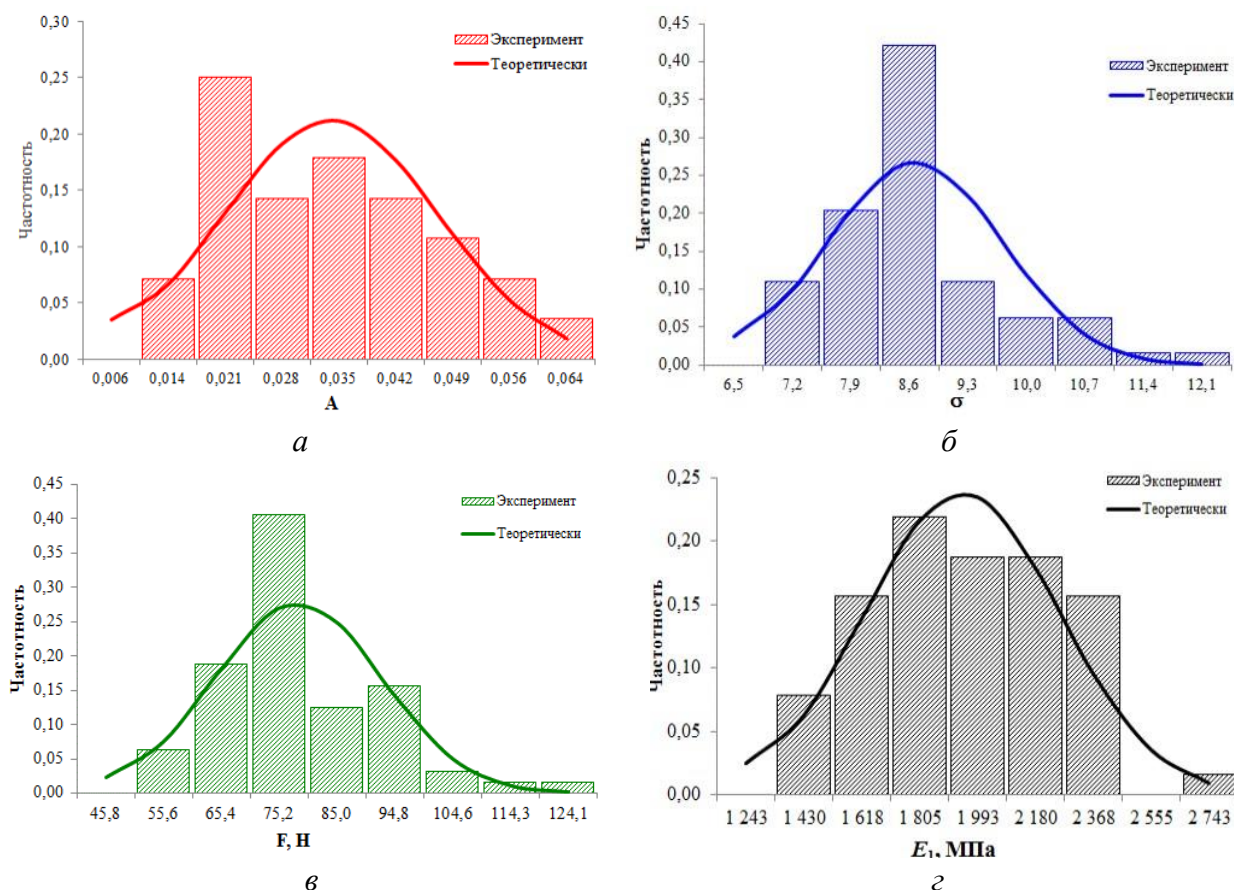


Рис. 3. Гистограммы распределения локально измеренных характеристик бумаги ВПМ-60 на площади 120×120 мм: а – параметр  $A$ ; б – неоднородность просвета; в – разрушающее усилие, Н; г – модуль упругости  $E_1$ , МПа

Таким образом, наличие флоккул и промоин в листе бумаги, обуславливающее неоднородность структуры бумаги на локальных участках, не только отражается на неоднородности просвета и анизотропии, но и обеспечивает вариацию деформационных и прочностных характеристик, которая выше у разрушающих параметров, чем у упругих.

*\*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ и ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» САФУ*

### Список литературы

1. Лысаченкова М.М., Казаков Я.В., Чухчин Д.Г. Количественная оценка структуры материалов на основе растительных волокон методом ИК НПВО спектроскопии // В сб. «Физикохимия растительных полимеров»: матер. IX междунар. конф. (30 июня-02 июля 2021 г.) / Архангельск: Сев. (Арктич.) федер. ун-т имени М.В. Ломоносова, 2021. С.110–114.
2. Лысаченкова М.М., Казаков Я.В., Чухчин Д.Г. Неразрушающий контроль локальной неоднородности структуры бумаги // В сб. «Актуальные проблемы развития лесного комплекса»: матер. XIX Междунар. научн.-технич. конф. (Вологда, 7 декабря 2021 г.). Вологда: ВоГУ, 2021. С.330–334

**А.В. Белесов, Д.А. Львова, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков**

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

## **ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ КАТИОНА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**

Due to the special properties ionic liquids (ILs) with 1-butyl-3-methylimidazolium (bmim) cation are used as solvents in green bioprocessing technologies. Prolonged use of ILs at elevated temperatures is accompanied by significant degradation of bmim cation. The composition of the resulting compounds and the impact of impurities/additives on it is poorly studied. In the present study high-performance liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry (HPLC-HRMS) was used to characterize the bmim cation transformation products formed during thermal treatment (150 °C, 24 h) of bmim acetate ([bmim]OAc) in the presence of impurities/additives. More than 30 degradation products of bmim cation have been identified. It was found that the presence of bases or diluents promotes the transformation of the bmim cation.

Жидкие при комнатной температуре ионные жидкости (ИЖ) принято считать “зелеными” растворителями и реакционными средами. Это обусловлено чрезвычайно низким давлением паров, негорючестью, низкой токсичностью, возможностью регенерации в технологических процессах [1]. Специфические физико-химические свойства ИЖ обеспечивают исключительно высокую растворяющую способность ИЖ по отношению к различным веществам и особенно биополимерам. В связи с этим перспективным является создание экологически чистых технологий переработки возобновляемой растительной биомассы с использованием ИЖ. Для данной цели широкое применение нашли ИЖ на основе катионов диалкилимидазолия с хлорид-, метилсульфат- и ацетат-анионами. Это обусловлено подходящими температурами плавления и доступностью в полупромышленном масштабе при достаточно простой процедуре синтеза из имидазола.

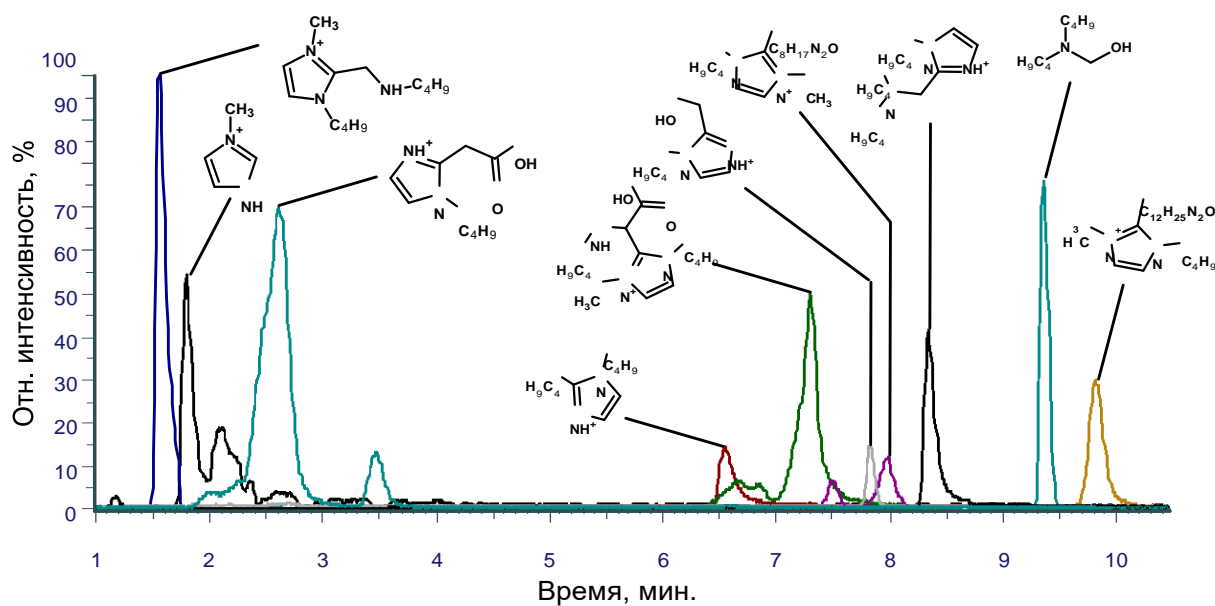
Для полного растворения лигноцеллюлозной биомассы в ИЖ требуется длительная (до 24 ч) обработка при повышенных температурах (100–170 °C). В исследовании [2] было показано, что при типичной температуре для растворения лигноцеллюлозной биомассы (150 °C) происходит разложение ИЖ и накопление разнообразных летучих и нелетучих продуктов термической дегградации. Деструкция ИЖ протекает по двум основным путям: взаимодействие аниона ИЖ или остаточной воды с алкильными радикалами катиона по  $S_N2$  механизму и образование N-гетероциклического карбена

(ННС) в результате депротонирования катиона имидазолия с последующей его (карбена) трансформацией. По первому пути образуются легколетучие алкилпроизводные анионов и спирты. По второму пути образуется ряд нелетучих алкилзамещенных имидазолов, включая димерные соединения, N-алкиламидамы и амины, состав которых на данный момент малоизучен.

Накопление нелетучих продуктов разложения, которые могут включать токсичные и коррозионные субстанции, может негативно повлиять на оборудование, кинетику растворения растительной биомассы, свойства полученных продуктов, возможность повторного использования ИЖ и экологичность технологии на их основе. На состав образующихся соединений могут влиять различные примеси (азотистые основания, остаточная вода) и добавки (уксусная кислота, диметилсульфоксид). В связи с этим, целью работы является изучение влияния предварительного нагрева при 150 °С, как типичной температуры для переработки биомассы, на состав нелетучих продуктов термической деструкции ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия в присутствии 10 % добавок диэтиламина, воды, уксусной кислоты и диметилсульфоксида.

Состав нелетучих продуктов деструкции изучали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения (ВЭЖХ-МСВР) с использованием «трибридного» масс-спектрометра Orbitrap ID-X (Thermo Scientific, США) и системы ВЭЖХ LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония). Для хроматографического разделения использовали колонку Nucleodur PFP, 150 × 3 мм, размер частиц 1,8 мкм (Macherey-Nagel, Duren, Германия), с пентафторфенильной неподвижной фазой. Элюирование проводили в градиентном режиме. Аналиты ионизировали в режиме электрораспылительной ионизации с регистрацией положительно заряженных ионов (ЭРИ+). Детектирование проводили в режиме информационно зависимого эксперимента, масс-спектры регистрировали с использованием орбитальной ионной ловушки с разрешением 120000 в режиме МС и 30000 в режиме МС/МС. Диапазон сканирования в режиме МС: 100–1000 Да, в режиме МС/МС: автодиапазон. Диссоциации, активированной соударениями при повышенной энергии (ДАСПЭ), подвергали ионы с интенсивностью сигналов в масс-спектре выше  $1,0 \cdot 10^5$ , величина энергии соударения составляла 20 эВ.

С использованием указанного выше подхода было обнаружено более 50 азотсодержащих соединений с молекулярными массами до 337 Да, хроматограммы для 10 соединений с наибольшими площадями хроматографических пиков представлены на рисунке.



Реконструированная хроматограмма по точным массам для продуктов термического разложения [bmim]OAc с добавкой воды (24 ч, 150°C).

Расчет элементных составов обнаруженных соединений на основе их точных масс показал наличие в их структуре до 4 атомов азота, 19 атомов углерода, и 2 атомов кислорода. Расшифровка тандемных масс-спектров ( $MS^2$ ) позволила выделить пять групп гомологов, которые привлекают особое внимание: алкилпроизводные катиона 1-бутил-3-метилимидазолия, продукты их димеризации, окисления, взаимодействия с ацетат-анионом и аминами.

Примечательно, что часть из обнаруженных продуктов деструкции присутствует в исходной ИЖ. Термическая обработка без добавок не оказывает значительного влияния на их содержание, но способствует образованию продуктов окисления алкилпроизводные имидазола. Добавление диэтиламина и уксусной кислоты способствует образованию новых соединений и росту площадей хроматографических пиков уже обнаруженных соединений в 5–10 раз. В первую очередь наблюдается рост площадей для хроматографических пиков алкилпроизводных имидазола и продуктов их взаимодействия с алифатическими аминами, что обусловлено активным образованием карбена имидазолия в присутствии оснований. Аналогичное влияние оказывает на деструкцию ИЖ наличие воды или диметилсульфоксида. Вероятно, разбавление также способствует образованию ННС за счёт снижения полярности ИЖ, что было продемонстрировано расчётными методами [3].

Таким образом, термическая обработка ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия при 150°C, типичной температуре для растворения лигноцеллюлозной биомассы, приводит к постепенному разложению ИЖ и

накоплению нелетучих продуктов термической деградации катиона имидазолия. Среди них преобладают алкилпроизводные катиона имидазолия, продукты их димеризации, окисления, взаимодействия с ацетат-анионом (в случае [bmim]OAc) и аминами. Наличие оснований или разбавителей способствует более глубокой трансформации катиона 1-бутил-3-метилимидазолия, приводя к образованию более 50 соединений. Эти особенности необходимо учитывать при разработке ИЖ технологий для переработки растительной биомассы, регенерации и повторного использования ИЖ.

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 (грант № 21-73-20275), работа А.В. Белесова поддержана грантом РФФИ (проект № 20-33-90153).

### Список литературы

1. Sh. Han, J. Li, Sh. Zhu, R. Chen, Y. Wu, X. Zhang, Z. Yu. Potential applications of ionic liquids in wood related industries // *BioResources*. 2009. Vol. 4, N. 2. pp. 576–601.
2. A.V. Belesov, N.V. Shkaeva, M.S. Popov, T.E. Skrebets, A.V. Faleva, N.V. Ul'yanovskii, D. S. Kosyakov. New Insights into the Thermal Stability of 1-Butyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids // *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Vol. 23, N. 18. pp. 10966.
3. F. Yan, N. R. Dhumal, H. J. Kim. CO<sub>2</sub> capture in ionic liquid 1-alkyl-3-methylimidazolium acetate: a concerted mechanism without carbene // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. Vol. 19. pp. 1361–1368.

**Н.А. Макаревич<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь»,  
Минск, Беларусь*

<sup>2</sup>*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск, nikta@tut.by*

### ОБОБЩЕННЫЙ ПОДХОД В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

For calculating the thermodynamic entropy in the study of real solutions of polymers, including lignins a modified equation in the formalism of Renyi information entropy  $S_g^{M-Rn} = \frac{R}{g} \ln(\sum_{i=1}^N p_i^{g-1})$  with the nonideality factor  $g = d / D$  ( $R$ - universal gas constant,  $d$  is fractal and  $D$ -Euclidean dimension).



Природный лигнин, представляющий собой трехмерный сетчатый полимер нерегулярного строения [1]-[3], как и любые полимеры растительного, животного и синтетического происхождения подчиняются общим термодинамическим закономерностям образования, существования и взаимодействия с низкомолекулярными жидкостями – растворителями. Термодинамике растворов полимеров посвящено огромное число теоретических работ: в рамках *решеточных* моделей (Флори–Хаггинса, Флори–Кригбаума) и *n*-сим-плексных решеточных моделей SAW (self-avoiding walk), Санчеса–Лакомба (SL EoS) и коэффициента активности объема [UNIFAC-FV] при прогнозировании фазового поведения растворов полимеров и *внерешеточных* – модели силового поля, модели с параметрами растворимости Гильдебранда, перколяционной модели, теории графов, теории ветвящихся процессов, теории скейлинга, теории фракталов и других [4]. Для описания бинарных систем «лигнин – растворитель», образованных в процессе либо делигнификации древесины водными растворами гидроксида, сульфита и бисульфита, карбоната натрия, водными растворами метанола, этанола и др.), либо при выделении «мягкими» растворителями (диоксан, диметилсульфоксид, диметилформамид, пиридин, спирты и др.) в изобарно-изотермических условиях определяются изменения энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и свободной энергии  $\Delta G$  [5],[6]. Растворимость полимеров, т.е. их способность образовывать термодинамически устойчивые молекулярные растворы в низкомолекулярных растворителях связана с балансом между выигрышем в конформационной, трансляционной и ориентационной энтропиями молекул растворителя, а изменение энтальпии растворения существенно зависит от температуры [4].

Современная термодинамическая теория растворов ВМС, соответственно, и ЛГ фактически построена на решеточных моделях [7]. В модели квазикристаллической решетки раствор полимера представлен в виде решетки, каждая ячейка которой занята либо молекулой растворителя, либо молекулой растворенного вещества (сегментом макромолекулы, например, сегментом Куна или фонтомным сегментом) [7].

В растворах ЛГ, как типичных природных объектах ВМС, существует ближний порядок, поэтому можно говорить о координационном числе частиц, из которых состоит раствор. Энтропия смешения  $\Delta S_{mix}$  при образовании такого раствора определяется перестановками (комбинациями) молекул растворителя и растворенного вещества (сегмента макромолекулы) и в идеализированной системе рассчитывается по формуле Больцмана:  $S = k \ln W$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $W$  – термодинамическая (комбинаториальная) вероятность [4],[8].

Комбинаториальная энтропия  $\Delta S_{\text{комб}}$  смешения связана только с перестановками молекул всегда положительна, в реальных растворах при взаимодействии между молекулами всегда имеются какие-то преимущественные расположения, и раствор оказывается либо более упорядоченным, либо при растворении расположение молекул разупорядочено. Поэтому  $\Delta S_{\text{некомб}}$  может иметь разный знак. Соответственно этому и  $\Delta S$  может быть больше нуля, меньше нуля или равняться нулю [8].

Классическая теория Флори-Хаггинса с ее известными достоинствами и недостатками по-прежнему используется в изучении растворов полимеров [7]. Решеточная модель в теории Флори-Хаггинса, не может быть использована для расчета  $\Delta S_{\text{mix}}$  реальной структуры разбавленного раствора полимера и ее недостатки нельзя устранить изменением модели.

В связи с этим автор сообщения предлагает проводить расчеты энтропии с использованием фактора неидеальности систем  $g$  [4], [8], который кроме единицы включает разные по знаку, математически и физически обоснованные, относительные (дольные) характеристики противоположно протекающих процессов –  $\beta_{\text{ord}} \equiv 1/n \sum_i^n \beta_i$  – доля упорядоченных элементов и  $\alpha_{\text{nord}} \equiv 1/n \sum_i^n \alpha_i$  – доля разупорядоченных элементов системы [4], [8].

В общем случае  $g$  может быть определен через  $\beta_{\text{ord}}$  и  $\alpha_{\text{nord}}$

$$g = 1 - \beta_{\text{ord}} + \alpha_{\text{nord}}, \quad (1)$$

или через статистические вероятности независимых случайных величин  $A$  и  $B$   $p'_i(B, A) = \langle -p'_i(B) + p'_i(A) \rangle$  противоположных по знаку и действию событий

$$g = 1 + \langle -\beta_{\text{ord}} + \alpha_{\text{nord}} \rangle = 1 + \langle -p'_i(B) + p'_i(A) \rangle \quad (1a)$$

где  $p'_i(B, A) = \langle -p'_i(B) + p'_i(A) \rangle$  – математическое ожидание событий  $B$  и  $A$ . Статистическая (физическая) вероятность  $p'_i(B) = \beta(B) = \frac{m}{n}$ , и  $p'_i(A) = \alpha(A) = \frac{k}{n}$  – доля фактически наблюдаемых с  $m$  и  $k$  по отношению к общему числу –  $n$  событий  $B$  и  $A$  является экспериментальной (физической) характеристикой и называемой частотностью  $w \equiv \beta$  или  $\alpha$  [9], в отличие от «математической» вероятности,  $p_i(B), p_i(A)$  – доля случаев, благоприятствующих событиям  $B$  или  $A$ , рассматриваемой в классическом определении.

Получают  $g$  относительным сравнением реальной характеристики системы (например, количество молей) с этой же характеристикой в идеальной системе. Поскольку количество молей в реальной системе может быть либо больше (в результате диссоциации исходных компонентов или набу-

хания )  $g > 2$ , либо  $0 < g < 1$  (результат ассоциации молекул либо сжатия). Строго математически фактор  $g$  может быть определен через величины: « $M$  – мера,  $R$  – размер ( $\varepsilon$  – масштаб),  $d_f$  – размерность» в виде отношения  $\ln M^*$  реального –  $M^*$  и  $\ln M_0$  идеального состояний –  $M_0$  объекта

$$g = \frac{\ln M^*}{\ln M_0} = \frac{df}{D}, \quad (2)$$

где  $M^*$  и  $M_0$  может быть  $N_d$  – число элементов в структуре фрактального реального (например, кластера) или идеального объекта с целой размерностью  $D$  и  $N_D$  – число элементов в структуре объекта в идеальном состоянии, обладающих свойством многомасштабности и самоподобия, то с изменением  $R^*$  степенная зависимость, соответственно, в реальном и идеальном состояниях:

$$N_d(\varepsilon) = (R^*/r_0)^{-d_f} = \varepsilon^{-d_f} \quad (3)$$

и

$$N_D(\varepsilon) = (R_0/r_0)^{-D} = \varepsilon^{-D},$$

где  $r_0$  – размер элемента покрытия объекта,  $\varepsilon$  – масштаб. Следовательно,

$$g(\varepsilon) = \frac{d \ln(N_d)}{d \ln(N_D)} = \frac{df}{D}. \quad (4)$$

$d_f$  и  $D$  – фрактальная и евклидова (в пространстве Минковского – топологическая) размерности. Фрактальная хаусдорфа размерность по выбранной  $\varepsilon$  определяется как

$$d_f = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \ln(N_d) / \ln(\varepsilon). \quad (5)$$

Формулы (1)–(4) принципиально, устанавливают связь между  $d_f$ ,  $D$  и  $g$ .

Фрактальным объектом может быть макромолекула с линейной, звездообразной, разветвлённой, глобулярной конформацией и конформационным размером –  $R$  [4].

Для расчета термодинамической энтропии можно использовать модифицированное уравнение информационной энтропии Реньи [4], [8]

$$S_g^{M-Rn} = \frac{R}{g} \ln \left( \sum_{i=1}^N p_i^{g-1} \right). \quad (6)$$

Здесь  $p_i = m/n$  – статистическая (физическая) вероятность – доля фактически наблюдаемых событий  $m$  по отношению к общему числу –  $n$

событий (для раствора полимера  $m$  – эквивалентна доли полимера в растворе),  $R$  – унив. газовая постоянная.

Практический и теоретический интерес вызывают работы, связанные с исследованиями систем с участием разветвленных полимеров [2], [3], [4]. В таблице по данным [2] представлены экспериментальные и расчетные фрактальные характеристики диоксанлигнина сосны (*pinus silvestris*)  $DL_{pin}$  и  $DL$  березы обыкновенной с расчетным значением фактора  $g$  и расчетным диапазоном энтропии по модели  $S^{M-Rn}$ . Определение  $g$  проводят по выражению  $g = d/D$  с размерностью  $D = 3$ .

Расчетные фрактальные размерности  $d_f$  кластеров диоксанлигнина с трехмерной хаотически разветвленной структурой цепей по экспериментальным (вязкость, седиментация, диффузия, лазерно-корреляционная спектроскопия) [2], расчетные фактор неидеальности  $g$  и  $\Delta S$  в концентрационном диапазоне 0÷1 по модели  $S^{M-Rn}$

Препарат лигнина	Вид	Вискозиметрия $d_f = 3/(1+a)$	Седиментация $d_f = 1/(1-c)$	Диффузия $d_f = 1/ b $	$d_{fcp}$	$g$	Энтропия, kJ/mol·K
							$S^{M-Rn}$
$DL_{pin}$	Сосна	2,42	2,86	2,86	2,50	0,83	54,1÷46,3
$DL$	Береза	1,91	2,20	1,75	1,68	0,56	98,6÷98,1

В результате, например, для  $DL_{pin}$  сосны в системе диоксане –  $DL_{pin}$  при  $T = 298K$  с  $\chi_{12} = 1,3$ ;  $\Delta H_{mix} = -0,055 \frac{kJ}{mol}$ ; ( $\Delta H_{conf} \cong RT\chi_{12} \cong -3,2 \frac{kJ}{mol}$ ). Следовательно,  $\Delta G_{mix} = -18,55 kJ/mol$ .  $\Delta H_{mix}$  близка к нулю и показывают, что  $\Delta G_{mix} = -17,35 kJ/mol$ . В обоих случаях конформационное поведение  $DL$  в диоксане определяет термодинамический фактор  $T\Delta S$ . Особенности трактовки результатов расчетов термодинамических характеристик приведены в работе [4].

#### Список литературы

1. Боголицин Г.К., Лунин В.В., Косяков Д.С., Карманов А.П., Скребец Т.Э. и др. М.: Академкнига. Физическая химия лигнина 2010. 492с.
2. Карманов А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 270 с.
3. Карманов А. П., Кочева Л. С., Белый В. А., Володин В. В. // Высокомолекул. Соед. (серия А), 2019, Т. 61, № 1, стр. 59-66
4. Макаревич Н.А. // Высокомолекул. Соед. (серия А), 2022, Т 64, № 2, стр. 142–160
5. Боголицын К.Г., Рябева Н.В., Волкова Н.Н., Вадсе И. // Известия ВУЗ. Лесн. журн. 1994. №5-6, 109-116.
6. Скребец Т.Э., Боголицин К.Г. // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. Вып.7. С.1377.
7. Hans-Georg Elias// Thermodynamics of Polymer Solutions. Macromolecules. 2014. pp.297-364. DOI:10.1002/9783527627233.ch10.

8. Макаревич Н.А. Фактор неидеальности в энтропийно-мультифрактальном анализе самоорганизованных структур растительных полимеров (лигнинов)// «Известия вузов. Лесной журнал». 2021. № 2. 2021. №2. С.194-212.

9. *Mahe Patrick.*// *Explication of Inductive Probability.* Journal of Philosophical Logic. 2010. V.39, № 6. P. 593.

**Х.Б. Маматмуродов, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск*

### **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАСЕЛ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

The method of supercritical fluid extraction with carbon dioxide is quite applicable for the production of oils from berry raw materials, which is a waste of distillery production, and an undoubted gain in processing time is achieved. The analysis of oils showed that all berry oils belong to the group of non-drying, that is, having a slightly lower biological value compared to oils from traditional raw materials, they are more resistant to oxidation and thermal exposure.

**Введение.** Для извлечения масла из масличного сырья в мировой практике производства растительных масел существуют два принципиально различных метода:

– механический отжим масла – прессование;

– извлечение масла в виде раствора в летучих органических растворителях с последующим удалением последнего из раствора – экстракция [1].

В традиционных методах экстракции растительного сырья применяются различного рода растворители, однако органические растворители сравнительно узко специфичны и не всегда обеспечивают извлечение из сырья полного комплекса природных и биологически активных соединений, кроме того, возникает проблема отделения от экстракта остатков растворителя. В настоящее время предложена и активно разрабатывается технология экстрагирования растительного сырья газом в сверхкритическом состоянии, чаще всего для этих целей применяется диоксид углерода [2].

Целью работы является сравнение качества масел, полученных из ягодных отходов в условиях сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода.

**Методическая часть.** Сырьё представляет собой высушенный шрот (жмых) ягод, полученный от ОАО «Архангельский ликероводочный завод». Для сравнения обработке подвержены семена других растительных материалов (табл. 1), используемых для получения масел.

Таблица 1. Характеристика используемого сырья

Наименования объекта	Происхождения	Влажность, %	Выход масла по Сокслету, %
Жмых плодов черемухи	ОАО Архангельский ликероводочный завод"	4,04	1,62
Жмых плодов морошки			2,41
Жмых плодов брусники			3,68
Жмых плодов чернослива			4,22
Жмых плодов клюквы			2,18
Подсолнечник	Белгородская область	3,00	55,94
Соя		8,65	20,72
Горчица белая	Курская область	5,61	25,95
Миндаль	Таджикистан. район Руддаки	6,78	57,35
Лен семена	Беларусь	4,73	44,10

Сверхкритическую флюидную экстракцию проводили в оптимальных условиях, установленных ранее [3,4] на установке SCFE-5000 производства Waters, (США) при скорости потока диоксида углерода 50 г/мин.

Для определения содержания масел в образцах проводили экстракцию сырья гексаном в аппарате Сокслета по стандартной методике (таблица 1). Полученные образцы использовали в качестве образца сравнения.

Для всех образцов масел определяли выход продукта, кислотное, йодное, эфирное числа и число омыления. Выход рассчитывали от массы абсолютно сухого сырья, химические показатели определяли по стандартным методикам [4].

**Экспериментальная часть.** Результаты экстракции и характеристики полученных масел представлены в таблице 2.

Следует отметить, что выход масел из ягодного жмыха практически не зависит от метода экстракции; во всех остальных случаях методом традиционной экстракции удастся извлечь больше масла, чем экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода. Однако продолжительность процесса существенно различается: экстракцию по Сокслету проводили в течение 8 часов, а СКФЭ – 60 минут.

По величине йодного числа растительные масла делят на высыхающие (йодное число >130), невысыхающие (йодное число < 85) и полувысы-

хающие. Чем выше йодное число масла, тем выше его биологическая ценность, но тем легче оно окисляется при хранении и термическом воздействии. Исходя из полученных данных к первой группе можно отнести масла сои, подсолнечника и льна, ко второй – ягодные масла, остальные – к полувысыхающим. Существенное отличие этого показателя в зависимости от метода экстракции отмечено для ягодного сырья – морошки, брусники, клюквы; экстракция сверхкритическим CO<sub>2</sub> позволяет получить более ненасыщенные продукты.

Таблица 2. Характеристики масел, выделенных из растительного сырья

Наименование показателя	Выход, %	Кислотное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	Йодное число, мг I <sub>2</sub> /г	Число омыления, мг КОН/г
Черемуха	1,6/1,9*	86,2/118,9	75,3/98,4	42,2/37,5	161,5/217,3
Морошка	2,4/2,6	45,8/61,1	144,1/128,9	43,2/62,3	189,9/190,0
Брусника	3,7/3,9	46,1/36,9	102,6/80,0	32,5/78,6	148,7/116,5
Клюква	2,2/1,9	6,4/41,5	165,6/77,9	47,6/68,3	172,1/119,4
Чернослив	4,2/3,9	40,6/40,4	144,7/132,6	71,4/76,4	185,3/172,9
Миндаль	57,4/43,0	2,5/7,0	174,0/174,9	98,8/92,2	176,5/181,9
Подсолнечник	56,0/42,1	4,3/2,6	175,0/173,6	123,5/127,0	179,3/176,2
Соя	20,7/14,0	4,0/3,2	177,2/184,7	122,6/125,0	181,3/187,9
Горчица белая	26,0/10,0	17,3/34,0	137,9/124,0	98,0/95,6	155,2/158,1
Лен	44,1/31,8	4,0/19,6	177,0/164,1	136,4/95,4	180,9/183,6

\*экстракция гексаном/экстракция сверхкритическим диоксидом углерода

### Выводы:

1. Метод сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода вполне применим для получения масел из ягодного сырья, являющегося отходом ликероводочного производства, при этом достигается несомненный выигрыш во времени обработки.

2. Анализ масел показал, что все ягодные масла относятся к группе невысыхающих, то есть, обладая несколько меньшей биологической ценностью по сравнению с маслами из традиционного сырья, они более устойчивы к окислению и термическому воздействию.

*Экспериментальная часть работы выполнена на оборудовании ЦКП НО "Арктика" САФУ*

### Список литературы

1. Оборудование перерабатывающих производств. Растительное сырье: учебник для академического бакалавриата / А.А. Курочкин, Г.В. Шабурова, С.В. Байкин,

О.Н. Кухарев; под общ. ред. А.А. Курочкина. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Изд-во Юрайт, 2018. – 446 с.

2. Gallego R., Bueno M., Herrero M. Sub- and supercritical fluid extraction of bioactive compounds from plants, foodby-products, seaweeds and microalgae – An update. *TrAC Trends in Analyt. Chem.* -2019. -V. 116. -P. 198-213.

3. Маматмуродов Х.Б., Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э. Оптимизация извлечения масла черемухи методом сверхкритической флюидной экстракции // *Химия растительного сырья.* 2022, №2, с.279-285

4. Ивахнов А.Д., К Садкова.С. Собашникова А.С., Скребец Т.Э. Оптимизация процесса извлечения масла из отходов ягодного сырья ликероводочного производства на примере рябины обыкновенной//*Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2018. Т.13. №3. С.90-96

**Н.А. Мамлеева<sup>1</sup>, А.Н. Харланов<sup>1</sup>, М.В. Кузнецова<sup>2</sup>, Д.С. Косяков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, mamleevana@bk.ru*

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск*

## **ИЗУЧЕНИЕ ОЗОННОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ МЕТОДАМИ УФ- И ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Lignocellulosic materials (LCMs) obtained after an ozone treatment of pine and aspen wood are studied via diffuse reflectance ultraviolet and fluorescence spectroscopy. It is shown a multiple increase in the fluorescence of the ozonized LCMs. The luminescence characteristics of LCMs are governed by the process of ozone absorption. It allows us to identify the ranges of ozone consumption corresponding to the dominant delignification of the biomaterial.

Делигнификация озоном, представляет собой один из способов пре-обработки растительной биомассы в процессах получения полисахаридов и моносахаридов [1]. В данной работе делигнификация древесины сосны и осины при обработке озоном исследована с помощью УФ- и флуоресцентной спектроскопии. В качестве исследуемого материала использовали опилки древесины сосны (*Pinus silvestris*) и осины (*Populus Tremula*) с размером частиц 0,3–0.6 мм. Методика озонирования и расчет количества поглощенного озона, описаны в [1,2]. УФ- спектры диффузного отражения (УФ-ДО) образцов древесины регистрировали на приборе Specord M-40



(Carl Zeiss Jena, Германия). Спектры возбуждения и эмиссии образцов ЛЦМ регистрировали на флуоресцентном спектрометре Fluorolog-3 (Horiba, Франция) [2].

На рис. 1 приведены кинетические зависимости поглощения озона для нескольких образцов древесины сосны, которые позволяют рассматривать свойства маркированных образцов как этапы постепенного превращения биомассы. Аналогичная серия образцов получена для древесины осины.

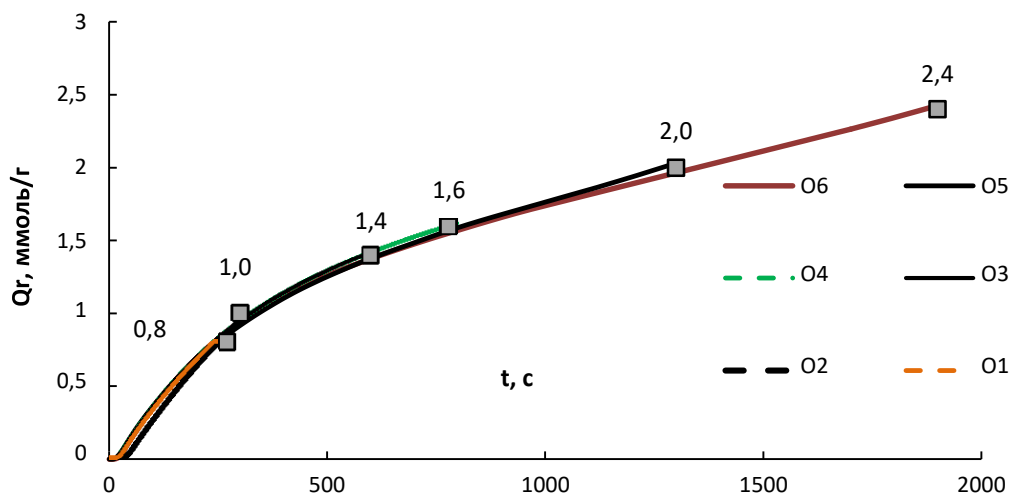


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения озона древесиной сосны

На рис. 2, а представлены УФ-ДО спектры для исходного образца древесины осины (№1) и некоторых озонированных образцов. ЛЦМ поглощают в широкой области спектра с максимумом 280 нм, характерным для фенолов (рис. 2). Спектр представляет собой совокупность многочисленных перекрывающихся полос поглощения, относящихся к разным структурам.

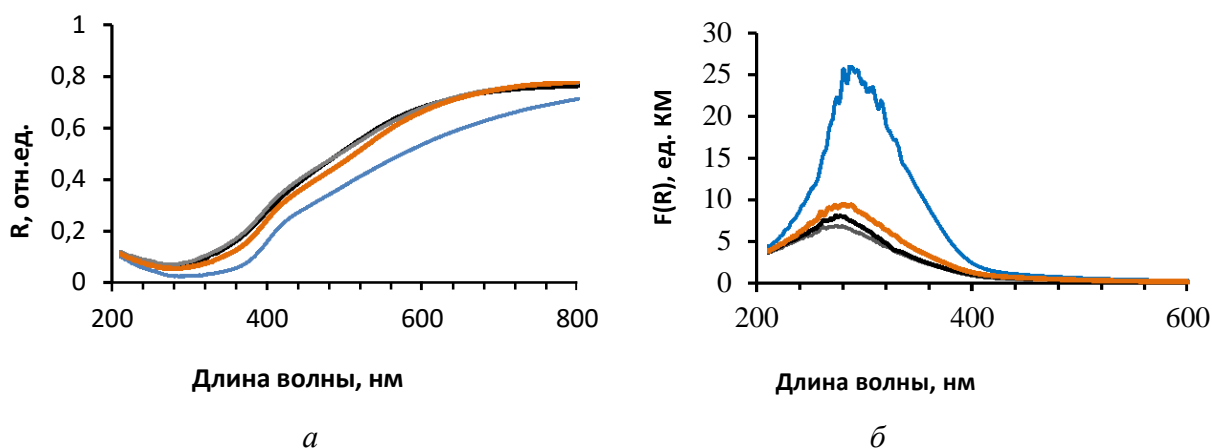


Рис. 2. УФ-спектры диффузного отражения образцов древесины осины и поглощения (в единицах Кубелки-Мунка (КМ)) (б)

— №1, — O1, - - O3, — O6.

Несопряженные сиригильные, гваяцильные структуры поглощают при 250, 295-300 нм; поглощение в области 300 – 400 нм связывают с наличием в структуре фенольных гидроксиллов, сопряженных с C = O, C = C связями и бифенильными структурами. В области 350-380 нм наблюдается поглощение  $\alpha$ - карбонильных групп в ЛГ, нефенольных конифериловых групп, стильбенов. Группы кониферилового альдегида со свободными фенольными гидроксильными группами характеризуются максимумами при 400 нм, хиноидные и хинон-метидные структуры поглощают при 450-580 нм. Для озонированных ЛЦМ интенсивность поглощения, падает во всей спектральной области (рис. 2). На рис. 2, б спектры образцов ЛЦМ приведены в единицах Кубелки – Мунка (F(R)). F(R) представляет собой отношение коэффициента поглощения к коэффициенту рассеяния среды  $F(R) = k/s = (1 - R)^2/2R$ , что позволяет оценить поглощение бесконечно-толстого слоя образца при данной длине волны.

Сравнение значений  $F(R)/F(R)^0$  (F(R), нормированных к значению  $F(R)^0$  для исходного образца) при разных длинах волн показывает, что двойные связи,  $\alpha$ - $\beta$   $\alpha$ -арил карбонильные группы, сопряженные с фенольной структурой, конифериловые и стильбеновые структуры ( $\lambda_{\text{погл}}$  360 нм) разрушаются наиболее эффективно, причем преимущественное разрушение этих групп наблюдается как для древесины осины (рис. 3, а), так и сосны (рис. 3, б). Условный ряд уменьшения эффекта обработки озоном для древесины осины по длине волны выглядит как: 360→280→400 нм, а для древесины сосны: 360→400→280 нм. Видно, что несопряженные фенольные структуры с  $\lambda_{\text{погл}}$  280 нм в древесине сосны более устойчивы к озону по сравнению с аналогичными в древесине осины. Этот результат объясняется различным строением хвойного (гваяцильного) и лиственного (сиригил-гваяцильного) лигнина. Изменение УФ полос поглощения коррелирует с содержанием лигнина Класона в озонированных ЛЦМ и указывает на более эффективную делигнификацию древесины осины (рис. 3 а, б).

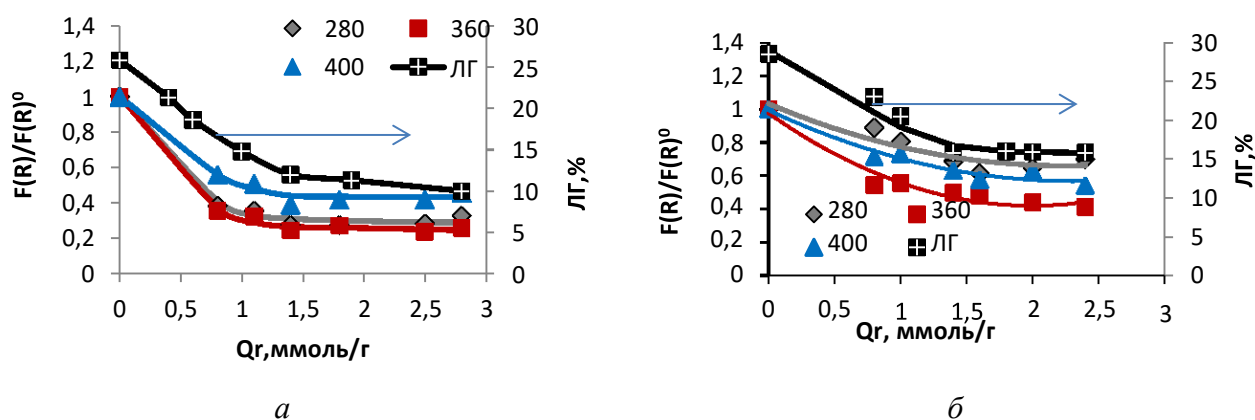


Рис. 3. Значение  $F(R)/F(R)^0$  при длине волны 280, 360 и 400 нм и содержание лигнина Класона в зависимости от удельного поглощения озона для древесины осины (а) и сосны (б)

Спектры возбуждения флуоресценции (ФЛ) серии образцов древесины осины (рис. 4, *а*) имеют максимум при 400 нм для всех образцов. Спектры флуоресценции (рис. 4, *б, в*) характеризуются максимумом эмиссии при 446-452 нм ( $\lambda_{\text{возб}}$  360 нм) и 475–481 нм ( $\lambda_{\text{возб}}$  400 нм). Для озонированных образцов сосны максимумы ФЛ находятся при 452 и 470 нм, соответственно [2]. Зависимость положения полосы ФЛ древесины от энергии квантов падающего на ее поверхность излучения характерна для растительных субстратов.

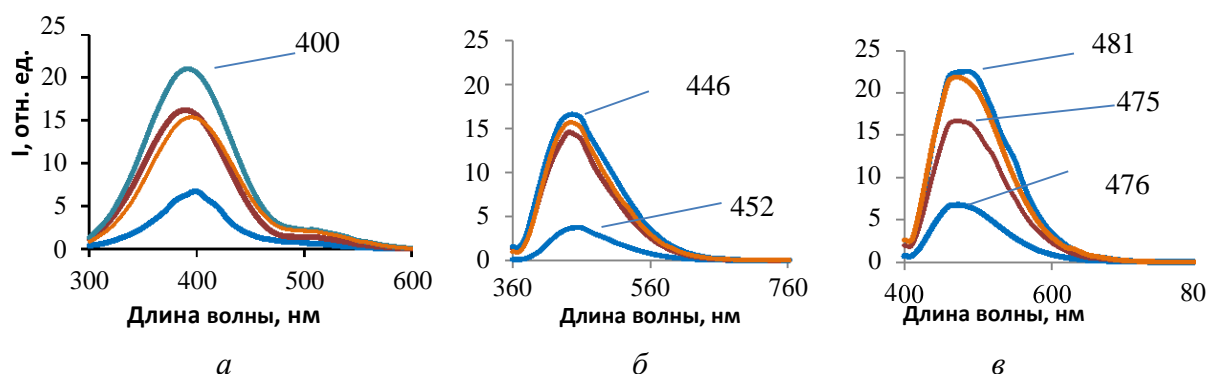


Рис. 4. Спектры возбуждения (*а*) и флуоресценции образцов древесины осины.  $\lambda_{\text{возб}}$  360 нм (*б*) и 400 нм (*в*): — №1, — О1, — О3, - - О6

Спектры ФЛ озонированных образцов характеризуются более высокой интенсивностью ( $I$ ), причем увеличение интенсивности не сопровождается изменением положения максимума или контура спектра. Интенсивность ФЛ зависит от интенсивности поглощения возбуждающего излучения, поэтому далее рассматриваются приведенные значения ( $I_{\text{пр}}$ ). ( $I_{\text{пр}}$  – интенсивность ФЛ, отнесенная к величине ( $F(R)$  при данной  $\lambda_{\text{возб}}$ ). Значения  $I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$  ( $I_{\text{пр}}$  озонированных ЛЦМ, нормированные к  $I_{\text{пр}}^0$  исходного образца), позволяют оценить влияние обработки озоном на интенсивность ФЛ (рис. 5). С увеличением  $Q_t$  значения  $I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$  возрастают в 3-4 раза ( $\lambda_{\text{возб}}$  400 нм), в 6 раз ( $\lambda_{\text{возб}}$  360 нм) для сосны, постепенно выходя на насыщение. Для осины  $I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$  возрастает, соответственно, в 9 и 18 раз. Более заметный рост ( $I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$ )<sub>360</sub>, закономерно, объясняется тем, что структуры ЛЦМ с поглощением при 360 нм в наибольшей степени подверглись деструкции озоном, а наблюдаемое различие ( $I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$ ) для древесины сосны и осины связано с отмеченной выше более эффективной деструкцией ЛГ лиственной древесины.

Возрастание интенсивности ФЛ у озонированных ЛЦМ может быть связано с рядом причин: 1) снижение эффекта внутреннего фильтра со стороны удаляемого лигнина древесины, способного активно поглощать испус-

каемое излучение и, тем самым, по аналогии с концентрированными растворами флуорофоров, тушить флуоресценцию; 2) изменением окружения флуорофоров при образовании продуктов озонирования; 3) уменьшением содержания  $\alpha$ - карбониллов, которые рассматриваются как акцепторы синглетной энергии [2].

Из рис. 5 видно, что для расходов озона  $\leq 1$  ммоль/г интенсивность флуоресценции возрастает наиболее заметно. Эта область расходов озона соответствует линейному участку кривой поглощения озона на рис. 1. Скорость поглощения озона на этом участке максимальна, так как озон реагирует преимущественно с лигнином, и этой области  $Q_T$  соответствует наиболее эффективное уменьшение содержания ЛГ в ЛЦМ (Рис. 3). В области  $Q_T$  1,4 – 2,4 ммоль/г, где содержание ароматических структур не меняется, интенсивность ФЛ практически постоянна (рис. 5).

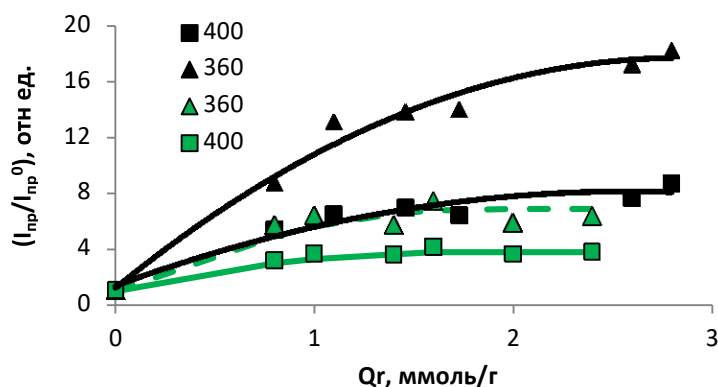


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции ( $I_{пр}/I_{пр}^0$ ) от удельного поглощения озона.  $\lambda_{возб}$ : 360 нм и 400 нм. (— осина), (— сосна)

Отмеченные корреляции между зависимостью интенсивности ФЛ и кинетической зависимостью поглощения озона свидетельствуют о том, что спектрально-люминесцентные свойства ЛЦМ контролируются процессом поглощения озона. Определена область расходов озона, соответствующая преимущественной деструкции ЛГ. Показано, что флуоресцентная спектроскопия может рассматриваться как один из наиболее чувствительных методов контроля озонолитической делигнификации растительной биомассы.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанохимия и наноматериалы» при Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госбюджетной темы: «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» ААА-А21-121011990019-4 и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) Федерального университета имени М.В. Ломоносова в рамках проекта государственного задания № 121112300066-3.*

## Список литературы

1. Мамлеева Н.А. Физико-химические закономерности делигнификации лиственной и хвойной древесины при озонировании. [Текст]/Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Харланов А.Н., Шумянцев А.В., Чухчин Д.Г. //Ж. физ. химии. -2021.-Т.95. -№ 3. – с. 472-480.
2. Mamleeva N.A . Physicochemical Properties of Lignocellulosic Materials from Ozonized Wood [Text] /N.A Mamleeva, A.N. Kharlanov., M.V. Kuznetsova, D.S. Kosyakov // Russ. J. Phys. Chem. A.-2023.-Vol. 97.- № 4.- p. 250-260.

**С.С. Мандыбура, С.И. Третьяков, Н.А. Кутакова, Е.Н. Коптелова**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск*

### ПЕРЕРАБОТКА БЕРЕЗОВОЙ КОРЫ В СВЧ – ПОЛЕ

The work is devoted to the issue of complex chemical processing of birch bark, which is carried out by extraction and alkaline treatment using a microwave field. As a result, betulin, suberin and polyphenolic substances are extracted from birch bark, which are widely used in the national economy.

Лес – национальное богатство России, а его запасы около 80 млрд м<sup>3</sup> [1]. Современное использование древесины предполагает ее комплексную химическую переработку. Лиственные леса характерны для России, поэтому понимание использования ресурсов быстрорастущих лиственных пород, как, например, береза, важно. Березовая древесина имеет широкое использование в разных сферах промышленности, в том числе в фанерной и целлюлозно-бумажной отраслях [2].

Ежегодно на промышленных предприятиях образуются до 300 тыс. м<sup>3</sup> березовой коры [2]. Береста является сильнейшим природным антисептиком и биостимулятором и содержит до 50 % экстрактивных веществ (ЭВ) [3].

Из березовой коры извлекают бетулин, суберин и полифенольные вещества. По мнению авторов [4-6] массовая доля бетулина в бересте колеблется в пределах 10 – 35 %, суберина 20 – 45 %, в зависимости вида березы, места и условий произрастания, возраста дерева и других факторов. Важное значение имеет и элементарный состав березовой коры [2].

Выделение бетулина основано на экстракции бересты различными растворителями методом настаивания, дефлегмационным методом, а также

на щелочном гидролизе бересты с предшествующей экстракцией бетулина. Основными недостатками этих методов являются длительность стадии выделения бетулина, обусловленная его невысокой доступностью для экстрагентов и низкой растворимостью в большинстве растворителей. В работе [7] изучено влияние концентрации щелочи, температуры процесса и его продолжительности на выход субериновых веществ. Для достижения максимального выхода суберина концентрация щелочи должна составлять 3 %.

Нами предложена схема комплексной переработки коры, отходов окорки деревообрабатывающих производств, в основе которой лежит раздельная переработка бересты и луба. Извлечение бетулина из бересты проводится этиловым спиртом в СВЧ-поле; далее из твердого остатка путем щелочного гидролиза в СВЧ-поле выделяются суберин, при этом побочным продуктом является фильтрат. Измельченный луб обрабатывается водным раствором этанола и КОН с использованием СВЧ-поля для выделения полифенолов, при этом получен экстракт, и в остатке – проэкстрагированный луб. Фильтраты и рафинаты, образующиеся при переработке коры, найдут применение в сельском хозяйстве.

Комплексная химическая переработка берёзовой коры под воздействием СВЧ-поля позволяет получать биологические активные вещества с высоким выходом и организовать практически безотходное производство.

### Список литературы

1. Комплексная химическая переработка древесины: Учебник для вузов/ И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков, Н.И. Богданович, О.М. Соколов, Н.А. Кутакова, Л.И. Селянина; Под ред. проф. И.Н. Ковернинского. – Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2002. – 347 с.
2. Бетулин: Получение, применение, контроль качества: монография / С.И. Третьяков, Е.Н. Коптелова, Н.А. Кутакова и др.– Архангельск: САФУ, 2015. – 180 с.
3. Кислицын А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, применение // Химия древесины. – 1994. – № 3. – С. 3-28.
4. Jaasketainen P. Betulinol and its utilisation // Paperi ja Puu – Pap. och Tra. – 1981. – N 10. – P. 599-603.
5. Похило Н. Д., Уварова Н. И. Изопреноиды различных видов рода *Betula* // Химия природ. соед. – 1988. – № 3. – С. 325-341.
6. Hayek E. W. H., Jordis U., Moche W., Sauter F. A bicentennial of betutin // Phytochem. – 1989. – Vol. 28, N 9. – P. 2229-2242.
7. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В. Изучение процесса выделения субериновых веществ из бересты берёзовой коры // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 41-44.

**М.Е. Нечаева<sup>1</sup>, О.С. Бровко<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, И.А. Паламарчук<sup>1</sup>,  
Н.А. Горшкова<sup>1</sup>**

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

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

## **ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ ЛИГНОСУЛЬФОНАТ – КРЕМНЕЗЁМ НА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ**

Hydrogels based on sodium lignosulfonate and silicon dioxide were obtained. The influence of the concentration of the system components on the aging process (syneresis) of the gel was studied. The gelation process was monitored according to the degree of syneresis of the resulting gel. The characteristic of the gel density was the volume of the liquid separated during the syneresis process. It was determined that dense gels were formed at the concentration of silicon dioxide above 175 g/l and the concentration of sodium lignosulfonate up to 60 g/l.

В последнее годы наблюдается значительный интерес, как ученых, так и технологов к применению полимеров природного происхождения для создания полифункциональных органо-минеральных материалов. Это связано с их доступностью и невысокой стоимостью, а также уникальными физико-химическими свойствами, обусловленными их химической структурой, включая разнообразие функциональных групп, которые могут вступать в реакции, как с органическими, так и с неорганическими соединениями [1]. Наиболее распространенным природным полимером является лигнин – вторичный продукт (отход) химической переработки древесины на целлюлозно-бумажных (лигносульфонаты, сульфатный лигнин) и гидролизных (гидролизный лигнин) производствах [2, 3]. Благодаря наличию в структуре различных функциональных групп, доступности и стоимости лигнин перспективен в качестве прекурсора в синтезе аэрогелей – нового класса пористых материалов, обладающих уникальными свойствами, такими как высокая удельная поверхность и пористость, низкая плотность и теплопроводность [4]. Первым этапом создания аэрогелей является получение гидрогеля с применением золь-гель метода. К основным факторам, влияющим как на процесс гелеобразования, так и на свойства синтезируемых пористых материалов, относятся концентрации реагентов, pH, природа и концентрация катализатора, а также продолжительность процесса.

Поэтому целью работы являлось изучение влияния концентраций лигносульфоната натрия и диоксида кремния на процесс гелеобразования.

В качестве объектов исследования выбраны: лигносульфонат натрия (ЛСNa), полученный в результате сульфитной делигнификации древесины

ели (АО «Группа «Илим», г. Коряжма, ранее Котласский ЦБК) и диоксид кремния – ковелос 35/05Т.

Щелочные золи кремнезема с концентрациями 100, 125, 150, 175, 200 г/л получены растворением диоксида кремния в 2 н NaOH на водяной бане при температуре  $90 \pm 2$  °С.

Гидрогели получены смешением коллоидного раствора ЛСNa с концентрацией от 10 до 60 г/л и щелочного золя кремнезема с концентрацией от 100 до 200 г/л и последующим снижением рН системы до нейтральной реакции среды добавлением концентрированной серной кислоты. Гель созревал в течение 24 часов.

Контроль процесса гелеобразования в изучаемой системе осуществляли по степени синерезиса полученного геля, характеризующей плотность геля и оценивали по объему отделившейся от геля жидкости.

Варьируя условия синтеза (концентрации компонентов в системе) получены образцы композиционных гидрогелей на основе коллоидного раствора ЛСNa и золя кремнезема путем включения ЛСNa в золь-гель процесс гидролитической поликонденсации диоксида кремния.

Процесс «старения» геля – заключительный этап гелеобразования, оказывает большое влияние на структуру, пористость, площадь поверхности, размер пор и объемную усадку получаемого на его основе аэрогеля [5]. В ходе процесса старения происходит постепенное упрочнение структуры геля и одновременное повышение его эластичности и упругости вследствие увеличения числа контактов между частицами. При этом происходит стягивание структурной сетки геля, в результате чего гель сжимается, его объем уменьшается и выделяется избыточный объем дисперсионной среды [6].

В результате проведенных исследований установлено, что гели на основе ЛСNa с различной его концентрацией от 10 до 60 г/л и SiO<sub>2</sub> с концентрациями 100, 125, 150 г/л формируются хрупкими, непрочными, в них слабо протекает процесс синерезиса (рис. 1), объем выделившейся жидкости не превышает 0,5 мл.



Рис. 1. Фотографии гелей на основе ЛСNa (40 г/л) и SiO<sub>2</sub> с концентрациями: а – 100 г/л, б – 125 г/л, в – 150 г/л, г – 175 г/л, д – 200 г/л



Однако, при увеличении концентрации  $\text{SiO}_2$  до 175 и 200 г/л гели формируются плотные, однородные, наблюдается синерезис, объем выделяющейся жидкости существенно увеличивается и достигает 3...4 мл (рис. 1, 2) в результате продолжающейся химической реакции поликонденсации. Прочность геля увеличивается вследствие агрегации частиц, срастания и уплотнения структуры. Количество выделяющейся жидкости определяет глубину синерезиса.

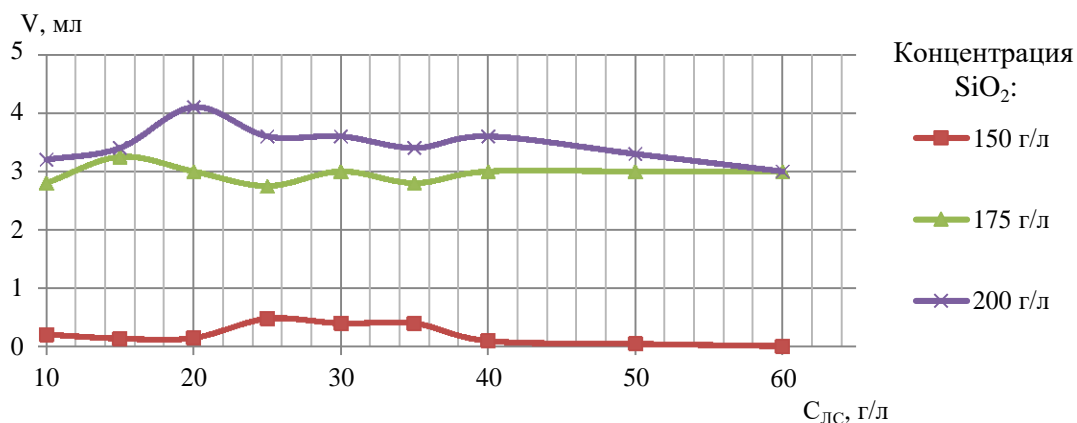


Рис. 2. Количество выделившейся жидкости при синерезисе геля на основе ЛС (10...60 г/л) и  $\text{SiO}_2$  (150 г/л, 175 г/л, 200 г/л)

Возможность формирования прочных упругих гелей в исследуемой системе зависит от концентрации диоксида кремния, как основного гелеобразующего компонента, характерной особенностью золя кремнезёма является его способность к гелеобразованию и переходу от свободнодисперсной системы (золь) к связнодисперсной (гель). В ходе проведенных исследований установлено, что плотные гели формируются при концентрации диоксида кремния свыше 175 г/л. Можно предположить, что в изучаемой системе лигносульфонат выполняет роль структурообразователя, принимая участие в формировании структуры синтезируемых пористых материалов. Также следует отметить, что для получения плотных гелей лигносульфонат можно использовать с концентрацией до 60 г/л, выше 60 г/л применение лигносульфоната будет затруднено его ограниченной растворимостью.

#### Список литературы

1. Klapiszewski L., Zietek J., Ciesielczyk F., Siwinska-Stefanska K., Jesionowski T. Magnesium silicate conjugated with calcium lignosulfonate: In situ synthesis and comprehensive physicochemical evaluations // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2018. – Vol. 54(3). – P. 793-802.
2. Brovko O., Palamarchuk I., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Belousova M., Arkhilin M., Gorshkova N. Composite aerogel materials based on lignosulfonates and silica: Synthesis, structure, properties // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – Vol. 269. – 124768.

3. Бровко О.С., Боголицын К.Г., Паламарчук И.А., Горшкова Н.А., Богданович Н.И., Ивахнов А.Д., Белоусова М.Е. Получение аэрогельных композиционных материалов на основе лигносульфонатов и кремнезема // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. – 2021. – Т. 16, № 3. – С. 25-32.

4. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Новые методы переработки лигнина в низкомолекулярные органические соединения и нанопористые материалы // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2018. – Т. 26. – С. 305-316.

5. Sachithanadam M., Joshi S.C. *Silica Aerogel Composites. Novel Fabrication Methods*. – Singapore : Springer Science+Business Media Singapore, 2016. – 139 pp.

6. Болдырев А.И. *Физическая и коллоидная химия*. – М.: «Высш. школа», 1974. – 504 с.

**И.Н. Нурғалиев, Н.Ж. Бурханова, С.Ш. Рашидова**

*Институт химии и физики полимеров АН РУз, Узбекистан, 100128, Ташкент, ул. А.Кадыри, 7<sup>“b”</sup>; polymer@academy.uz*

## **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА КОАГУЛЯЦИИ ХИТОЗАНА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ НАНОВОЛОКОН**

**Аннотация.** A mathematical expression has been obtained that describes the coagulation process during the formation of chitosan fibers by coagulation from an aqueous solution using a sodium hydroxide solution as a coagulant. This expression can be used for other systems when describing the process of solvent evaporation from a polymer solution.

Механизм коагуляции хитозана очень сложен и не до конца не исследован. Данный процесс включает в себя множество параметров, таких как, концентрация полимера, степень дезацетилирования, средняя молекулярная масса, природа коагулянта, концентрация коагулянта, температура коагуляционной ванны.

Для получения электроформовочного раствора хитозан растворяют в кислых и щелочных растворах [1, 2]. Для растворения хитозана чаще всего используют уксусную кислоту. Кислоту добавляют в стехиометрическом количестве для протонирования аминогрупп хитозана. Согласно М. Ринаудо [3], рН раствора кислого полимера должен быть между 4,5 и 5. А. Чените и др. [4] показали, что хитозан остается в растворимом состоянии до рН = 6,2; выше этого значения рН начинают появляться первые кристаллы хитозана. Диапазон рН, необходимый для нейтрализации групп  $-NH_3^+$ , составляет от 6,2 до 7,4.

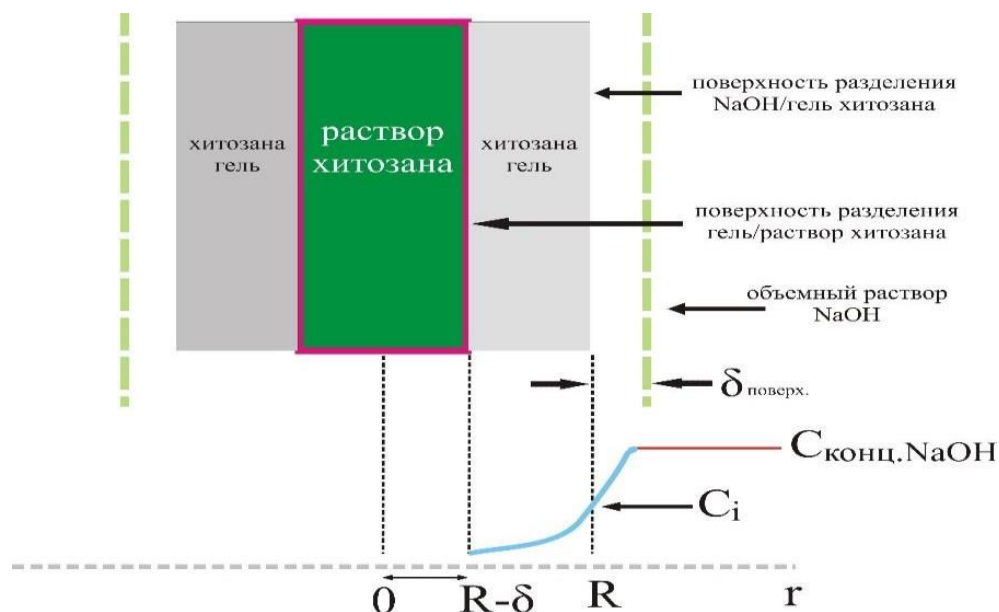
Механизм коагуляции хитозана (Ch) можно представить следующим уравнением:



Первые исследования по электроформованию хитозана были проведены Г. Ригбай [5], который растворил 3,8 % весовой части полимера в 1,2 % водном растворе уксусной кислоты. В результате получился экстразионный раствор (названный коллодием). Волокна получали экструзией коллодия в коагуляционной ванне, состоящей из 93 % воды, 4,6 % ацетата натрия, 2 % гидроксида натрия и 0,2 % додецилсульфата натрия с последующем сушкой под натяжением.

Для получения математической модели процесса коагуляции были приняты следующие допущения:

1. Реакция нейтрализации между группами и NaOH протекает мгновенно, так что стадией, контролирующей кинетику коагуляции, является диффузия NaOH через гель;
2. Концентрация NaOH на границе гель/раствор хитозана пренебрежимо мала;
3. Концентрация гидроксида натрия в растворе хитозана равна нулю;
4. Концентрация NaOH в коагуляционном растворе приблизительно постоянна во времени. Согласно литературным данным очень большим избытком NaOH в водном растворе.
5. Коэффициент диффузии NaOH постоянен.



Модель течения раствора хитозана через капилляр:  $D$  – коэффициент диффузии NaOH через гидрогель хитозана;  $C$  – концентрация NaOH в гидрогеле;  $C_{\text{конц. NaOH}}$  – концентрация NaOH в объемном растворе NaOH;  $C_i$  – Концентрация -NaOH в жидкости на границе гель-раствор,  $C_{\text{хз}}$  – концентрация хитозана в растворе хитозана;  $K$  – коэффициент распределения NaOH;  $n_{\text{NH}_3^+}$  – количество  $-\text{NH}_3^+$  групп/моль хитозана;  $\varepsilon$  – твердая фракция,  $\delta$  – толщина гидрогеля

Баланс гидроксида натрия внутри геля хитозана можно описать законом Фика:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rD \frac{\partial C}{\partial r}),$$

с начальным условием:  $t = 0, 0 \leq r \leq R, C(r, 0) = 0$ , и граничными условиями  $t = 0, r = R, k_L(C_{\text{конц. NaOH}} - C_i)D \frac{\partial C}{\partial r}, t > 0, r = R - \delta, C(r, t) = 0$ .

Изменение толщины геля во времени рассчитано с учетом стехиометрического соотношения между молярными потоками NaOH и  $-\text{NH}_3^+$  групп, расходуемые на границе раздела,  $r = R - \delta$ , определяемая уравнением:

$$t > 0, r = R - \delta, D \frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial \delta}{\partial t} C_{\text{хз}} n_{\text{NH}_3^+}$$

С точки зрения моделирования процесса образования волокон хитозана путем коагуляции из водного раствора с использованием раствора гидроксида натрия в качестве коагулянта было получено уравнение математической модели процесса коагуляции.

Получено математическое выражение, описывающее процесса коагуляции при образования волокон хитозана путем коагуляции из водного раствора с использованием раствора гидроксида натрия в качестве коагулянта. Данное выражение можно использовать для других систем при описании процесса испарения растворителя из раствора полимера.

*Работа выполнена при поддержке Фундаментального гранта: FZ-4721055613 “Фундаментальные аспекты формирования нановолокон на основе высокомолекулярных систем: условия, структурообразование, свойства” (2022-2026 гг.), финансируемого Министерством Инновационного Развития РУз.*

### Список литературы

- [1] Suginta W., Khunkaewla P., Schulte A., Electrochemical Biosensor Applications of Polysaccharides Chitin and Chitosan. Chem. Rev., vol. 113, 2012, pp. 5458–5479.
- [2] Nie J., Wang Z., Hu Q. Difference between Chitosan Hydrogels via Alkaline and Acidic Solvent Systems”. Nature Scientific Reports, 2016, 6, Article number: 36053.
- [3] Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications. Prog. Polym. Sci., vol. 31, 2006, pp. 603–632.
- [4] Chenite A., Buschmann M., Wang D., Chaput C., Kandani N. Rheological characterization of thermogelling chitosan/glycerol-phosphate solution. Carbohydrate Polymers, vol. 46, 2001, pp. 39-47.
- [5] Rigby G. W. Process for the preparation of films and filaments and products thereof. US Patent 2 040 880A, 19 May 1936.

**А.А. Онучина, А.В. Фалёва, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков**

*Лаборатория химии природных соединений и биоаналитики,  
ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, a.onuchina@narfu.ru*

## **НЕПРОВАР В СУЛЬФАТ-ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ – НОВЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЛИГНАНОВ**

Due to the high content of lignan-rich compression wood, incompletely cooked wood chips (knots) coming out of the digester in Kraft pulping is a by-product which can be considered a promising industrial-scale source of bioactive compounds. Lignan fraction with the yield 4–6 % and antioxidant activity of up to 379 mg/g can be extracted from knots by acetone. The combination of complimentary techniques of 2D-NMR spectroscopy and HPLC-MS allowed for identification of conidendrin as the major constituent of the extract.

Компрессионная древесина (в первую очередь древесина сучков) хвойных пород деревьев содержит до 20 % лигнанов, характеризующихся богатым структурным разнообразием, а также высокой биологической активностью: антиоксидантной, противовирусной, противоопухолевой, гепатопротекторной, противовоспалительной и т.д. В настоящее время данные фенольные соединения рассматриваются в качестве перспективного сырья для создания лекарственных препаратов, косметических средств, функциональных продуктов питания и биологически активных добавок нового поколения.

В качестве перспективного промышленного источника лигнанов выступает отход целлюлозно-бумажной промышленности – непровар, образующийся в процессе сульфатной варки по причине неполной делигнификации древесины крупной щепы и сучков. На его долю может приходиться до 5 % от массы целлюлозы. Тем не менее, в литературе нет данных о содержании и компонентном составе лигнанов в непроваре. Решение данной проблемы и являлось целью настоящего исследования.

**Результаты и обсуждение.** В данной работе в качестве объектов исследования выступали отходы хвойной древесины после сульфатной варки (непровар), полученные на Архангельском целлюлозно-бумажном комбинате. После высушивания на воздухе и измельчения, исследуемые образцы подвергались последовательной экстракции водой и ацетоном в аппарате Сокслета. Содержание экстрактивных веществ в случае применения воды в качестве экстрагента составляло 20–30 %, а ацетона 4–6 %.

Комбинация взаимодополняющих методов двумерной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), позволила установить, что в водном экстракте

преобладает лигнин (Mw 5–7 кДа), который извлекается в солевой форме за счет высокого рН, создаваемого остаточными количествами щелока в древесном сырье. Ацетоновый экстракт характеризуется наличием низкомолекулярных фенольных соединений – лигнанов, среди которых были идентифицированы  $\alpha$ - и  $\beta$ -конидендрин, дегидронортрахелогенин, секоизоларицезинол и тодолактол (см. рисунок).



Структурные формулы лигнанов, обнаруженных в экстрактах

Оценка антиоксидантной активности ацетоновых экстрактов (без дополнительной очистки) фотохемилюминесцентным и электрохимическим методами демонстрируют высокие значения данного показателя, которые составляют 379 мг/г (в единицах тролокса) и 215 мг/г (в единицах галловой кислоты) соответственно. Полученные данные подтверждают значительные перспективы применения непровара в качестве источника ценных биологически активных соединений.

**Выводы.** Непровар хвойной древесины, образующийся в ходе сульфатной варки и содержащий компрессионную древесину сучков, может рассматриваться как масштабный промышленный источник ценных лигнанов с высокой биологической и антиоксидантной активностью. Экстракция ацетоном позволяет извлекать 4-6 % лигнанов от массы исходного сырья. В полученном экстракте преобладают  $\alpha$ - и  $\beta$ -конидендрин.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20071)*

**И.И. Осовская<sup>1</sup>, В.С. Антонова<sup>1</sup>, А.Ю. Добош<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, iraosov@mail.ru*

<sup>2</sup>*Военно-медицинская академия имени С.М. Кирова, г. Санкт-Петербург*

## **ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СВОЙСТВА РАСПУШЕННОГО МАТЕРИАЛА САНИТАРНО ГИГИЕНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

It is shown the production of fluffed material from hardwood sulfate pulp for single sanitary products. Quality indicators: capillary absorbency, absorption time, layer puffiness meet the regulatory requirements.

Цель исследования – получение распушенной целлюлозы из древесного сырья, состоящего из лиственных пород древесины по альтернативной технологии – размол целлюлозного полотна в воздушном потоке (аэродинамический способ). Технологический процесс и комплекс оборудования для промышленного производства картона и бумаги аэродинамическим способом разработан в Санкт-Петербургском государственном университете растительных полимеров (СПбГТУРП) [1]. Ранее в работах [2-6] показаны преимущества аэродинамического способа получения распушенной целлюлозы: использование целлюлозы разных пород древесины, отсутствие производственных стоков и вредных выбросов в атмосферу, экономию электроэнергии, уменьшение габаритов оборудования, необходимого для формования распушенной целлюлозы и полотна бумаги.

При получении бумаги аэродинамическим способом формования в условиях дефицита воды вопросы пластификации целлюлозы приобретают особое значение. В качестве объекта исследования в работе использовалась сульфатная целлюлоза лиственных пород древесины. Целлюлоза после ISF-отбелики и обессмоливания имела следующие показатели: белизна 89,5 % ISO, содержание смолы – следы, содержание остаточного хлора 0,03 г/л; лигнина – менее 2 %; влажность – 6,3 %; Эффективным средством повышения пластичности и снижения жесткости целлюлозных волокон является увлажнение с добавками пластификатора. Ранее, в работе [7] показано положительное влияние нанесения 1,5-2,0 %-ого раствора водно-глицериновой смеси на сформованные отливки перед прессованием. Анализируя полученные данные, можно проследить, что глицерин обладает исключительно высоким сродством к целлюлозе, его даже небольшие добавки изменяют кинетические параметры процессов сорбции-десорбции водяных паров целлюлозой, влияют на формирование свойств готовых изделий.

В настоящей работе в качестве пластификатора целлюлозы использовали водные растворы глицерина. Для пластификации бумаги глицерин вводится обычно в пределах от 3 до 32 % от массы. При этом большую роль играет способ введения глицерина. В работе обработка целлюлозы 5 %-ным водным раствором глицерина проводилась на стадии массоподготовки волокна перед подачей его в диспергатор. Взаимодействие агрегированных частиц целлюлозы ("лепестков") с водным раствором глицерина осуществлялось в течение 7-10 минут при 25 °С. После обработки целлюлоза отжималась от избытка раствора и подсушивалась на воздухе до содержания пластификатора, т.е. смеси воды и глицерина 5,0-50 % от массы воздушно-сухого волокна. Из полученной массы по принятой методике получали распущенную целлюлозу.

Для сохранения целостности целлюлозного волокна необходимо перевести целлюлозу из стеклообразного в высокоэластическое состояние [8, 9]. Для оптимизации содержания пластификатора изучали взаимодействие целлюлозы с водой методом калориметрии. К моменту полного насыщения свободных функциональных групп молекулами воды тепловой эффект приближается к нулю. Дальнейшее поглощение воды целлюлозой протекает без выделения тепла. При влажности больше 20 % связывание молекул воды происходит не за счет сил межмолекулярного взаимодействия, а за счет сил капиллярной конденсации. При роспуске бумаги в аэродинамической трубе при влажности меньше 20 % будет иметь место образование хрупких волокон ввиду включения свободных функциональных групп во внутриволоконную связь. При влажности много больше 30 % на поверхности волокна образуется пленка воды, препятствующая разделению целлюлозы на отдельные волокна.

Результаты анализа дисперсного состава распущенной целлюлозы представлены в таблице. Как видно из таблицы (образец 7), фракционный состав распущенной целлюлозы, соизмерим с фракционным составом исходного образца до диспергирования (56,9 % волокон размером менее 1,0 мм. и 43,1 % волокон размером более 1 мм). При содержании пластификатора меньше 20 % аморфная фаза целлюлозы находится частично в стеклообразном состоянии как в объеме, так и в поверхностном слое волокна. Неоднородность физической структуры поверхности волокна отрицательно отражается на процессе дезагрегирования целлюлозных конструкций, так как различные участки волокна неадекватно реагируют на ударные механические воздействия; следствием этого является механодеструкция как волокон, так и полимерных молекул по линии главных валентностей. Это подтверждается измерением растворимости в щелочи распущенной целлюлозы



при малом содержании пластификатора (водно-глицериновой смеси состава: 5,1 %  $H_2O$  и 2,6 %  $C_3H_8O_3$ ), растворимость в щелочи – 16,8 %, в то время как при оптимальном содержании пластификатора составляет 14,2 %.

Влияние природы и содержания пластификатора на дисперсный состав волокон распушенной целлюлозы

Образец	Пластификатор	Содержание пластификатора до диспергирования		Дисперсный состав по длинам волокон, %	
		$H_2O$	$C_3H_8O_3$	менее 1,0 мм	более 1,0 мм
1	$H_2O$ (дистиллированная)	5,8	0	81,3	18,7
2		20,2	0	72,7	27,3
3		32,5	0	61,5	38,5
4		49,1	0	66,8	33,2
5	5 %-ный водный раствор глицерина	5,1	2,6	75,6	24,4
6		16,1	3,3	68,4	31,6
7		24,5	3,4	57,4	42,6
8		46,7	3,4	63,5	36,5
Целлюлозы до диспергирования				56,9	43,1

Добавки глицерина (таблица, образец б) несколько снижают количество образовавшейся при этом коротковолокнистой фракции, но недостаточно эффективно. Более однородная физическая структура поверхностных слоев, образованию которой способствует синергизм пластифицирующего действия воды и глицерина, приводит к снижению механодеструкции и оптимальному сохранению целостности волокна при диспергировании. Однако, пластифицирующее действие глицерина, способствующее сохранению целостности волокна при получении аэрозвеси и повышенное набухание волокнистой основы перед прессованием, улучшающее качества распушенного материала санитарно-гигиенического назначения и прочности опытных отливок. Возможность трех гидроксильных групп молекулы глицерина свободно вращаться вокруг С-С связи, легко менять свою ориентацию в пространстве предполагает образование водородных связей между СН-группами глицерина и функциональными группами целлюлозы.

Анализ физико-механических свойств опытных образцов бумаги свидетельствует об исключительной роли сохранения целостности волокон при диспергировании на формирование прочностных свойств опытных отливок. Полное сохранение целостности волокна, возможное при использовании в качестве пластификатора водно-глицериновой смеси, позволяет получить

опытные отливки, не уступающие по прочности отливкам традиционного способа формования при их одинаковой плотности  $\rho = 700 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ .

**Заключение.** При оптимальном содержании водно-глицериновой смеси однородная физическая структура поверхностных слоев, образованию которой способствует синергизм пластифицирующего действия воды и глицерина, приводит к снижению механодеструкции и оптимальному сохранению целостности волокна при диспергировании. Сильный пластифицирующий эффект глицерина проявляется также в сохранении капиллярных и упругих свойств волокна при температурном воздействии. При больших содержаниях пластификатора (водно-глицериновой смеси) в целлюлозной массе прочность опытных отливок значительно снижается вследствие слипания волокон и образования флокул, затрудняющих дезагрегирование целлюлозной массы на волокна.

#### Список литературы

1. Дробосюк В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом. СПб.: СПбГТУРП. 2011. – 56 с.
2. Мидуков Н.П., Ефремкина П.А., Малиновская Г.К., Куров В.С., Смолин А.С. Получение трехслойного вайт-лайнера из вторичных волокон
3. Байкова В.С., Осовская И.И., Полторацкий Г.М. Влияние размола на термодинамические свойства целлюлозы // Химия растительного сырья, 2015. №1. С. 175-180.
4. Осовская И.И., Полторацкий Г.М., Дмитриева Е.А. Гидрофильные свойства целлюлозы, обработанной насыщенным паром // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. №7. С. 1203-1207.
5. Смолин А.С., Бисальски М. Влияние размола и фракционирования на электроповерхностные свойства целлюлозных гидросуспензий // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 183-192.
6. Малиновская Г.К., Литвинова Л.В. Изготовление упаковочной бумаги методом аэродинамического формования // Тара и упаковка. №1. 2011. С.35-39.
7. Патент на изобретение 2755985 С1, 23.09.2021. Способ получения распушенной целлюлозы/ И.И. Осовская, Антонова В.С., Малиновская Г.К., Добош А.Ю., Литвинов М.Ю, Смолин А.С.
8. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., Химия, 1976, 231 с.
9. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. СПб.: Политехника, 2006. 499 с.

**Г.В. Панкина, А.Н. Харланов**

*Московский государственный университет имени Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, pankina5151@inbox.ru*

## **АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА $\text{Co/MgAl}_2\text{O}_4$ КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ $\text{CO}$ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДА**

The  $\text{Co/MgAl}_2\text{O}_4$  catalysts were promoted with glucose with a  $\text{Co/C}$  molar ratio of 16.5, 3.2, and 1.6 by sequential and joint routes of administration. Using the magnetic method and IR spectroscopy of adsorbed  $\text{CO}$ , it was found that an increase in the carbon content in the catalyst promotes the reduction of cobalt, regardless of the method of its introduction. It has been shown by IR spectroscopy that the main adsorption centers are cobalt cations and metallic  $\text{Co}$ . In the systems obtained by joint deposition, a significant contribution of adsorption centers characteristic of large  $\text{Co}$  particles is observed. At the same time, the adsorption centers associated with  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Co}^{\delta+}$  are structurally more homogeneous than those associated with metallic  $\text{Co}$ .

Кобальтовые катализаторы, нанесенные на высокопористые инертные носители, в частности, на шпинели, традиционно применяются в процессе гидрирования  $\text{CO}$  или синтезе Фишера-Тропша (СФТ) [1]. Кобальт-содержащие катализаторы используют при селективном получении  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -алкенов,  $\text{C}_{5+}$  – углеводородов и жидких парафинов в процессе гидрирования  $\text{CO}$ . Известно, что катализаторы СФТ должны иметь оптимальный размер частиц кобальта, развитую удельную поверхность и высокую способность к восстановлению [1]. Поверхностные свойства, в частности, адсорбционная способность катализатора оказывает заметное влияние на способность к восстановлению активной фазы катализатора и, как следствие, на каталитическую активность в процессе гидрирования  $\text{CO}$ .

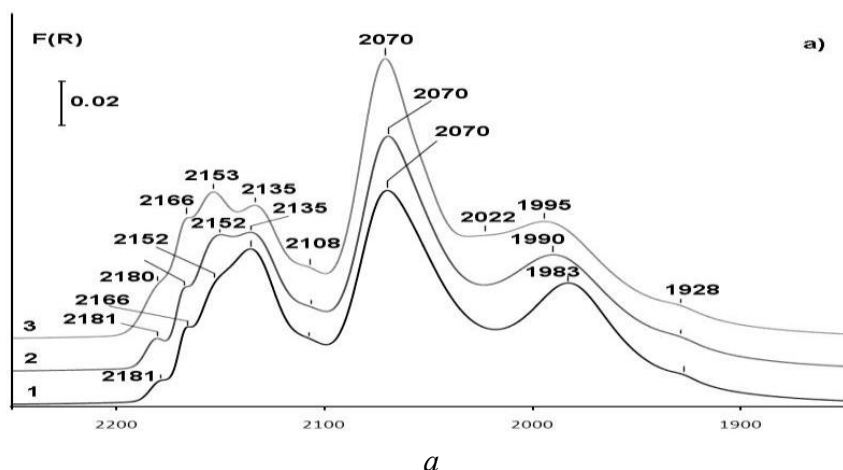
Носителем  $\text{Co}$ -содержащих катализаторов (КТ), промотированных глюкозой  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (GL) послужила стехиометрическая алюмомагнетитовая шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  фирмы «SASOL Germany GmbH», марки Puralox MG 30 Spinel (обозначаемая как S) с  $S_{\text{уд.}} = 23\text{ м}^2/\text{г}$  фракции с размером частиц  $<0.08$  мкм [2]. Пропитку носителей проводили водным раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Количественное содержание глюкозы в пропиточном растворе определяли из условия формирования  $x$  – молекулярных слоев GL ( $x = 0, 1, 5$  и  $10$ ) в составе КТ. Расчет количества монослоев GL проводили с учетом шарообразной формы частицы GL с заданным средним размером  $d_{\text{ср.}} = 0.7$  нм и величиной удельной поверхности шпинели  $S_{\text{уд.}} = 23\text{ м}^2/\text{г}$ , затем определяли поверхность 1 моля глюкозы. Готовили 2 серии катализаторов, различающиеся способом введения глюкозы в состав катализатора: последовательное нанесение  $\text{Co}/(x)\text{GLS}$  и совместное нанесение  $(\text{Co}(x)\text{GL})/\text{S}$ . Расчет показал, что мольное соотношение кобальта и углерода составляет

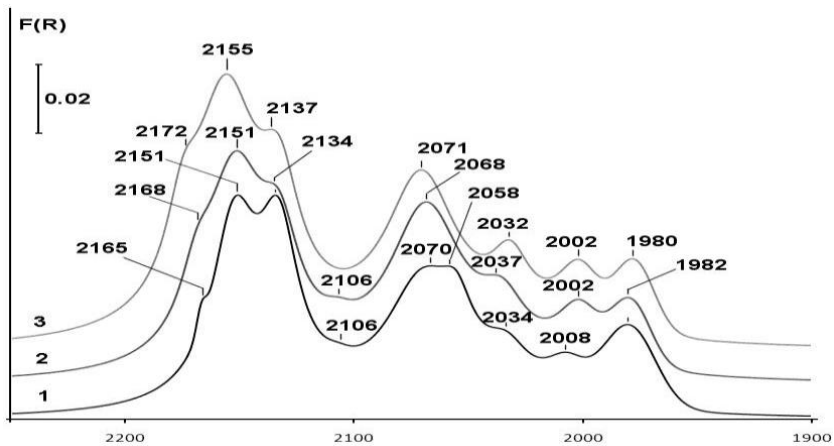
Co/C = 16.5 для образцов Co/(1)GLS и (Co1GL)/S, Co/C = 3.2 для образцов Co/(5)GLS и (Co5GL)/S, Co/C = 1.6 для образцов Co/(10)GLS и (Co10GL)/S.

Магнитометрический метод *in situ* позволяет определять размеры металлического Co (после восстановления в H<sub>2</sub>), а также для выяснения влияния присутствия углерода на восстановительную способность кобальта [3]. На основании этих данных рассчитаны размеры частиц прекурсора Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В таблице приведены полученные на основании магнитных измерений значения содержания металлического Co и средние размеры частиц Co в исследуемых образцах, а также рассчитанные удельные поверхности и объемы Co и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. По мере повышения концентрации углерода в составе КТ сохраняется тенденция в уменьшении размера частиц как оксида кобальта, так и Co<sub>мет</sub>. При этом их удельная поверхность увеличивается для способа последовательного нанесения, а значит можно ожидать увеличения и адсорбционной способности катализаторов. Для случая совместного нанесения, напротив, отмечено понижение значений удельной поверхности.

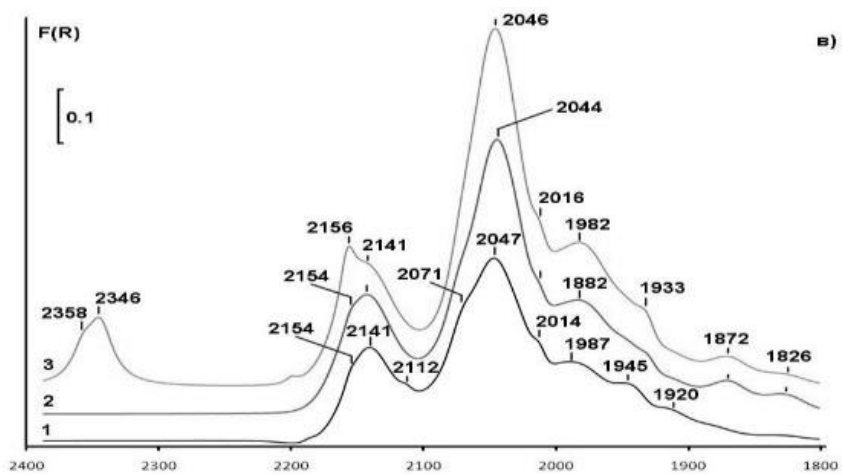
КТ	% масс. Co	d <sub>Co</sub> , нм	S <sub>Co</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Co</sub> x 10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>Co3O4</sub> x 10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /г	d <sub>Co3O4</sub> , нм	S <sub>Co3O4</sub> , м <sup>2</sup> /г
Co/S	2.3	8.4	1.8	2.6	5.1	10.5	2.9
Co/(1)GLS	1.6	15	0.7	1.8	3.6	19	1.1
Co/(5)GLS	1.2	7.6	1.1	1.3	2.7	9.5	1.7
Co/(10)GLS	3	>20	-	3.4	6.7	>25	-
(Co1GL)/S	2	7.4	1.8	2.2	4.4	9	2.9
(Co5GL)/S	0.6	6.3	0.64	0.7	1.3	8	1
(Co10GL)/S	0.4	>20	-	0.4	0.9	>25	-

На рисунке приведены разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при T<sub>комн.</sub> на катализаторах: *a* – Co/S, *б* – Co/(1)GLS, *в* – Co/(5)GLS, *г* – Co/(10)GLS при давлениях CO: (1) – 5 Торр, (2) – 20 Торр, (3) – 50 Торр.

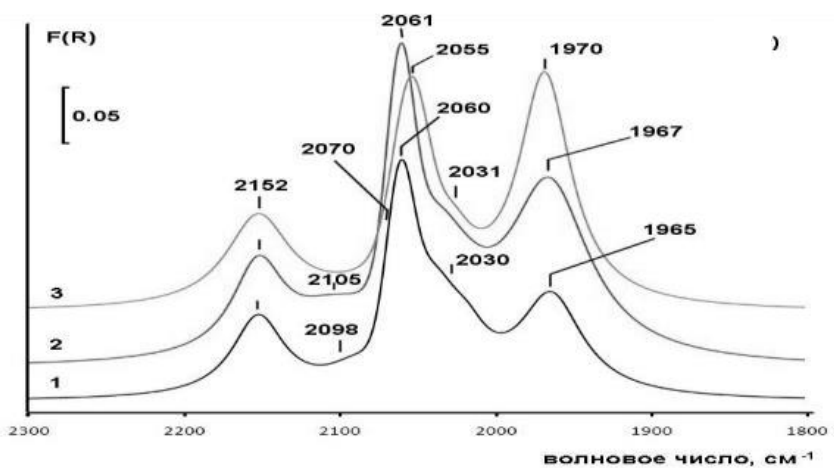




$\delta$



$\delta$



ВОЛНОВОЕ ЧИСЛО,  $\text{cm}^{-1}$

$\delta$

Сопоставленные данные, полученные обоими методами показали, что введение углерода в состав катализатора ( $Co/C = 16.5$ ), независимо от метода введения приводит к существенно большему вкладу в спектр комплексов на катионах  $Co^{2+}$  по отношению к вкладу комплексов с катионами  $Co^{\delta+}$ . В присутствии углерода в таком малом количестве кобальт восстанавливается незначительно. Наличие в спектре образца  $Co/(1)GLS$  пп 2002-2008  $cm^{-1}$  указывает на присутствие заметного количества изолированных атомов кобальта, тогда как в спектре образца  $(Co1GL)/S$ , полученного совместным нанесением, присутствуют преимущественно пп, характерные для комплексов с атомами кобальта в составе кластеров со структурой металла [4, 5].

Увеличение концентрации углерода ( $Co/C = 3.2$ ) независимо от метода приготовления приводит к существенному уменьшению вклада комплексов с катионами  $Co^{2+}$  и росту вкладов комплексов с катионами  $Co^+$  и металлическим кобальтом. Следовательно, в этих системах кобальт восстанавливается легче, чем в случае системы без углерода и систем, содержащих углерод в концентрации 1 монослой прекурсора. Вклад комплексов с  $Co^0$  в составе кластеров и металлической фазы на образце  $(Co5GL)/S$  больше, чем на системе  $Co/(5)GLS$  [5]. Возможно, что кобальт в системе, полученной совместным введением с углеродом, обладает более высокой способностью к восстановлению. При концентрации углерода, эквивалентной 10 монослоям прекурсора ( $Co/C = 1.6$ ), вклад комплексов с металлическим кобальтом возрастает, что указывает на еще большую способность кобальта к восстановлению. Однако в системе  $Co/10GLS$  снижается вклад пп в диапазоне 2010-2030  $cm^{-1}$ , соответствующих комплексам  $CO$  с изолированными атомами кобальта. Вероятно, в данной системе произошла сегрегация кобальта в крупные частицы. Относительно малую интенсивность пп комплексов  $CO$  с катионами  $Co^{3+}$  мы объясняем восстановлением в условиях термовакуумной обработки  $Co_3O_4$  в приповерхностном слое до  $CoO$  с образованием  $CO_2$  [6].

Согласно полученным данным, как магнитным методом *in situ* так и методом ИК-спектроскопии адсорбированного  $CO$  установлено, что увеличение содержания углерода способствует восстановлению  $Co$  независимо от способа его введения. Однако, на основании данных Таблицы восстановления КТ, полученных последовательным промотированием углерода, эффективнее за счет имеющего место процесса адсорбции. Основными центрами адсорбции  $CO$  являются катионы кобальта и металлический  $Co$ . В системах, полученных совместным нанесением, наблюдается существенный вклад центров адсорбции, характерных для крупных частиц металлического  $Co$ . При этом центры адсорбции, связанные с  $Co^{2+}$  и  $Co^{\delta+}$  как правило более однородны, а связанные с  $Co^0$  – разнородны. Магнитометрические данные в основном подтвердили результаты метода ИК- спектроскопии. Обязательно

следует учитывать, что полученные методом ИК – спектроскопии данные соответствуют начальному этапу восстановления в мягких условиях термовакуумной обработки и отражают процессы на поверхности и в приповерхностном слое катализаторов. Данные метода магнитометрии способны отражать процессы, происходящие также и в объеме системы.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанохимия и наноматериалы» при Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госбюджетной темы: «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» ААА-А21-121011990019-4*

### Список литературы

1. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Achievements in the development of new cobalt Fischer-Tropsch catalysts for the synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels [Text] // Chem. Rev. 2007, Vol. 107, pp. 1692-1699
2. Панкина Г. В., Харланов А. Н., Чернавский П. А. Влияние способа промотирования глюкозой катализатора  $\text{Co/MgAl}_2\text{O}_4$  процесса гидрирования СО на структурно-химические характеристики [Текст] // ЖФХ. 2022, Т. 96, №5, сс. 651-658.
3. Чернавский П. А., Панкина Г. В., Лунин В.В. Магнитометрические методы исследования нанесенных систем [Текст] // Успехи химии. 2011, Т.80, № 6, сс. 605-617
4. Jansson J., Palmqvist A. E. C., Fridell E., Skoglundh M., Sterlund L. O., Thormahlen P., Langer V. On the Catalytic Activity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in Low-Temperature CO Oxidation [Text] // Journal of Catalysis. 2002. Vol. 211, No, pp. 387-395
5. Todorova S., Zhelyazkov V., Kadinov G. IR, TPR and Chemisorption Study of Alumina-supported Cobalt Catalysts [Text] // React. Kinet. Catal. Lett. 1996, Vol.57, No.1, pp.105-112
6. Freund H.-J., Schonnenbeck M., Cappus D., Klinkmann, J., Petterson L. G. M., Bagus, P. S. Adsorption of CO and NO on NiO and CoO: Comparison [Text] // Surf. Sci. 1996, Vol. 347, No.3, pp.337-346

**И.И. Пиковской, Д.С. Косяков**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск*

### **МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ЛИГНИНА: ВОЗМОЖНОСТИ, ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ**

Mass spectrometry is a modern, highly informative analytical tool for the analysis of complex natural objects. However, regarding the analysis of natural and technical lignins, there are still questions about the search for optimal polymer ionization pathways and the interpretation of the data obtained. Although significant advances have been made, there is a need for

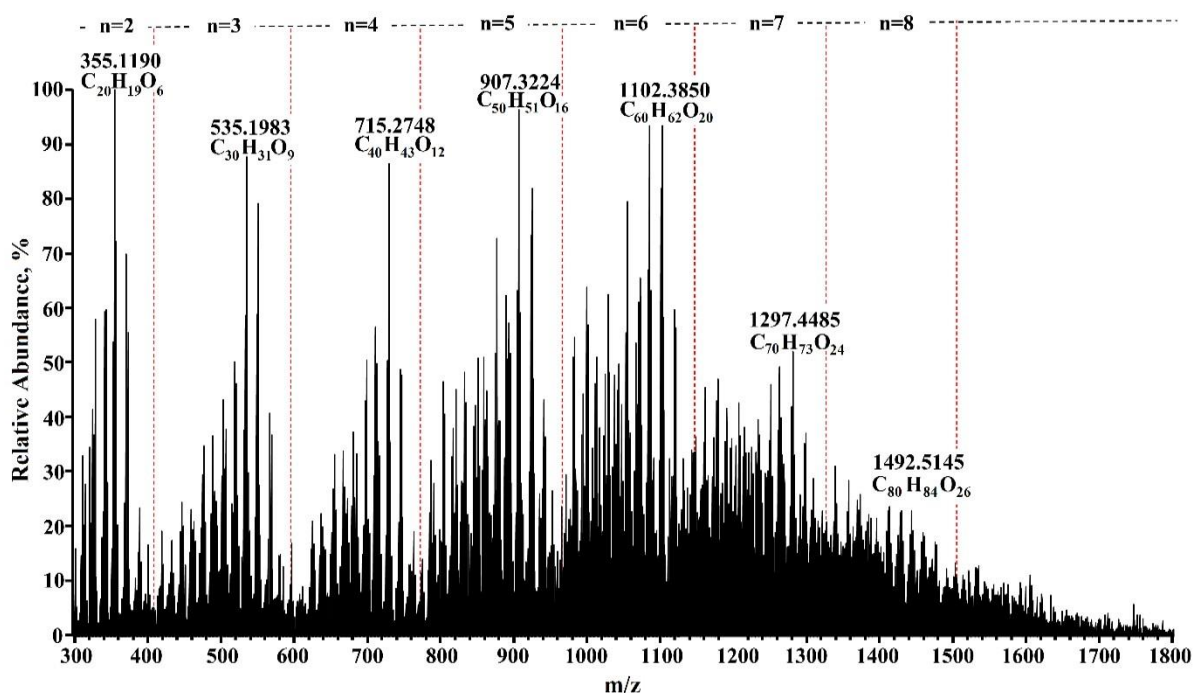
further improvements in operating conditions and validation of the methods for a broader range of feedstocks with validation of the results using other methods.

Масс-спектрометрические методы для анализа сложных природных объектов широко применяются во всем мире. Лигнин в этом плане не стал исключением и его изучение легло в основу нового научного направления получившего название «лигномика». Прогресс в области приборостроения значительно расширил возможности масс-спектрометрии, позволив создать большое количество подходов к исследованию полимера. Однако, несмотря на всю мощь современных аналитических приборов, открытыми остаются вопросы связанные с поиском оптимальных малодеструктивных способов ионизации лигнина, интерпретации получаемых данных и внедрения их с практической точки зрения.

В данной работе рассмотрено современное состояние научного направления по изучению лигнинов с использованием методов масс-спектрометрии и наш вклад в эти исследования.

Наиболее распространенными масс-спектрометрическими подходами к исследованиям лигнина являются так называемые «мягкие» методы ионизации: МАЛДИ масс-спектрометрия и масс-спектрометрия с ионизацией при атмосферном давлении (ИАД). Для всех их характерна особенность изучения структурно сохраненных олигомеров лигнина без предварительной трудоемкой пробаподготовки или хроматографического разделения. Все это позволяет проводить экспресс-анализ различных лигнинов, получая в короткие сроки огромные массивы информации о входящих в состав лигнина компонентах. Однако, все это тесно сопряжено с поиском оптимальных путей ионизации лигнина. Если для МАЛДИ это поиск подходящих матриц, то для ИАД ключевыми моментами являются как способ ионизации, так и тип растворителя. Наиболее часто используемый режим электрараспылительной ионизации для лигнинов не является оптимальным в виду малого количества легкоионизируемых групп в составе полимера, приводящим в основном к ионизации низкомолекулярных фракции даже при предварительной модификации олигомеров (например, катионизации литием). В качестве альтернативы коллективом наших авторов было предложено использовать допированную диоксаном фотохимическую ионизацию при атмосферном давлении, преимуществами которой является не только высокая эффективность ионизации, но и низкая чувствительность к примесным компонентам. В совокупности с использованием масс-анализатора на основе орбитальной ионной ловушки, получаемые масс-спектры характеризуются богатым составом, насчитывающим несколько тысяч индивидуальных соединений в диапазоне масс до 2 кДа (см. рисунок).





Пример масс-спектра лигнина, выделенного из можжевельника, полученного в режиме допированной диоксаном фотоионизации

Получение интенсивных масс-спектров лигнина позволяет осуществлять следующий этап его исследования. Применение тандемной масс-спектрометрии позволяет проводить точечные структурные исследования отдельных олигомеров лигнина. Исследования путей фрагментации широкого круга структур позволит установить основные пути фрагментации макромолекулы в целом, так и отдельных её функциональных групп. В перспективе это позволит создать базу данных для более эффективного структурного определения отдельных фрагментов лигнина и разработки алгоритма их секвенирования. Однако, фрагментирование отдельных ионов для характеристики лигнина это все еще трудоемкий процесс, так как для качественной оценки состава требуется исследования нескольких десятков таких ионов. Для экспрессной оценки состава лигнина нами был предложен экспрессный (2 минуты на образец) и простой способ, основанный на одновременной диссоциации активированной соударениями широкого круга лигнинных олигомеров (от димеров до пентамеров) и получении тандемных масс-спектров низкомолекулярных продуктов (от 90 до 250 Да). Данная техника по своей сути является альтернативой имеющимся химическим или термическим методам деполимеризации полимера для целей определения соотношения основных фенольных единиц в лигнине. Данный оригинальный подход показал сопоставимые результаты с результатами, полученными традиционными методами определения соотношений субъединиц лигнина, тем

самым показав свою работоспособность на широком круге препаратов лигнина различного происхождения.

Получаемые масс-спектры представляют собой сложные массивы данных. Применение масс-спектрометрии высокого разрешения позволяет получать ценные данные в виде такой информации, как точная масса (до 4-х знаков после запятой), элементные композиции, интенсивности пиков и изотопные распределения. Знания точных масс и элементных композиций нашли свое применение в приложениях по визуализации масс-спектрометрических данных в виде одно- и двухмерных диаграмм ван Кревелена и Кендрика. Первая из них позволяет по элементным композициям строить диаграммы зависимости O/C к H/C и тем самым наглядно визуализировать молекулярные составы того или иного препарата лигнина. Метод Кендрика основан на вычислении дефектов масс всех (различие точной и номинальной масс) компонентов сложной смеси, при этом в качестве точной и номинальной масс используются величины, основанные на массе т.н. звена Кендрика – функциональной группы (структурного звена), на которую могут отличаться компоненты смеси. При таком подходе, на диаграммах Кендрика в координатах номинальная масса Кендрика – дефект массы Кендрика все компоненты смеси, отличающиеся количеством звеньев Кендрика, будут находиться на горизонтальных линиях (внедрение звена с нулевым дефектом массы не приводит к изменению дефекта массы). При кажущейся простоте концепции, метод позволяет извлекать значительные объемы структурной информации из масс-спектров высокого разрешения сложных смесей и обладает существенными преимуществами по сравнению с методом ван Кревелена. Прежде всего, к ним относится отсутствие необходимости предварительного расчета элементных составов соединений, который может быть выполнен с высокой достоверностью лишь для низких масс. Дефект массы как разность двух масс может быть с высокой точностью определен и для  $m/z > 1000$ , что открывает перспективы исследования образцов с высокими молекулярными массами. Кроме того, прослеживание гомологических рядов от малых надежно идентифицируемых молекул к высокомолекулярным соединениям позволяет сделать важные выводы об их структуре. По этому направлению нами предложено применение модифицированных диаграмм Кендрика с использованием фенилпропановых базовых единиц. Такой подход позволил обнаружить в сложных масс-спектрах лигнина гомологические ряды, отличающиеся на ту или иную функциональную группу, а также проследить формирование высокомолекулярных олигомеров с массами до 1500 Да, тем самым предположить, что образующиеся масс-спектры не являются хаотичным набором ионов, а все они структурно связаны друг с другом.

Тем не менее для всестороннего анализа лигнина методы масс-спектрометрии должны комбинироваться с другими высокоинформативными методами анализа, например, со спектроскопией ядерного магнитного резонанса. Применение в совокупности этих двух методов позволяет получить информацию как о лигнине в целом (распределение типов связи, функциональных групп), так и провести точечные исследования отдельных структурных фрагментов. Данный подход нашел свое отражение в наших работах по исследованию малоизученных лигнинов травянистых растений, флоэмы березы и лигнинов, полученных разными способами выделения.

Таким образом можно сделать вывод о том, что в настоящее время методы масс-спектрометрии активно внедряются в исследования лигнина и лигносодержащих продуктов. Однако стоит учитывать специфику и высокую лабильность препаратов лигнина, что может оказывать свое влияние на способ исследования и интерпретацию получаемых экспериментальных данных. Тем не менее, чем больше информации будет накапливаться о лигнинах, тем выше шанс к рациональному использованию данного ценного сырья и разработке более углубленных способов переработки растительной биомассы.

*Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10277).*

**В.А. Плахин, Ю.Г. Хабаров, В.А. Вешняков, Н.А. Вяткин, Д.Г. Чухчин**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск*

### **ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РОССИИ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

A two-stage method of synthesis of composite material based on Ag(0) and plant biopolymers is presented. Bleached and unbleached sulfate softwood pulps, as well as hydrolysis lignin, were used as substrate materials. The method is based on the redox reaction of Ag(I) cations with glucose in an aqueous ammonia medium. The synthesis was controlled using scanning electron microscopy and electronic spectroscopy. Microphotographs of composites indicate the formation of spherical silver nanoparticles on their surface. The synthesized samples exhibit high catalytic activity in the borohydride reduction of *p*-nitrophenol. The antibacterial effect of the composites was confirmed by the inhibition of *Bacillus Subtilis* and *Escherichia Coli*. The composite catalyst is easily separated from the solution by filtration and can be effectively reused.

Разработка методов синтеза, изучение свойств и применений наноразмерных частиц благородных металлов, в том числе серебра, являются одним из направлений нанохимии [1]. Антибактериальная активность наночастиц серебра (AgНЧ) против широкого спектра микроорганизмов используется в медицине [2], а каталитические свойства AgНЧ – в органической химии [3]. Основным методом синтеза AgНЧ является восстановление катионов Ag(I), для стабилизации образующихся наночастиц используют различные соединения [4]. Для отделения и повторного использования наночастиц используют нанесение их на подложку [5]. Арктическая зона РФ обладает большими ресурсами растительных биополимеров, которые могут служить основой для получения композитных материалов, содержащих AgНЧ.

Цель исследований заключалась в разработке метода получения композитных материалов, состоящих из растительных полимеров арктической зоны России и металлического серебра.

*Биополимеры:* гидролизный лигнин (ГЛ) (элементный состав, %: С(65,9); Н(5,9); N(0,2); О(28,0), белёная (БЦ) (ГОСТ 9571-89) и небелёная хвойная сульфатная целлюлоза (НЦ), число Каппа 20,7.

*Методика синтеза композита.* Образцы целлюлозы предварительно распускали на волокна в течение 1 мин. Для получения композитных материалов в пробирку помещали 30 мг БЦ, НЦ или ГЛ, 2 мл дистиллированной воды, заданный объем 0,1 н раствора AgNO<sub>3</sub> и 1 мл 14 %-го раствора аммиака. После чего эту смесь нагревали 5 мин на кипящей водяной бане (КВБ), затем добавляли заданный объем раствора глюкозы и нагревали на КВБ еще 5 мин. После охлаждения композит промывали дистиллированной водой.

*Электронные спектры* записывали относительно дистиллированной воды на спектрофотометре Shimadzu UV-1900i в 10 мм кварцевых кюветах.

*Электронные микрофотографии* были получены на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Sigma VP. Анализируемые образцы перед Pt-Pd напылением на установке Quorum сушили на установке Labconco.

*Методика восстановления *n*-нитрофенола.* В мерную пробирку на 25 мл помещали заданную навеску композита, синтезированного при расходе Ag(I) 10 % от массы БЦ, НЦ или ГЛ, 1 мл раствора *n*-нитрофенола (5 мг/мл) и 2 мл раствора NaBH<sub>4</sub> (40 мг/мл). Реакционную смесь нагревали на КВБ в течение 1 мин, охлаждали и доводили объем до 25 мл водой. Электронный спектр щелочного раствора продуктов восстановления записывали после отделения композита.

*Методика оценки антибактериальных свойств композита.* Бактерии *B. subtilis* и *E. coli* выращивали на питательной пептонной среде (дрожжевой экстракт 5; пептон 15; NaCl 5; агар 15 г/л) в термостате при 30 и 37 °С соответственно. В первом случае питательную среду готовили без других доба-

вок, во втором случае вносили 30 мг БЦ, НЦ или ГЛ, а в третьем – композит, синтезированный при расходе  $\text{Ag(I)}$  10 %. Рост бактериальных культур оценивали через 24 и 48 ч.

Для синтеза композита на основе  $\text{Ag(0)}$  и растительного биополимера предложен двухэтапный процесс. На первом этапе предусмотрено проведение сорбции катионов  $\text{Ag(I)}$  на поверхности биополимера. Образование  $\text{AgНЧ}$  происходит на втором этапе в результате редокс-реакции сорбированных на поверхности биополимера катионов  $\text{Ag(I)}$  с глюкозой в водно-аммиачной среде.

Ранее были выполнены исследования [6], позволившие определить условия синтеза  $\text{AgНЧ}$ , стабилизированных лигносульфонатами. При синтезе композита на поверхности волокон НЦ образуются наноразмерные округлые частицы (рис. 1, а), причём, с увеличением расхода  $\text{Ag(I)}$  количество частиц возрастает, а при расходе  $\text{Ag(I)}$  15 % частицы становятся плотно уложены друг к другу, что может оказать негативное влияние на свойства композита, так как доступная поверхность частиц уменьшится из-за их плотного контакта друг с другом. Поэтому оптимальный расход  $\text{AgNO}_3$  составляет 10 %  $\text{Ag(I)}$  от массы БЦ, НЦ или ГЛ. Микрофотографии образцов композита  $\text{AgНЧ}$  на БЦ и ГЛ представлены на рис. 1, б, в).

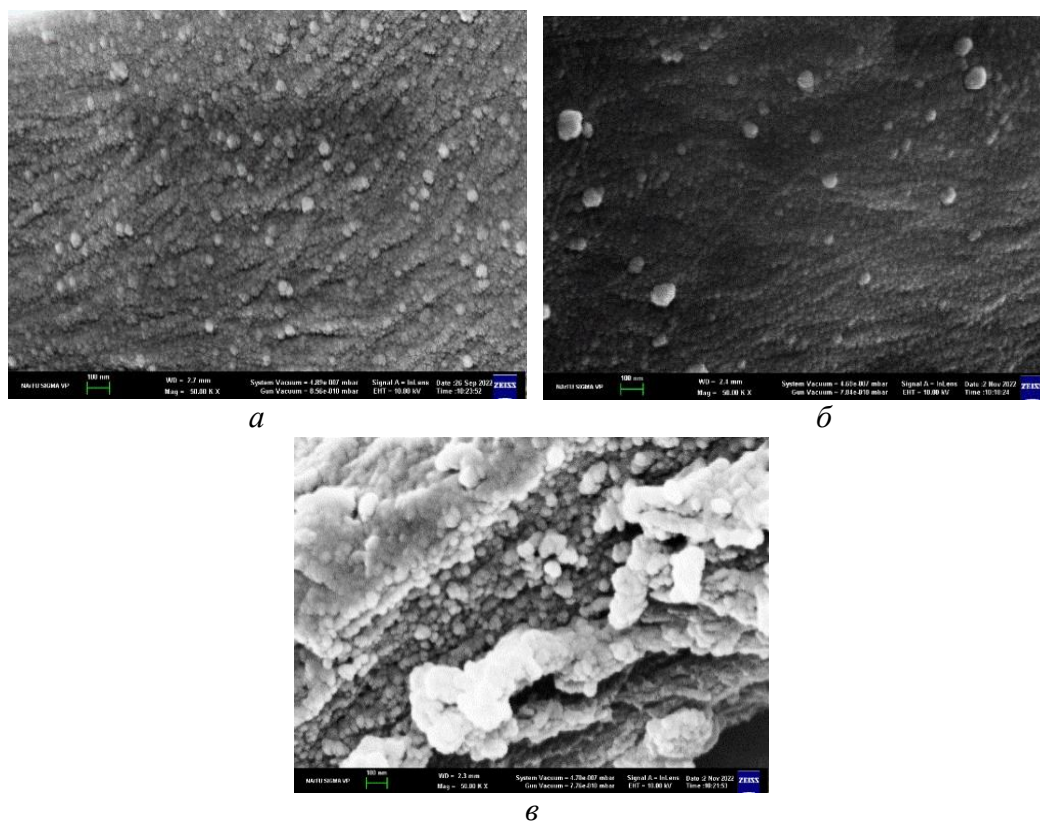


Рис. 1. Микрофотографии образцов композитов  $\text{Ag@НЦ}$  (А);  $\text{Ag@БЦ}$  (Б);  $\text{Ag@ГЛ}$  (В). Масштабный отрезок 100 нм

Каталитические свойства композитов были оценены при восстановлении *n*-нитрофенола  $\text{NaBH}_4$ . Для контроля реакции использовали фотометрию. На электронном спектре раствора *n*-нитрофенола (рис. 2, кр. 1) имеется полоса поглощения с максимумом при 400 нм. Без катализатора восстановление происходит частично и с малой скоростью (рис. 2, кр. 2), а в присутствии композитов – полное восстановление в течение 1 мин при нагревании на КВБ (рис. 2, кр. 3, 4, 5).

Возможность повторного использования композита без потери каталитической активности была установлена на примере  $\text{Ag@БЦ}$ : после восстановления на спектре также отсутствует полоса поглощения при 400 нм.

В таблице представлены результаты восстановления *n*-нитрофенола  $\text{NaBH}_4$ , которые подтверждают каталитическую активность композитов, применение которых позволило провести восстановление в течение 1 мин.

Влияние композитов на восстановление *n*-нитрофенола

Исходный раствор	Оптическая плотность растворов после восстановления $\text{NaBH}_4$							
	без композита		$\text{Ag@БЦ}$		$\text{Ag@НЦ}$		БГ и $\text{Ag@ГЛ}$	
<i>A</i>	<i>A</i>	<i>S</i> , %	<i>A</i>	<i>S</i> , %	<i>A</i>	<i>S</i> , %	<i>A</i>	<i>S</i> , %
1,024	0,952	7,0	0,005	99,5	0,002	99,8	0,001	99,9

Примечание: *S* – снижение оптической плотности при 400 нм.

При изучении антибактериальных свойств установлено, что композит  $\text{Ag@БЦ}$  в случае *Bacillus subtilis* проявил значительный антибактериальный эффект, проявляющийся в ограниченном прорастании колоний микроорганизмов (рис. 4). Композит  $\text{Ag@ГЛ}$  проявил антибактериальный эффект по отношению к бактериям *Escherichia coli*.



Рис. 4. Влияние композита  $\text{Ag@БСФА}$  на микроорганизмы *Bacillus subtilis*, образец, выращенный без добавления композита (а) и в присутствии композита (б), спустя сутки

Таким образом, разработан метод синтеза композита на основе наноразмерных частиц серебра и биополимеров, основанный на редокс реакции Ag(I) с глюкозой в водно-аммиачной среде. Установлено, что композиты проявляют антибактериальные свойства и обладают высокой каталитической активностью при восстановлении *p*-нитрофенола.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта «Получение композитных материалов на основе растительных биополимеров Арктической зоны России и наноразмерных частиц серебра» № Д-861.2022 с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика».*

### Список литературы

1. Yaqoob A.A. et al. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review // *Appl. Nanosci.* – 2020. – Vol. 10. – P. 1369-1378.
2. Yin I.X. et al. The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and its application in dentistry // *Int. J. Nanomedicine.* – 2020. – P. 2555-2562.
3. Liu J.L., Jiang B., Han G.Z. Recent Developments on Noble Metal Based Microparticles for Their Applications in Organic Catalysis // *Curr. Org. Chem.* – 2020. – Vol. 24, N 8. – P. 855-869.
4. Khodashenas B., Ghorbani H.R. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes // *Arab. J. Chem.* – 2015. – Vol. 12, N 8. – P. 1823-1838.
5. Restrepo C.V., Villa C.C. Synthesis of silver nanoparticles, influence of capping agents, and dependence on size and shape: A review // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* – 2021. – P. 15. – Art. N 100428.
6. Плахин В.А., Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А. Синтез коллоидного серебра с использованием лигносульфонатов // *Лесн. журн.* – 2021. – № 6. – С. 184–195.

**С.А. Покрышкин, Ю.А. Сыпалова, А.Ю. Кожевников**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»*

### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НА МОНОМЕРНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ЛИГНИНА**

An approach to obtaining an accurate ratio of the lignin monomeric units (S/G/H) by pyrolytic gas chromatography with mass-detection has been optimized. The temperature profiles have been varied. The HSQC NMR was used as an arbitration method. It was found that at a pyrolysis temperature of 350 °C, the ratio of monomeric units match with the NMR data.



Согласно современных представлений, лигнин – ароматический гетерополимер нерегулярного строения. Данное предположение основано на сложности и лабильности его структуры, образующейся в результате ферментативной радикально-дегидрогенизационной полимеризации трех монолигнолов (кониферилового, синапилового и *n*-кумарилового спиртов) с образованием различного типа связей между структурными единицами фенилпропана. Таким образом, макромолекула лигнина построена из гваяцильных (G), сиригильных (S) и *n*-гидроксифенильных (H) структурных единиц [1-3].

Структура и состав лигнина в значительной степени зависят от источника биомассы. Например, лигнин хвойных пород содержит высокую долю G-единиц (80–90 %), лигнин лиственных пород содержит смесь G (25–50 %) и S-единиц (50–70 %), а лигнин трав содержат смесь трёх ароматических единиц: H (10–25 %), G (25–50 %) и S (25–50 %) [4]. Вариации структуры лигнина разных пород древесины, главным образом, контролируются и зависят от соотношения мономерных единиц (S:G:H). Другими словами, именно этот параметр является одной из главных характеристик макромолекулы лигнина [5].

Первые публикации по определению веществ в древесине методом пиролитической ГХ-МС появились в 80-е года прошлого века [6, 7]. Уже в 1993 году исследователи отмечают, что следует соблюдать осторожность при интерпретации результатов из-за характера пиролитического процесса, поскольку материалы не всегда могут давать ожидаемые или желательные продукты, подходящие для хроматографии, указывая на недостатки данного метода [8].

В настоящее время интерес к данному методу исследования лигнина не ослабевает. К примеру, в обзоре [9] показаны различные масс-спектрометрические методы исследования структуры лигнина. Там же отмечено, что лигнин претерпевает значительные химические изменения.

Параметры пиролиза влияют на состав продуктов детектируемых в ходе анализа, а также на соотношение S:G:H, что влияет на правильность выводов о структуре макромолекулы лигнина.

Однако, для того что бы правильно интерпретировать получаемые результаты необходим некоторый «арбитражный» метод, который заведомо дает достаточно точный результат. Таким методом может считаться двумерная гетероядерная одноквантовая корреляционная спектроскопия ядерного магнитного резонанса (HSQC ЯМР), которая относится к неdestructивным методам анализа. В настоящее время большое количество исследователей используют данный метод для получения соотношения S:G:H и других



количественных показателей макромолекулы лигнина в части ее структурной организации [10]. При этом, многие исследователи зачастую сравнивают результаты, полученные с помощью пиролитического разложения и данные полученные с помощью анализа спектров ядерного магнитного резонанса [11, 12].

Таким образом, цель настоящего исследования – оценить влияние температуры пиролиза диоксанлигнина в процессе быстрого неконтролируемого нагрева с последующим анализом продуктов пиролиза для получения характеристик соотношения мономерных единиц лигнина.

Спектры ЯМР высокого разрешения регистрировали на импульсном ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III с рабочей частотой для протонов 600 МГц при температуре 298 К. Содержание мономерных единиц в лигнине определяли полуколичественным методом, основанным на объемном интегрировании соответствующих сигналов на спектрах HSQC.

Пиролитическое разложение лигнина проводилось с использованием пиролизера EGA/PY-3030D (Frontier lab, Japan), установленного на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS QP 2010Plus (Japan).

Параметры ГХ разделения, которые оставались стабильными в ходе всех экспериментов: Колонка HP 5 MS (30 м, 0.25 мм, 0.25 мкм). Поток газа через колонку 1 мл/мин. Деление потока 30:1. Начальная температура термостата 40 °С. Подъем температуры осуществлялся со скоростью 3 °С в минуту до 200 °С. Прогрев колонки после анализа 320 °С, продолжительностью 3 мин.

Идентификация продуктов разложения проводилась путем сравнения экспериментальных масс-спектров с библиотеками Nist and Wiley. Параметры масс-спектрометрического детектирования: температура ионного источника 230 °С. Ионизация электронным ударом 70 eV.

Пиролиз проводился в режиме быстрого неконтролируемого нагрева (Single Shot) образца в среде инертного газа. В этом режиме образец сбрасывался в заранее разогретую до заданной температуры печь, продукты пиролиза улавливались криоловушкой и анализировались методом ГХ-МС. Поскольку образец не извлекался из печи, временем пиролиза являлось время работы криоловушки.

Параметры пиролиза, которые оставались стабильными в ходе всех экспериментов: время пиролиза (3 мин), масса образца (200–400 мкг), скорость потока газа-носителя через печь (30 мл/мин), температура криоловушки (-198 °С).

Процесс пиролиза исследован в интервале температур (конечная температура) от 250 °С до 700 °С. При температуре 250 °С наблюдается сниже-

ние относительного выхода продуктов, а так же отсутствие корреляции с результатами арбитражного метода. Это говорит о недостаточно глубоких процессах деструкции лигнина, которые затрагивают лишь наиболее лабильные структуры. При температуре 400 °С и выше соотношение S:G:H так же отклоняется от данных ЯМР анализа, возрастает выход вторичных продуктов термодеструкции (катехол, метилкатехол и пирогаллол). Это является результатом вторичных реакций, происходящих между продуктами термодеструкции при высоких температурах.

Наиболее близкие к данным HSQC ЯМР результаты были получены при температуре пиролиза 350 °С. При температуре 400 °С наблюдается минимальное отклонение по содержанию H-единиц, при 350 °С – минимальное отклонение по содержанию G- и S-единиц.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-20015) с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» САФУ.*

#### Список литературы

1. Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Ul'yanovskii N.V. Dopant-assisted atmospheric pressure photoionization Orbitrap mass spectrometry—An approach to molecular characterization of lignin oligomers // *Analytica Chimica Acta*. – 2021. – Vol. 1179. – Art. No. 338836.
2. Kosyakov, D.S. et al. Ionic liquid matrices for MALDI mass spectrometry of lignin // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2018. – Vol. 410. – P. 7429-7439.
3. Boerjan W., Ralph J., Baucher M. Lignin biosynthesis // *Annual review of plant biology*. – 2003. – Vol. 54. – No. 1. – P. 519-546.
4. Li C. et al. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels // *Chemical reviews*. – 2015. – Vol. 115. – No. 21. – P. 11559-11624.
5. Santos, R.B. et al. Lignin structural variation in hardwood species // *Journal of agricultural and food chemistry*. – 2012. – Vol. 60. – No. 19. – P. 4923–4930.
6. Pouwels, A.D. et al. Characterisation of beech wood and its holocellulose and xylan fractions by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 1987. – Vol. 11. – P. 417-436.
7. Faix O., Meier D., Grobe I. Studies on isolated lignins and lignins in woody materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and off-line pyrolysis-gas chromatography with flame ionization detection // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 1987. – Vol. 11. – P. 403-416.
8. Reeves III J.B., Galletti G.C. Use of pyrolysis – gas chromatography/mass spectrometry in the study of lignin assays // *Journal of analytical and applied pyrolysis*. – 1993. – Vol. 24. – No. 3. – P. 243-255.
9. Lucejko, J.J. et al. Analytical pyrolysis and mass spectrometry to characterise lignin in archaeological wood // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 11. – No. 1. – P. 240.
10. Balakshin, M. et al. Spruce milled wood lignin: linear, branched or cross-linked? // *Green Chemistry*. – 2020. – Vol. 22. – No. 13. – P. 3985-4001.
11. Faleva, A.V. et al. Structural characteristics of different softwood lignins according to 1D and 2D NMR spectroscopy // *Journal of wood chemistry and technology*. – 2020. – Vol. 40. – No. 3. – P. 178-189.

12. Faleva, A.V. et al. Structural characterization of the lignin from *Saxifraga* (*Saxifraga oppositifolia* L.) stems // International journal of biological macromolecules. – 2020. – Vol. 155. – P. 656-665.

**Д.А. Поломарчук<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, А.Э. Паршина<sup>1</sup>, Н.В. Шкаева<sup>1</sup>,  
Д.С. Просанков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики,  
УрО РАН, г. Архангельск

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ**

Algal cellulose was obtained from the Arctic brown algae species *Laminaria digitata* and *Saccharina latissima*. Three drying methods (in vacuum, lyophilization, and supercritical drying) were used. Obtained materials have semi-crystalline structure of Ia cellulose. Algal cellulose is mesoporous with chaotically orientated microfibril morphology. Lyophilized and supercritically-dried cellulose has the lowest thermal stability due to the open, permeable structure being formed. It makes them susceptible to interactions (e.g. sorption) and modification. Obtained algal celluloses have prospects to be used as principal compounds in medicinal preparations (as binder), in production of wound dressings.

Бурые водоросли являются ценным и уникальным источником практически значимых углеводов, таких как альгинаты, фукоиданы, маннит. В то же время важной структурно-функциональной частью биомассы водорослей является целлюлоза. Однако, большинство технологических схем не предусматривает ее выделение и дальнейшее использование. Известно, что водоросли способны к синтезу целлюлозы, отличающейся по своим свойствам от целлюлоз высших растений благодаря специфике синтазных комплексов. Структурные особенности данного природного полимера должны определять перспективы его практического использования.

Целью исследования является комплексное исследование структурных и функциональных особенностей целлюлозы Арктических бурых водорослей, оценка влияния способа сушки на поверхностно-пористые свойства данных материалов.

Объектами исследования являются образцы бурых водорослей *Laminaria digitata* и *Saccharina latissima* Белого моря. Целлюлозу получали согласно схеме, разработанной авторами [1]. Сушку проводили тремя спосо-

бами: в вакуумном сушильном шкафу (Ц-В), лиофилизацией (Ц-Л) и сверхкритической флюидной сушкой (Ц-СК).

Способ сушки оказывает значительное влияние на формирование макроструктуры и морфологию получаемых целлюлозных материалов (рис. 1). Лيوфилизация и сверхкритическая обработка приводят к формированию хорошо фибриллированных, открытых для взаимодействий структур.

Общая характеристика физико-химических свойств водорослевых целлюлоз приведена в таблице.

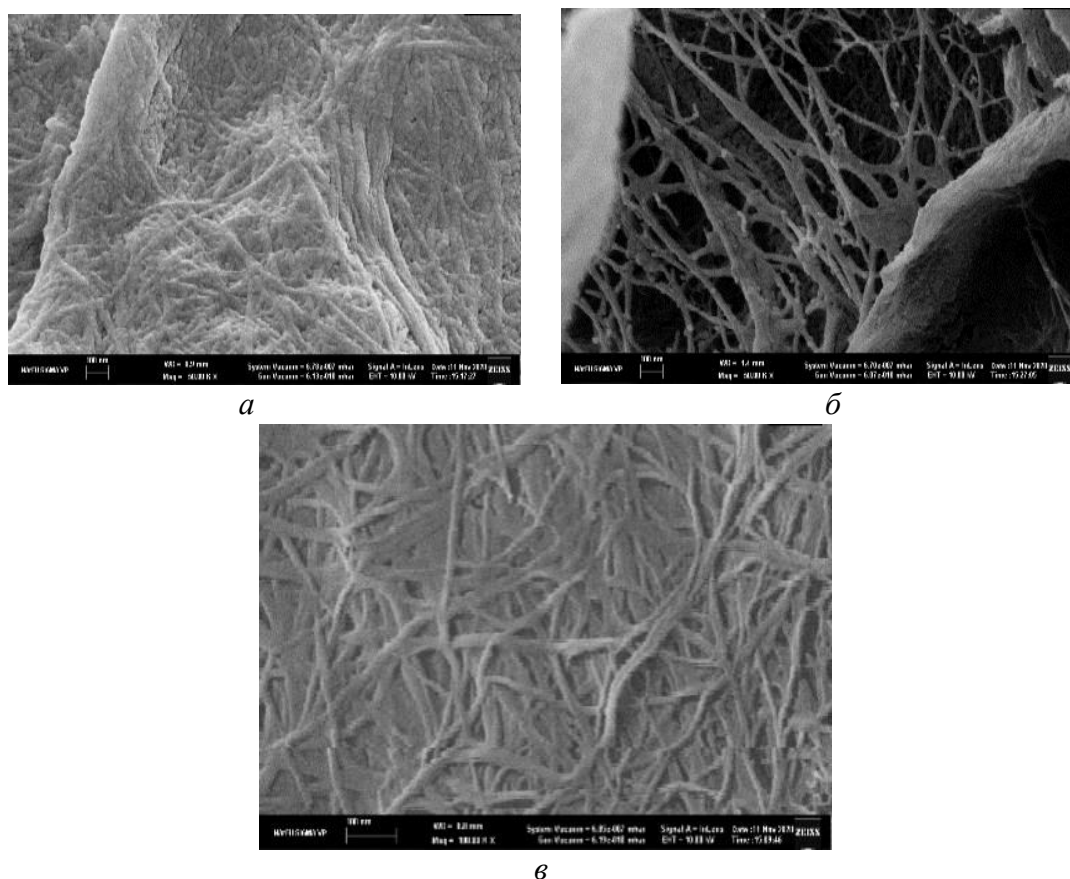


Рис. 1. Снимки SEM образцов целлюлоз, высушенных: а – в вакууме, б – лиофильно, в – сверхкритически

#### Свойства целлюлозы бурых водорослей

Вид	Образец	Степень полимеризации, ед	Медное число, мг Cu/100 г Ц	C <sub>10</sub> , %	Степень кристалличности, %
<i>L. d.</i>	Ц-В	330±16	3,29±0,17	97,6	56
	Ц-Л	470±24	2,63±0,15	99,6	61
	Ц-СК	760±33	1,77±0,09	100,0	60
<i>S. l.</i>	Ц-В	415±21	2,71±0,15	98,9	62
	Ц-Л	555±25	2,48±0,12	99,3	56
	Ц-СК	660±32	1,65±0,08	100,0	60

Низкомолекулярная водорослевая целлюлоза, в отличие от древесных, имеет кристаллическую структуру Ia, характеризующуюся большей реакционной способностью. 38-54 % приходится на аморфную составляющую, что также характеризует более высокий процент доступности для взаимодействий.

Микрофибриллы целлюлозы способны к формированию мезопористых структур (доля мезопор 70-95 %, рис. 2). Наибольшие значения среднего диаметра пор характерны для образцов Ц-СК (13,81 и 14,81 нм для *S. l.* и *L. d.*, соответственно). Площадь поверхности образцов Ц-СК превышает таковые значения для остальных целлюлоз в 20-35 и в 6,5-18 раз для *S. l.* и *L. d.*, соответственно.

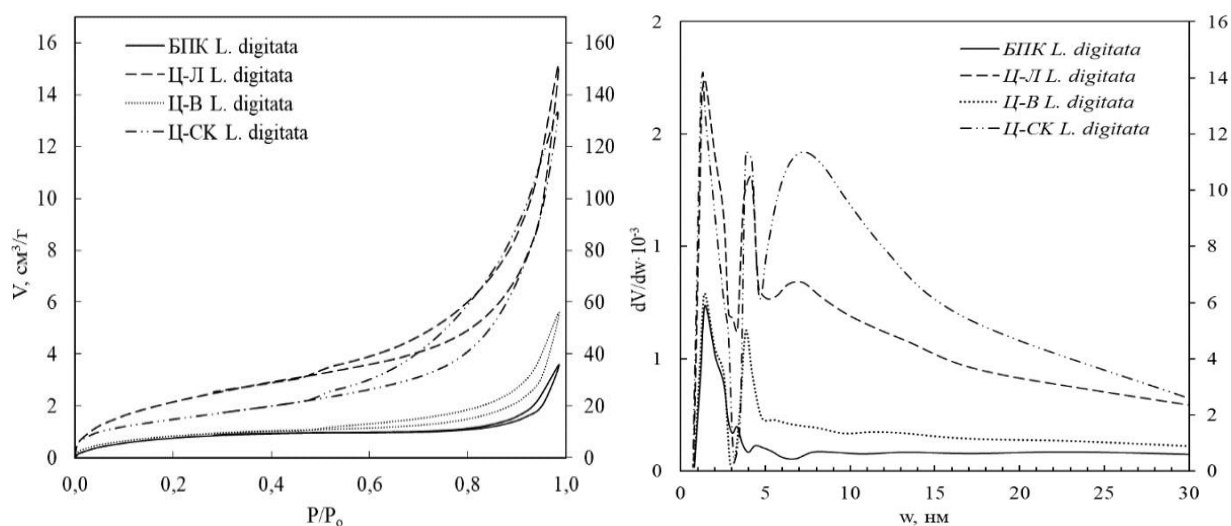


Рис. 2. Изотермы сорбции-десорбции азота и кривые распределения пор по размерам белково-полисахаридных комплексов (БПК) и водорослевых целлюлоз

Аморфно-кристаллическая и пористая структура водорослевой целлюлозы определяет термическую устойчивость материала. Методом термогравиметрического анализа установлено, что все образцы обладают схожими свойствами, но некоторые расхождения можно объяснить различиями в кристаллической структуре (размеры кристаллитов), размерами фибрилл и их упаковки (рис. 3). Целлюлоза, высушенная в вакууме, обладает самой высокой степенью термической устойчивости, что, вероятно, определяется формированием плотной структуры. Развитая капиллярно-пористая система целлюлозы после лиофилизации и сверхкритической сушки делает их более восприимчивыми к термическим процессам.

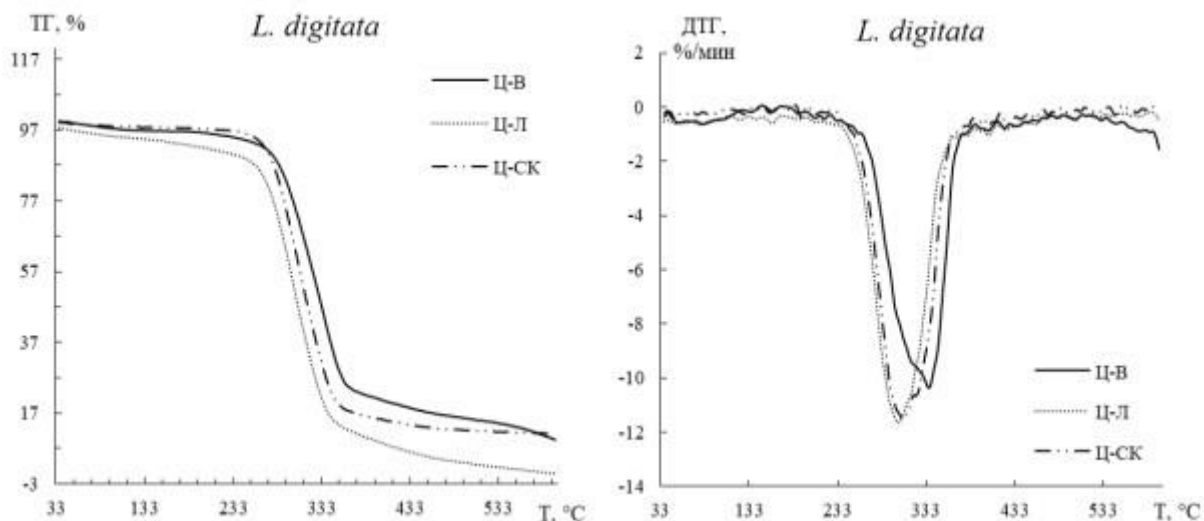


Рис. 3. Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и их первые производные (ДТГ)

Таким образом, показано, что способ сушки оказывает значительное влияние на формирование поверхностных капиллярно-пористых свойств водорослевой целлюлозы. лиофилизация и сверхкритическая сушка позволяют получать материалы с развитой мезопористой поверхностью. Реакционноспособная водорослевая целлюлоза обладает рядом отличительных особенностей, делающих ее перспективным материалом для биомедицины в производстве раневых повязок и наполнителей-связующих в фармпрепаратах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № FSRU-2023-004 с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ.*

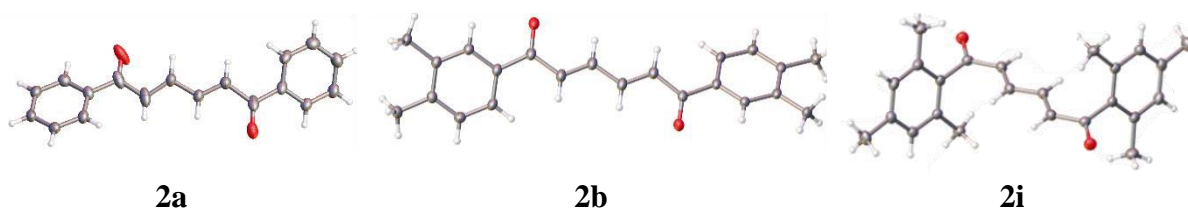
#### Список литературы

1. Bogolitsyn K.G. et al. Structural features of brown algae cellulose // Cellulose. – 2020. – Vol. 27, № 17. – pp. 9787-9800



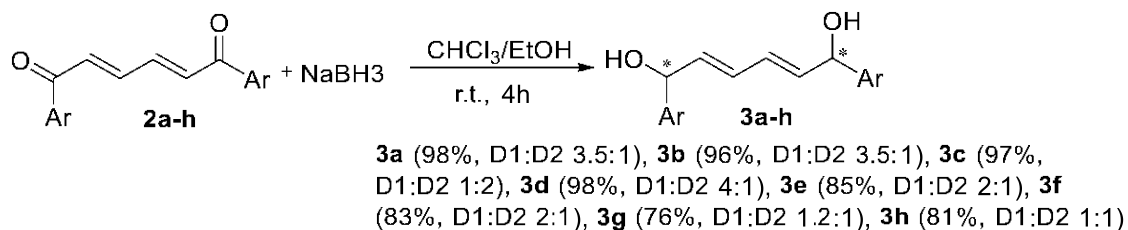
№	Арен	Условия реакции	Соединение <b>2</b> , заместитель R в Ar	Выход <b>2</b>
1	бензол	SOCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , 80°C, 3ч	<b>2a</b> , R = H	44 %
2	бензол	TfOH, 25°C, 48ч	не реагирует	
3	о-ксилол	SOCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , 25°C, 3ч	<b>2b</b> , R = 3,4-Me <sub>2</sub>	27 %
4	о-ксилол	TfOH, 25°C, 48ч	<b>2b</b> , R = 3,4-Me <sub>2</sub>	50 %
5	м-ксилол	SOCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , 25°C, 3ч	<b>2c</b> , R = 2,4-Me <sub>2</sub>	22 %
6	м-ксилол	TfOH, 25°C, 48ч	<b>2c</b> , R = 2,4-Me <sub>2</sub>	37 %
7	п-ксилол	SOCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , 25°C, 3ч	<b>2d</b> , R = 2,5-Me <sub>2</sub>	22 %
8	п-ксилол	TfOH, 25°C, 48ч	<b>2d</b> , R = 2,5-Me <sub>2</sub>	25 %
9	толуол	SOCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , 25°C, 3ч	<b>2e</b> , R = 4-Me	65 %
10	толуол	TfOH, 25°C, 48ч	<b>2e</b> , R = 4-Me	73 %
11	1,2,4-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	SOCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , 25°C, 3ч	<b>2f</b> , R = 2,4,5-Me <sub>3</sub>	29 %
12	1,2,4-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	TfOH, 25°C, 48ч	олигомеры	
13	анизол	SOCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , 0°C, 3ч	<b>2g</b> , R = 4-MeO	32 %
14	анизол	TfOH, 25°C, 48ч	олигомеры	
15	1-MeO-2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SOCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , 0°C, 3ч	<b>2h</b> , R = 3-F-4-MeO	70 %
16	1-MeO-2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	TfOH, 25°C, 48ч	олигомеры	
17	1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	SOCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , 25°C, 3ч	<b>2i</b> , R = 2,4,6-Me <sub>3</sub>	37 %
18	1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	TfOH, 25°C, 48ч	<b>2i</b> , R = 2,4,6-Me <sub>3</sub>	33 %
19	2,3,5,6-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	SOCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , 25°C, 3ч	<b>2j</b> , R = 2,3,5,6-Me <sub>4</sub>	46 %
20	2,3,5,6-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	TfOH, 25°C, 48ч	олигомеры	

Строение веществ **2a**, **2b**, **2i** подтверждено данными РСА.

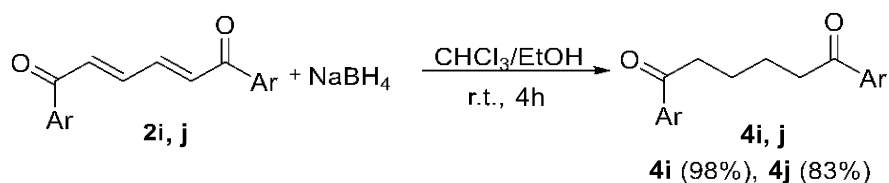




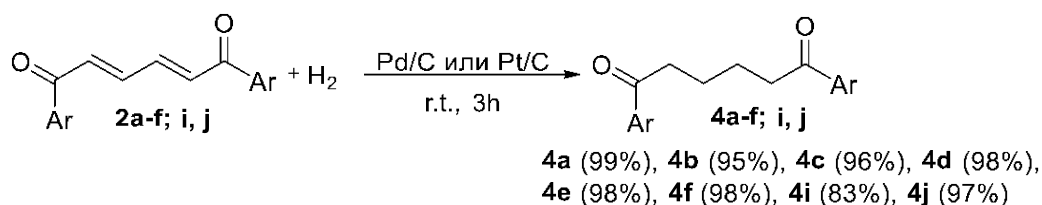
Диендионы **2a-h** реагируют с боргидридом натрия  $\text{NaBH}_4$  с образованием продуктов восстановления карбонильной группы – соответствующих диендиолов **3a-h** в виде смесей диастериомеров D1:D2.



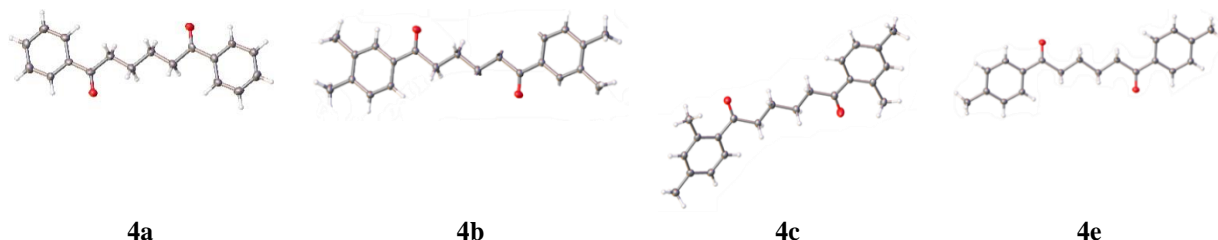
Диендионы **2i,j**, содержащие стерически затрудненные арильные группы, взаимодействуют с боргидридом натрия  $\text{NaBH}_4$  с образованием продуктов восстановления бутадиеновой системы **4i,j**.



Каталитическое гидрирование диендионов **2a-f,i,j** водородом на катализаторах платина на угле и палладий на угле дает продукты восстановления диеновых связей – 1,6-дикетоны **4a-f,i,j** с высокими выходами.



Строение веществ **4a, 4b, 4c, 4e** подтверждено данными РСА.



Таким образом, нами продемонстрированы новые возможности применения муконовой кислоты в тонком органическом синтезе для получения сопряженных диендионов, диендиолов, дикетонов. Полученные соединения могут быть использованы в качестве мономеров для полимеризации, предшественников для синтеза гетероциклов и прочих.

**М.А. Пустыная<sup>1</sup>, Н.В. Селивнова<sup>1</sup>, С.С. Хвиюзов<sup>1</sup>, М.А. Гусакова<sup>1</sup>,  
К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>**

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

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

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ФЕНОЛЬНОЙ ПРИРОДЫ КОРЫ МОЖЖЕВЕЛЬНИКА ОБЫКНОВЕННОГО И СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ**

The composition of secondary metabolites from pine and juniper bark was studied using high performance liquid chromatography and IR spectroscopy. The difference in the composition and content of phenolic substances in the bark of juniper and pine is shown.

Химический состав и содержание фенольных соединений в различных частях растения неодинаковы [1], зависят от физиологической активности, интенсивности ростовых процессов, степени целостности органов растения.

Цель работы – сопоставление состава и содержания веществ фенольной природы в коре сосны обыкновенной и можжевельника обыкновенного, произрастающих на территории Архангельской области.

В работе использована кора можжевельника обыкновенного (*Juniperus communis*) и сосны обыкновенной (*Pinus Sylvéstris*), пробы которых были отобраны на территории Приморского района Архангельской области на ранее выбранных тестовых площадках [2].

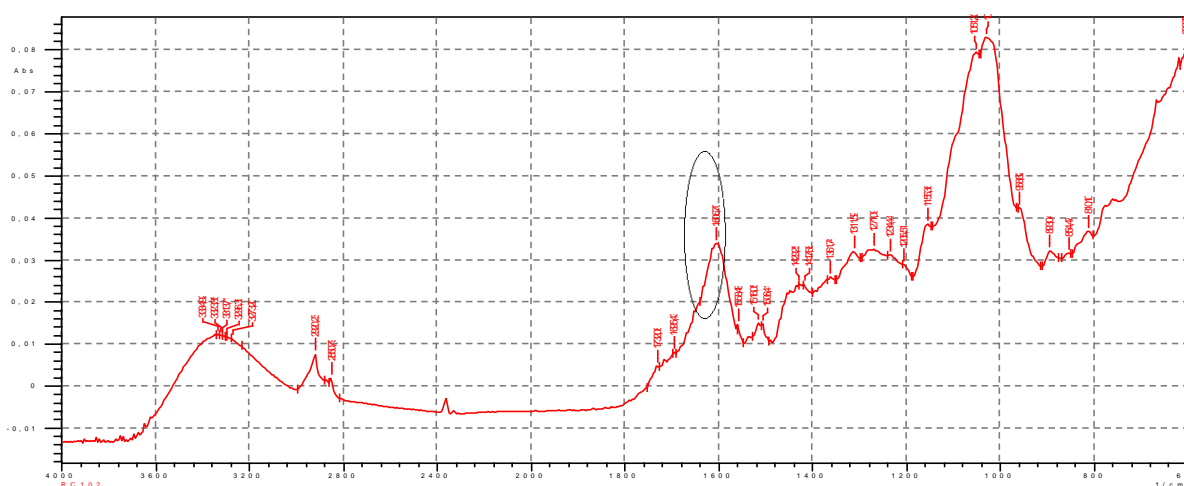
Важное место среди веществ, входящих в состав коры хвойных занимает комплекс веществ фенольной природы [1]. Как известно вещества фенольной природы растворимы как в воде, так и в спирте, поэтому выделение проводили методами, принятыми в химии древесины [3]: экстракция этиловым спиртом и горячей водой. Содержание дубильных веществ определяли по методу Левентала в модификации Л.А. Курсанова [4]. Общее содержание флавоноидов определяли спектрофотометрическим методом, основанным на реакции комплексообразования с 2 % спиртовым раствором хлорида алюминия, при добавлении которого образуется батохромный сдвиг полосы поглощения флавоноидов [5]. Результаты содержания веществ, экстрагируемых из коры сосны и можжевельника, представлены в таблице.

Изучение количественного содержания дубильных веществ показало, что в коре сосны их содержание в 1,5 раза выше, чем в коре можжевельника. В то время как содержание экстрактивных веществ, экстрагируемых спиртом и горячей водой в коре можжевельника в 2,5 и 1,6 раза выше соответственно, чем в коре сосны (см. таблицу).

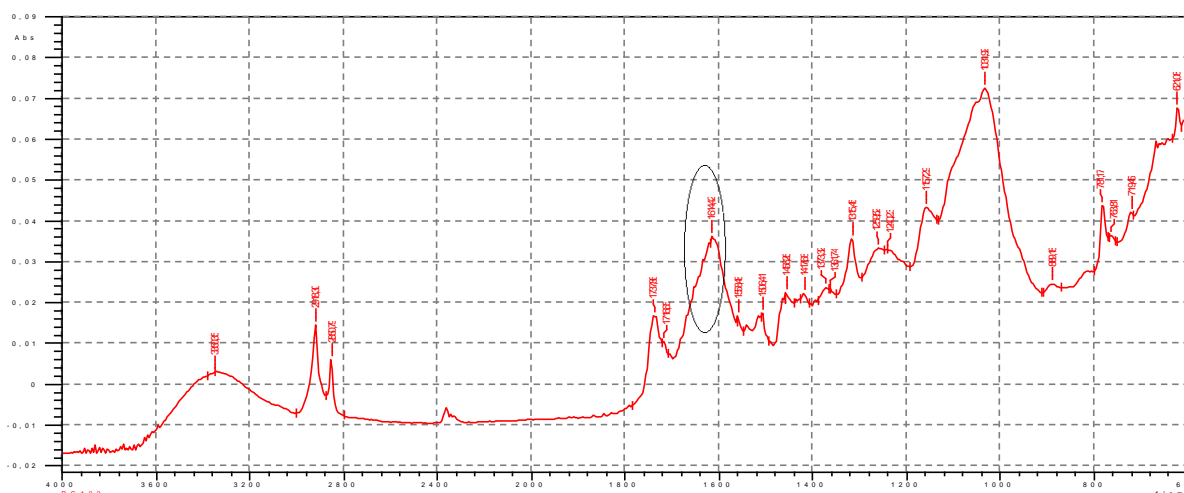
Содержание веществ, экстрагируемых из коры сосны и можжевельника, % от абсолютно сухой коры

Компонент коры	Кора сосны	Кора можжевельника
Вещества, экстрагируемые горячей водой	6,88...7,4	8,91...11,99
Вещества, экстрагируемые спиртом	3,55...3,90	9,01...14,3
Дубильные вещества	23,20...27,47	13,88...14,07

Для дальнейшего изучения состава коры сосны и можжевельника были записаны ИК-спектры. ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрофотометре IRAFFINITY-1 (Shimadzu, Япония) в диапазоне  $4000...600 \text{ см}^{-1}$  при разрешении  $4 \text{ см}^{-1}$ . Представленные на рисунке ИК-спектры обладают схожим профилем, имеют усложненный вид, где присутствует целый ряд интенсивных полос поглощения.



*a*



*б*

ИК-спектры коры сосны (*a*) и можжевельника (*б*)

На полученных ИК-спектрах можно выделить следующие области поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3200-3400 – колебания в данной области, свидетельствует о высоком вовлечении ОН-групп в образование водородных связей, 2800-2900 – валентные колебания С-Н в насыщенных алифатических структурах; 1600-1650 – скелетные колебания ароматических колец, связей С = О; 1400-1600 – колебания связей С = С; 100-1300 – колебания связей в различных кислородсодержащих группах; 700-900 – внеплоскостные деформационные колебания связей  $\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$  [4].

Для исследованных образцов отмечается достаточно значимая интенсивность полос поглощения характерная для конденсированных ароматических структур ( $1614,42 \text{ см}^{-1}$  для коры можжевельника и  $1606,70 \text{ см}^{-1}$  для коры сосны).

Согласно литературным данным [1], дубильные вещества в коре хвойных представлены конденсированными танинами, состоящими из остатков катехинов и лейкоантоцианов.

Предварительно в исследуемых образцах определено общее содержание флавоноидов, которое составляет порядка 0,07 % и 0,2 % для коры сосны и можжевельника соответственно. Полученные результаты достаточно низкие по сравнению с содержанием общих флавоноидов в той же хвое сосны и можжевельника (до 2 %). Объясняется это тем, что в коре флавоноиды окисляются и конденсируются до более крупных структур танинов.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЖЭХ) установлено, что в составе флавоноидов коры сосны и можжевельника содержатся катехин, дегидрокверцетин, кверцетин, рутин, кемпферол.

Результаты, полученные методом ВЭЖХ, согласуются с результатами ИК-спектроскопии, говорят о сложном химическом составе коры сосны и можжевельника.

Таким образом, показано, что экстрактивные вещества коры сосны представлены преимущественно дубильными веществами, перспективными для дальнейшей переработки. В то время экстрактивные вещества коры можжевельника требуют дополнительного исследования с целью установления качественного состава.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦКИА РАН ФНИ 2022-2024 г. «Физико-химические основы селективных методов выделения, характеристики и применение биологически активных комплексов растительных объектов высоких широт для решения задач экологического контроля и здоровьесбережения» (№122011700252-1) с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА РАН).*

## Список литературы

1. Состав полифенолов в биоматериалах российских хвойных пород // Химия растительного сырья, 2019. – №2. – С. 51-58
2. Зубов И.Н., Хвиюзов С.С., Лобанова М.А., Боголицын К.Г., Гусакова М.А. Влияние абиотических факторов на формирование лигноуглеводной матрицы древесины можжевельника // Известия вузов. Лесной журнал, 2012. – №1. – С. 113-120.
3. Оболенская А. В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
4. Орлова А.А., Пovyдыш М.Н. Обзор методов качественного и количественного анализа танинов в растительном сырье // Химия растительного сырья, 2019. – № 4. – С. 29-45.
5. Лобанова А.А. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья // Химия растительного сырья, 2004. – № 1. – С. 47-52.
6. Sokrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts. West Sussex : Wiley Sons, 2001. – 347 p.

**В.И. Репина, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск, tskrebets@mail.ru*

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ СЕМЯН ТОМАТА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА**

Tomato seeds, which is a waste of food production, contain biologically active substances, including lipids. Supercritical carbon dioxide is a good extractant for such compounds. By method of full factor experiment using rotatable uniform-plan of the second order, process of optimization of extraction of tomato seeds by method of supercritical fluid extraction with carbon dioxide was carried out. Analysis of the regression equation made it possible to establish optimal process parameters.

**Введение.** В настоящее время существует огромное разнообразие растительного сырья, из которого методом экстракции получают полезные вещества. Экстракцию обычно проводят путем водного или спиртового извлечения с последующим частичным или полным удалением жидкой среды.

Плоды томата содержат много полезных и целебных веществ: сахара, минеральные соли йода, калия, фосфора, бора, магния, натрия, марганца, кальция, железа, меди, цинка, водо- и жирорастворимые витамины, включая  $\beta$ -каротин и ликопин [1]. Томаты содержат 1-5 % семян, приблизительный состав которых включает в себя влагу (5,26 %), белок (27,23 %), липиды

(17,82 %), золу (3,36 %) и общее количество пищевых волокон (34,6-40,1 %) [2]. Помимо этого, они представляют ценность по качественному составу аминокислот.

Семена томатов содержат 20-36 % масла с высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот и антиоксидантными свойствами. Это обуславливает применение их для таких заболеваний, как тромбоз, атеросклероз, расширение кровеносных сосудов, а также использование при высоком уровне холестерина [3]. Кроме того, семена томата обладают антиоксидантными и антимикробными свойствами, благодаря незаменимым жирным кислотам (олеиновая и линолевая).

Масло семян томатов может быть извлечено с помощью традиционных и современных технологий для повышения выхода масла и биологически активных веществ. К таким методам относятся экстракции растворителем (гексан, этанол), сверхкритическим диоксидом углерода, экстракция с помощью ферментов и экстракция с помощью ультразвука [4].

Целью работы является оптимизация условий получения экстрактов из семян томата методом сверхкритической флюидной обработки по выходу экстракта ( $W$ , %)

**Объект и методы исследования.** Сверхкритическая флюидная экстракция растительного сырья выполнена с использованием установки MV-10ASFE (Waters, США). Для экстракции использовали семена томата сорта «Дамские пальчики».

Экстракцию органическими растворителями проводили на аппарате Сокслета. Для этого было использовано три растворителя: гексан, метиленхлористый и этанол.

**Результаты и обсуждение.** Для математического описания процесса сверхкритической экстракции масла из семян томата в зависимости от выбранных переменных и определения оптимальных параметров проведения процесса был поставлен и реализован планированный эксперимент с построением ротатабельного композиционного равномерного плана второго порядка [5]. При построении плана в качестве основного уровня давления ( $X$ ), температуры опыта ( $Y$ ) и продолжительности ( $Z$ ) выбраны соответственно: 250 атм, 60 °С и 100 мин. Звездное плечо плана ( $\alpha$ ) 1,682. Всего в процессе реализации эксперимента было проведено 20 опытов, 6 из которых в центре плана. Варьирование выхода экстракта составило от 5,98 до 21,88 %. Анализ опытов центра плана показал высокую сходимость результатов экстракции, дисперсия ( $Se$ ) для параметра выхода не превысила 5 %.

В результате математической обработки экспериментальных данных с помощью пакета MSExcel получено уравнение регрессии, адекватно описывающее процесс экстракции по параметру «выход экстракта».

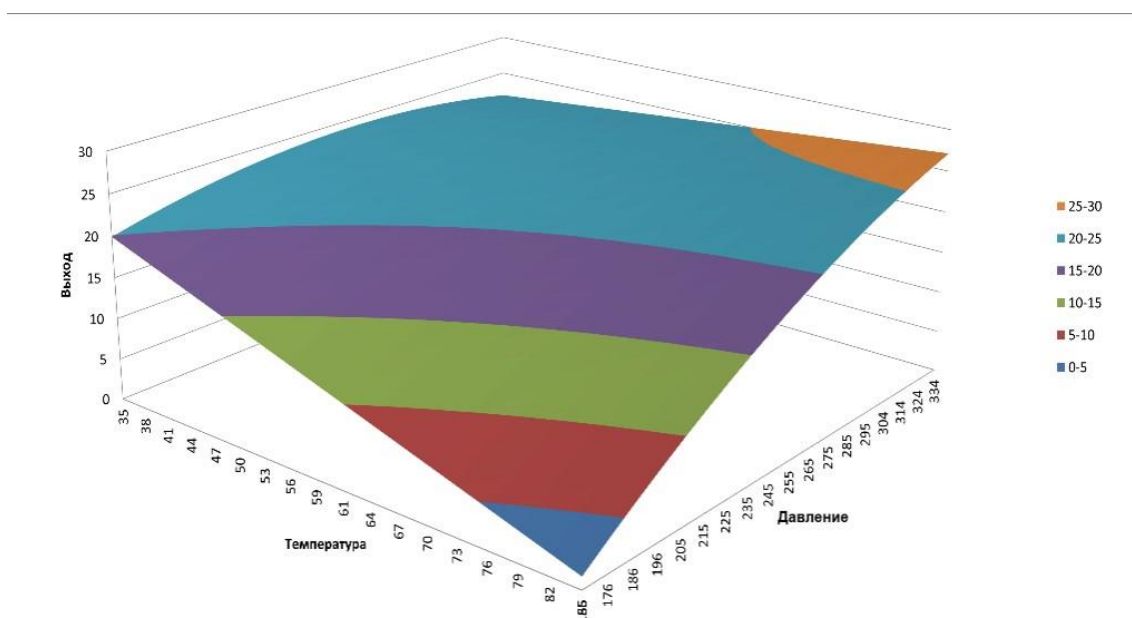
$$W = 15,684 + 4,106x - 1,96y + 1,68z + 2,097xy - 1,098x^2 + 0,821z^2$$

Величина критерия Фишера составила 3,39 при пороговом значении 5,05, коэффициент множественной корреляции 0,97 при средней относительной ошибке аппроксимации 7,26 %.

На рисунке представлена поверхность отклика функции выхода экстракта на изменение температуры и давления при продолжительности экстракции 133 мин.

Из анализа поверхности отклика следует, что зависимость не линейна, наблюдается точка максимума.

При анализе полученного уравнения регрессии определены оптимальные значения факторов процесса, соответствующие максимально возможному значению параметра W: давление 263 атм, температура 35 °С, продолжительность 134 мин.



Поверхность отклика функции W на изменение температуры и давления (продолжительность 133 мин)

Из этого следует, что оптимизация процесса по параметру выхода экстракта приводит к максимальной величине продолжительности экстракции (134 мин), давлению 35 атм и значениям температуры 35 °С, соответственно. В результате проверочного эксперимента было установлено, что при расчетном значении выхода экстракта 24,21 % экспериментальная величина составила 20,67 % (ошибка 14,6 %). Это свидетельствует о корректности выбранной математической модели для описания процесса экстракции в заданном диапазоне факторов варьирования.

Результаты экстракции семян томата в аппарате Сокслетта органическими растворителями представлены в таблице.

Растворитель	Гексан	Метилен хлористый	Этанол
Выход, %	23,90	25,51	24,76

Из полученных данных по экстракции органическими растворителями видно, что выход экстракта незначительно превышает значение, полученное путем оптимизации условий сверхкритической экстракции диоксидом углерода, причем наибольшее значение выхода наблюдается при экстракции хлористым метиленом.

#### **Выводы:**

1. Методом активного планированного эксперимента определены оптимальные параметры процесса извлечения масла из семян томата сорта «Дамские пальчики» с помощью сверхкритической флюидной экстракции с использованием в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода в заданном диапазоне варьирования факторов.

2. Оптимальными условиями проведения экстракционного процесса являются: давление – 263 атм; температура – 35 °С; продолжительность – 134 мин., при этом был получен экстракт с выходом 20,67 % при ожидаемом 24,21 (ошибка 14,6 %).

3. Экстракция органическими растворителями в аппарате Сокслета дала более высокие выходы масла; наилучшим растворителем является хлористый метилен, выход которого составил около 25 %. Однако этот метод требует существенно большей продолжительности обработки.

*Экспериментальная часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRU-2021-0009)*

#### **Список литературы**

1. Касьянов, Г.И. Теоретические разработки и практическая реализация способов переработки томатов [Текст] / Г.И. Касьянов, В.С. Гринченко, Е.А.Мазуренко // Наука.Техника.Технологии (Политехнический вестник). – 2014. – № 4. – С. 183-193.

2. Sensory and physico-chemical properties of cold press-produced tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) seed oils [Text] / E. Yilmaz et al. // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2015. – pp. 833-842.

3. Extraction and analysis of tomato seed oil [Text] / F.J. Eller et al. // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2010. – pp. 755-762.

4. Recent advances in the utilization of industrial byproducts and wastes generated at different stages of tomato processing: status report [Text] // A. Rajan et al. // Journal of Food Processing and Preservation – 2022. – pp. e17063.



5. Планирование эксперимента в примерах и расчетах: учеб. пособие [Текст]/ Н.И. Богданович, Л.Н. Кузнецова, С.И. Третьяков, В.И. Жабин. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет, 2010. – 126 с.

**Н.А. Самсонова<sup>1</sup>, С.С. Хвиюзов<sup>1</sup>, М.А. Гусакова<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>**

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

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, [gavrilova.iern@yandex.ru](mailto:gavrilova.iern@yandex.ru)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛЬНОЙ РЕДОКС КОМПОНЕНТЫ ЛИСТВЕННОЙ СИБИРСКОЙ**

The distribution of the phenolic compounds extracted by water-alcohol extraction from Siberian larch wood, which growing in the European North of Russia has been explored by spectrophotometric method. It is shown that the content of phenolic compounds in the radial direction in the heartwood increases from the center to the border with the sapwood, reaching the maximum in the bark. The values of the effective oxidative potential as a measure of reactivity in redox interactions were determined by indirect redox-metry method. It is evaluated that phenolic compounds have high oxidation energy ( $-162 \pm 2$  kJ/mol OHphen), which determines their leading role as a natural antioxidant of the biopolymer matrix in oxidative processes.

На территории Сибири и Дальнего Востока лиственница сибирская (*Larix sibirica*) является одной из основных лесобразующих пород, для европейского севера России ее доля составляет от 0,2 до 5 %. В 2010-2014 гг. был выполнен крупнейший в лесном комплексе России инновационный проект – «Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины лиственницы». Установлено, что в древесине лиственницы арабиногалактан находится в виде аква-комплексов, находящихся в жидком состоянии. Предложены и реализованы в промышленных масштабах инновационные технологии получения волокнистых полуфабрикатов из древесины лиственницы и извлечения арабиногалактана.

Отличительной особенностью древесины лиственницы также является высокое содержание низкомолекулярных фенольных соединений – флавоноидов, содержание которых может достигать 5 % [1]. Среди них в наибольших количествах присутствует дегидрохверцетин. Данная группа фенольных соединений (ФС), обладает выраженными антиоксидантными свойствами, являются ценной фракцией экстрактивного комплекса древесины, во многом определяющей его физиологическую активность.

По сравнению с углеводами, ФС проявляют наибольшую реакционную способность в редокс-взаимодействиях, принимая активное участие в окислительно-восстановительных процессах дифференциации и функционирования растительных клеток, в качестве ингибиторов свободно радикального окисления [3]. В связи с этим, целью данного исследования является количественная оценка редокс-свойств фенольных соединений древесины лиственницы сибирской и их распределения в объеме древесины.

Представительные образцы древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica* L) возрастом 70-90 лет были отобраны в северотаежной зоне Архангельской области. В поперечном срезе древесины были выделены отдельные участки: ядро – сердцевина (1,1 %), средняя ядровая часть (15,8 %), наружная часть (24,9 %), заболонь (46,8 %), а также луб (2,2 %) и кора (9,2 %), из которых были получены опилки размером менее 0,5 мм. Экстракция опилок осуществлялась 80 % этанолом, при гидромодуле 10 в кавитационном режиме при 30-35 °С в течение 48 часов.

В полученных экстрактах определено общее содержание фенольных соединений методом Фолина-Дениса, флавоноидов – спектрофотометрическим методом, основанным на реакции комплексообразования с хлоридом алюминия в спиртовой среде [4]. Эффективный окислительный потенциал экстрактов определен методом косвенной оксидометрии в системе  $K_3[Fe(CN)_6] - K_4[Fe(CN)_6]$ , соотношением  $10^{-3}/10^{-4}$  М, в среде 0,01 М КОН при 25 °С в атмосфере азота [3].

По данным спектрофотометрического метода более половины от общего содержания ФС древесины локализовано в наружном слое ядровой части древесины (рис. 1, а).

Кроме того, порядка 38 % ФС приходится на кору. Поскольку функции коры связаны с транспортом и накоплением органического вещества, высокое содержание в ней ФС обусловлено интенсивными процессами окислительной деструкции лигнинного полимера. При этом ФС выполняют основную функцию коры, как защитного барьера древесины в окислительных процессах.

Представленные на рис. 1 данные показывают, что в ядровой древесине лиственницы наблюдается схожая тенденция накопления как общих ФС, так и флавоноидов. Содержание флавоноидов увеличивается от сердцевины к наружному слою ядра, достигая максимума до 85 %. В коре содержание флавоноидов минимально и не превышает 2 %. Таким образом, полученные данные демонстрируют неравномерность распределения фракции ФС во всем объеме древесины, что обусловлено различием интенсивностей

процесса биосинтеза основных компонентов древесного вещества при формировании соответствующих годовичных колец, а также транспортом низкомолекулярных ФС в течение жизненного цикла.

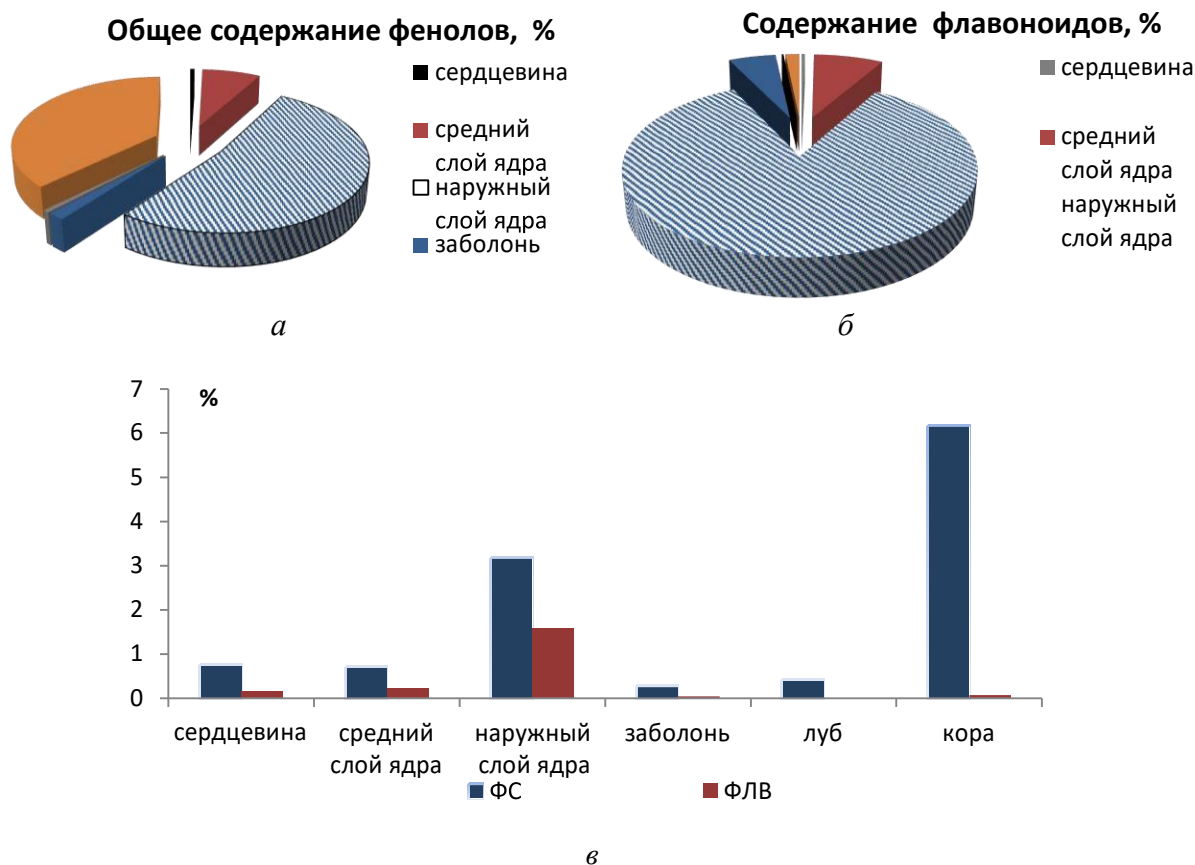


Рис. 1. Содержания ФС и флавоноидов (ФЛВ) в лиственнице с учетом доли соответствующего участка (а, б), (в) – относительное содержание ФС и ФЛВ

Высокая реакционная способность ФС в редокс-взаимодействиях обусловлена наличием сопряженных с бензольным кольцом фенольных гидроксильных групп. Методом косвенной редокс-метрии определены значения эффективного окислительного потенциала, как критерия реакционной способности в редокс-процессах.

Параметр эффективного окислительного потенциала  $\varphi_{02}^*$  является чувствительным к изменению функциональной природы фенольных соединений. Наличие сопряженных с бензольным кольцом карбонильных групп, обладающих выраженными электроакцепторными свойствами, приводит к перераспределению электронной плотности. В этом случае, за счет делокализации отрицательного заряда атома кислорода фенолят-аниона, реакционная способность в окислительных процессах таких структур значительно снижается, а величина  $\varphi_{02}^*$  возрастает. Наибольшие значения  $\varphi_{02}^*$  (870 мВ)

характерны для ФС коры, что свидетельствует о преобладании в их составе окисленных фенольных структур.

Для экстрактов ядровой и заболонной частей значения  $\varphi_{02}^*$  составляют 835-845 мВ. В наружном слое ядровой древесины наблюдается максимум содержания низкомолекулярных ФС, половину из них составляют флавоноиды (рис. 1, в). Это обуславливает наибольшую реакционную способность данной фракции ФС в окислительно-восстановительных взаимодействиях.

Величины свободной энергии окисления фенольных соединений ядровой и заболонной части ( $\Delta G_{ox}$ ), рассчитанные по данным  $\varphi_{02}^*$ , находятся в диапазоне  $-162 \pm 1$  кДж/моль  $ОН_{фен}$ , что сопоставимо с малоизменёнными лигнинами ( $-164,0 \pm 1$ ) и их низкомолекулярными модельными соединениями (гваякол  $-148,6$ , ванилиновый спирт  $-146,1$ ). Наибольшие по модулю значения  $\Delta G_{ox}$  характерны для экстрактов коры  $-167,9$  кДж/моль  $ОН_{фен}$ , что свидетельствует о протекании выраженных окислительных процессов. Высокие значения энергии окисления фенольных соединений позволяют рассматривать фракцию низкомолекулярных фенольных соединений, как химический барьер в окислительных процессах, что обеспечивает выполнение ими защитной функции.

*Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН 2022-2024 г. «Физико-химические основы селективных методов выделения, характеристики и применение биологически активных комплексов растительных объектов высоких широт для решения задач экологического контроля и здоровьесбережения» (№122011700252-1) с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА УрО РАН).*

### Список литературы

1. Казымов Д.С., Махотина Л.Г., Никандров А.Б., Кузнецов А.Г., Аким Э.Л. Особенности переработки древесины *Larix Sibirica* Ledeb (Pinaceae) в волокнистые полуфабрикаты высокого выхода // *Химия растительного сырья*, 2021. № 1. С. 317-325.
2. Bogolitsyn K.G., Khviyuzov S.S. Features of redox properties of phenolic structures of coniferous and deciduous lignins in the solid and liquid phase // *Polymer Bulletin*. 2023. Vol. 80. Is. 1. P.1001-1015.
3. Гусакова М.А., Боголицын К.Г., Красикова А.А., Селиванова Н.В., Хвиюзов С.С. Характеристика редокс-состояния лигноуглеводной матрицы древесины на начальных этапах развития на примере сосны обыкновенной // *Химия растительного сырья*. №1. 2022. С. 213-223.
4. Лобанова А.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. Исследование биологически активных флаваноидов в экстрактах из растительного сырья // *Химия растительного сырья*. 2004. №1. С. 47-52.

**А.А. Сарымсаков**

*Институт химии и физики полимеров АН РУз*

## **НАНОПОЛИМЕРНЫЕ ФОРМЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ И ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

**Annotation.** The basic principles and possibilities of creating of polymeric and nanopolymeric forms of medicines and products for medical uses have been studied. Water-soluble sodium salt of carboxymethylcellulose was used as an organotropic, biodegradable carrier polymer. Synthesized polymer and nanopolymer forms containing stabilized silver and selenium nanoparticles with bactericidal, antiviral, antifungal, antitumor, hemostatic, antiburn and disinfectant properties.

На сегодня нет ни одной области практической медицины, где бы не применялись полимеры, и разумное их применение не способствовало бы повышению эффективности лечебного воздействия или решению проблемы, до сих пор не поддающиеся решению. Первые лекарственные препараты были созданы, в основном, на основе соединений растительного и животного происхождения, методом проб и ошибок, состав которых не был точно установлен. Эти лекарственные соединения в основном имели сложный и точно не установленный состав.

С развитием органической химии в медицинскую практику начали внедряться индивидуальные синтетические препараты известной структуры, которые со временем практически полностью вытеснили лекарственные препараты на основе природных соединений.

С развитием фармацевтической индустрии и внедрением в медицинскую практику большого количества препаратов синтетического происхождения у больных все чаще начали встречаться резистентность и снижение чувствительности организма к этим препаратам, и повышение их отрицательного, побочного воздействия на здоровые органы больных.

Поэтому в последние годы ведутся интенсивные исследования по созданию нового поколения лекарственных средств из сырья растительного и животного происхождения, имеющих как низкомолекулярную, так и высокомолекулярную природу.

Развитие химии полимеров способствовало широкому внедрению в медицинскую практику мягких и твердых конструкционных полимерных материалов. В фармацевтической промышленности водорастворимые, биоразлагаемые полимеры широко применяются в качестве носителей биологически активных соединений (БАС), пролонгаторов, наполнителей, загустителей и эмульгаторов при производстве лекарств – лекарственных полимеров (ЛП).

В соответствие с составом, структурой, свойствами и принципами, обуславливающими их биологическую активность, полимерные формы лекарственных средств условно делятся на две группы:

- 1) полимеры – носители;
- 2) полимеры с собственной биологической активностью.

Первая группа ЛП – это инертные по отношению органов организма или обладающие низкой токсичностью, в большей степени водорастворимые, биоразлагаемые или выводимые из организма естественными путями полимеры.

Наличие в структуре лекарственных препаратов полимеров первой группы способствует значительному улучшению физико-химических и некоторых биологических свойств низкомолекулярных БАС.

К ЛП второй группы относятся полимеры, обладающие собственной биологической активностью. Их активность связана со структурой, молекулярными параметрами, природой функциональных групп и др.

Механизм действия ЛП данной группы практически не связан с их распадом в организме, а обусловлен свойствами макромолекул и кооперативными реакциями макромолекул ЛП с биополимерами организма.

На основании анализа результатов медико-биологических исследований, указанных двух групп полимеров, нами сделано заключение, что при создании нового поколения ЛП предпочтителен выбор полимеров растворимых в воде, полимеров, подверженных биоразложению в организме, не образуя токсические низкомолекулярные фрагменты или биологически инертные полимеры, способные выводиться из организма полностью естественными путями. К таким полимерам относятся в большей степени природные соединения с гетероцепной структурой.

При правильном выборе полимера-носителя достигается снижение токсичности низкомолекулярного БАС и удлинение их срока действия и концентрации в плазме крови в свободном и связанном состоянии.

Проницаемость полимеров через биомембраны организма значительно меньше, по сравнению с низкомолекулярными БАС, в связи с чем происходит медленное и широкое распространение ЛП в организме, и метаболизм низкомолекулярного БАС в ходе циркуляции замедляется, что позволяет посредством правильного выбора полимера-носителя управлять фармакокинетикой ЛП.

При создании ЛП не все лекарственных вещества (ЛВ) могут быть компонентами полимерных форм лекарств. При этом к требованиям полимер-носителям относятся следующие:

1. Они должны обладать биорастворимостью и быть биоразлагаемыми;

2. Молекулярная масса полимера-носителя должна быть достаточно низкой, что определяет длительность его нахождения и сроки полного выведения его из организма;

3. Полимер-носитель должен содержать реакционно-активные группы или легко подвергаться функционализации;

4. Полимер-носитель должен быть органотропным, не токсичным, не антигенным и совместим с кровью.

Представляет интерес создания ЛП с использованием известных ЛВ, когда полимерная форма лекарственного вещества предназначена:

– для лечения хронических заболеваний, требующих частого приема ЛВ, в достаточно длительный период;

– для ЛВ с малой терапевтической широтой, включение которых в структуру полимера – носителя повысит их избирательность;

– для ЛВ, обладающих свойствами биорегуляторов (гормоны, витамины и др.), которые необходимо вводить в организм постоянно и малыми дозами;

– для ЛВ местного действия, распространение которых по всему организму нежелательно, из-за возможности возникновения побочных эффектов; – для

неустойчивых ЛВ, таких как ферменты, биополимеры, которые не устойчивы в свободном состоянии и обладают высокой токсичностью при повышенных дозах.

Идеального полимера – носителя, отвечающий всем перечисленным требованиям, пока нет, и вряд ли будет создан.

По механизму действия ЛП можно условно подразделить на три группы:

1. ЛП, действующие вне клеток (антибиотики, ингибиторы ферментов, антикоагулянты и их нейтрализаторы и др.).

2. ЛП, действующие на поверхности клеток. Это группа ЛП, взаимодействующие с рецепторами мембраны клеток (гормоны, катехол амины и др.).

3. ЛП, действующие внутри клеток, (антибактериальные, противоопухолевые и др.)

Вышеперечисленные подходы, требования к условным группам для ЛВ, ЛП и полимерам носителям имеют общий характер, и при выборе стратегии синтеза ЛП необходимо исходить от конкретных поставленных задач.

Еще одной группой ЛП являются водонерастворимые, но подверженные к биоразложению соединения, содержащие ЛВ. Для характеристики данной группы ЛП используются термины «микрочастицы», «наночастицы», «микросферы». Известно, что некоторые нерастворимые в воде гетероцепные полимеры-носители, которые могут быть присоединены с ЛВ, в мягких условиях в организме способны биodeградироваться с образова-

нием водорастворимых фрагментов. К ним относятся некоторые полисахариды и их производные.

На основании вышеизложенного установлено, что создание нового поколения оригинальных ЛП относится к развивающейся области химии полимеров и технологии ЛВ.

Успехи в этой области, в первую очередь, видимо будут связаны с целенаправленностью проводимых исследований, от правильного выбора подходов к их синтезу, выяснения механизмов действия ЛП и установления взаимосвязи между составом, тонкой молекулярной структурой и эффективностью их фармакологического действия.

Среди наиболее интересного направления, в области создания ЛП, возникших за последнее время, можно отметить создание, установление состава, структуры и фармакологических свойств наноструктурных ЛП и наночастиц, входящих в структуру полимеров. Нано ЛП представляют большой интерес в создании новых форм лекарств для целевого их транспорта в органы и клетки-мишени.

Нами на основе наночастиц серебра и селена созданы ряд полимерных форм лекарственных препаратов и изделий медицинского назначения, обладающих бактерицидными, противовирусными, противогрибковыми, противоопухолевыми, гемостатическими, противоожоговыми и дезинфицирующими свойствами, которые внедрены или находятся на стадии внедрения в медицинскую практику.

Однако, исследование в данном направлении, требуют проведение углубленных фундаментальных исследований, способствующих выявлять изменения функции биоструктур организма во времени и механизма биоразложения и путей вывода наночастиц из организма.

**Ю.Г. Хабаров, Е.А. Скрипников, В.А. Вешняков**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск*

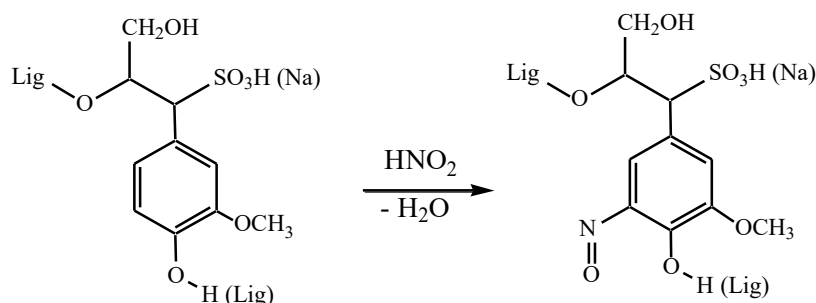
### **НИТРОЗИРОВАНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОФАЗНОГО КАТАЛИЗА**

The results of nitrosation of lignosulfonic acids by mixing solutions of lignosulfonates and sodium nitrite followed by the addition of an acidic reagent are presented in the report. The



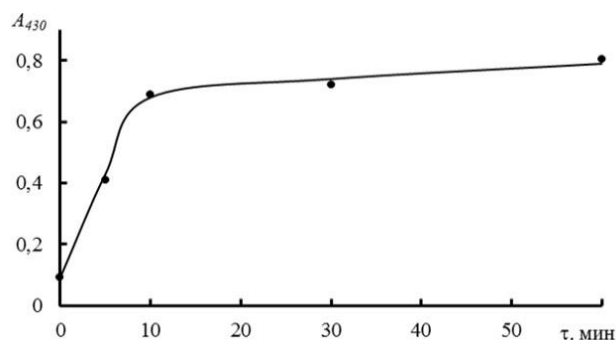
cation exchanger in the H-form was used as an acidic reagent, which made it possible to carry out simultaneous decationization and nitrosation of lignosulfonates. Nitrosation was carried out for 5...60 min at the reagents consumption: 0.2...0.6 g of sodium nitrite and 3...7 g of KU-2-8 cation exchanger per 1 g of lignosulfonates.

Лигносульфоновые кислоты (ЛСК) являются сульфированными производными лигнинов, поэтому они хорошо растворимы в водных растворах в широком диапазоне pH. Модификация ЛСК и лигносульфонатов (ЛСТ) позволяет расширить возможности их практического применения. Так как ЛСК являются полимерами ароматической природы, то реакции замещения атомов водорода бензольного ядра представляют собой один из основных путей модификации. К таким реакциям относится нитрозирование [1]. По отношению к ЛСК нитрозирование может быть представлено схемой:



Введение нитрозо-групп изменяет свойства ЛСК: повышается полярность макромолекул, кислотность фенольных гидроксильных групп, появляется способность к образованию хелатных комплексов с катионами металлов. Нитрозированные ЛСК могут быть использованы при синтезе комплексов биогенных металлов [2], [3], магнитных жидкостей на водной основе [4]. Нитрозированные лигнинные соединения, в том числе и ЛСТ, можно рассматривать в качестве промежуточных соединений при их дальнейшей функционализации. Например, модифицированные аминокислотосодержащие лигнины проявляют свойства полиамфолитов, способных к сорбции катионов металлов.

Разработанный метод синтеза нитрозированных ЛСК позволяет провести одностадийный процесс без дополнительной стадии декатионирования исходных ЛСТ. Для этого нитрозирование осуществляется обработкой раствора ЛСТ и соли азотистой кислоты катионитом в H-форме. Нитрозирование проводили при расходе нитрита натрия 0,2...0,6 г/г ЛСТ, катионита КУ-2-8 – 3...7 г/г ЛСТ. На электронных спектрах нитрозированных ЛСК появляется полоса поглощения при 430 нм. Типичная кинетическая кривая нитроирования (расходы  $\text{NaNO}_2$  и КУ-2-8 соответственно 0,2 и 7 г/г ЛСТ) приведена на рисунке.



Кинетическая кривая нитрозирования ЛСК.  $A_{430}$  – оптическая плотность при 430 нм.  $\tau$  – продолжительность реакции, мин

При нитрозировании рН раствора исходных ЛСТ снижается с 6...7 до 1,8...2,6, что свидетельствует об извлечении из раствора катионов. Нитрозирование ЛСТ происходит в течение 5...60 мин в зависимости от расхода реагентов.

#### Список литературы

1. Бородкин Г.И., Шубин В.Г. Нитрозоний-катион в химических и биохимических реакциях: достижения и перспективы // Успехи химии. – 2017. – Т. 86, № 1. – С. 18-46.
2. Хабаров Ю.Г., Кошугина Н.Н. Изменение комплексообразующих свойств лигносульфонатов путем нитрозирования // Лесной журнал. ИВУЗ. – 2001. – № 5-6. – С. 133-138.
3. Пат. 2165936 РФ, МКИ7 С07F 15/02, С07G 1/00. Способ получения щелочерастворимого хелата железа / Ю.Г. Хабаров, Н.Н. Кошугина, А.Е. Шергин // Бюл. – 2001. – № 12.
4. Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А. Влияние условий нитрозирования лигносульфонатов на синтез магнитоактивного соединения // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 4. – С. 576-580. DOI: 10.1134/S1070427212060080.

**А.А. Слобода<sup>1</sup>, О.С. Бровко<sup>1</sup>, Т.А. Бойцова<sup>1</sup>, А.Д. Ивахнов<sup>1,2</sup>, Д.В. Жильцов<sup>1</sup>, М.А. Пустынная<sup>1</sup>**

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

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

#### **ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЛИШАЙНИКА *HYPOGYMNIA PHYSODES***

A comparative analysis of the efficiency of extraction of phenolic compounds (low molecular weight phenols, flavonoids, atranorine) from the lichen thallus *Hypogymnia physodes* by various extraction methods was carried out. It was shown that the highest yield of these

compounds was obtained by percolation with ethanol (extraction in a Soxhlet apparatus): the extract contains up to 66.2 % of substances of a phenolic nature, which is 9.8 % of the absolutely dry weight of the lichen. It has been established that when using the maceration method to extract low molecular weight phenolic compounds and lichen acid – atranorine, the optimal duration of the process is 60 minutes. Supercritical fluid extraction with carbon dioxide is comparable in efficiency to the extraction of phenolic compounds from lichen with the percolation method (extraction with ethanol and acetone in a Soxhlet apparatus). The yield of low molecular weight phenolic compounds, flavonoids and atranorin was 4.4, 1.0 and 3.5 %, respectively.

В последние годы во всем мире наблюдается устойчивый интерес к продуктам, получаемым из возобновляемого сырья, как альтернативе продукции промышленного органического синтеза. Получаемые из растительной биомассы уникальные препараты обладают высокой биологической активностью. Основными вторичными метаболитами различных видов растений являются вещества фенольной природы. Перспективным источником этих соединений, среди которых следует отметить лишайниковые кислоты (ЛК), флавоноиды (ФВ) и низкомолекулярные фенольные соединения (ФС), обладающие широким спектром биологической активности (антиоксидантная, противовоспалительная, антигистаминная, противоотечная и противоопухолевая), могут служить эпифитные лишайники *Hypogymnia physodes*, которые широко распространены в лесах на территории России.

Видоспецифической ЛК лишайника *H. physodes* является – атранорин (АТ), обладающий широким спектром биологической активности. В ряде работ [1, 2] показана высокая антибактериальная активность АТ против ряда грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов (*S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa* и др.).

Исследования по выделению ЛК из слоевищ лишайников различных видов многочисленны [3-6], однако направлены в основном на выделение усниновой кислоты, при этом работы по выделению ЛК из лишайника *H. physodes* встречаются лишь единично [1, 2].

Традиционно для извлечения БАВ из растительного сырья используют экстракционные методы с применением органических растворителей (ацетон, хлороформ, этанол и др.) [4]. Среди данных методов выделяют мацерацию, перколяцию, реперколяцию и настаивание с использованием техники сверхвысокочастотного излучения. Среди современных экстракционных процессов можно отметить сверхкритическую флюидную экстракцию (СКФЭ), позволяющую выделять продукты экстракции, максимально сохраняя биологическую ценность всех компонентов [4-6].

Таким образом, целью работы является сравнительный анализ эффективности применения различных методов экстракции для извлечения соединений фенольной природы из таллома лишайника вида *H. physodes*.

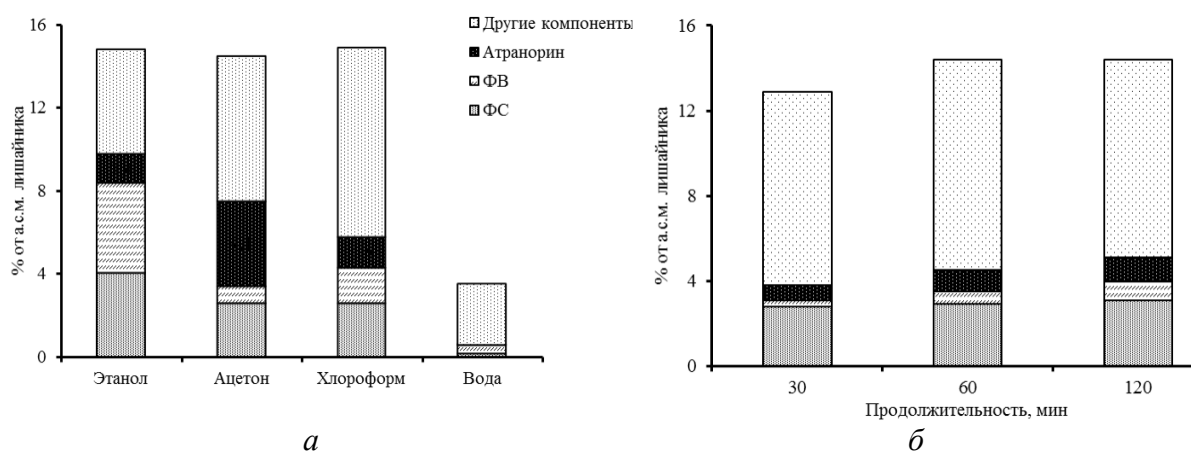
В качестве объекта исследования выбран эпифитный лишайник вида *H. physodes* (L.) Nyl., отобранный на территории Большого Соловецкого острова (Архангельская область).

Экстракцию проводили следующими методами:

- в аппарате Сокслета различными растворителями: ацетон, этанол 96 %, хлороформ, дистиллированная вода;
- мацерация 96 % этанолом при продолжительности экстракции 30, 60 и 120 минут, модуль экстракции 1:10;
- СКФЭ диоксидом углерода на установке SFE 5000 (Waters, США), в качестве соразтворителя применяли этанол (10 %). Условия экстракционного процесса приведены в работах [4-6].

Эффективность различных экстракционных методов оценивали по выходу сухих веществ (СВ), ФС, ФВ и АТ ( % от абсолютно сухой массы таллома лишайника – % от а.с.м.).

Результаты исследований представлены на рис. 1, а. Обнаружено, что наилучшую экстрагирующую способность по отношению к соединениям фенольной природы проявляет этиловый спирт. Этанольный экстракт содержит до 9,8 % от а.с.м. лишайника, что составляет 66,2 % от общего количества СВ. Ацетон и хлороформ позволяют извлечь до 7,5 % и 5,8 % ФС, ФВ и АТ, что составляет 51,6 % и 38,7 % от общего выхода СВ, соответственно. Наибольшее количество АТ содержится в ацетоновом экстракте, который позволяет извлечь до 4,1 % относительно навески таллома лишайника.



Выход ФС, ФВ и АТ в зависимости: от вида экстрагента (экстракция в аппарате Сокслета) – А и от продолжительности процесса (мацерация этанолом) – Б

Продолжительность экстракции определяет полноту прохождения процесса. Результаты по влиянию продолжительности процесса мацерации представлены на рис. 1, б. Было показано, что оптимальной продолжитель-

ностью экстракции для извлечения ФС и АТ является 60 мин, так как дальнейшее увеличение не приводит к повышению выхода. Однако для ФВ наблюдается увеличение выхода при продолжительности 60 минут в сравнении с 30 минутами в 1,9 раз (от 0,31 до 0,58 %), а на 120 минуте – в 2,9 раза (до 0,9 %).

СКФЭ находит все большее применение в химической промышленности, так как в этом методе отпадает необходимость очистки БАВ от следов растворителей, что существенно упрощает технологический процесс и положительно сказывается на применении подобных экстрактов, например, в фармацевтической промышленности [7]. При применении СКФЭ диоксидом углерода в присутствии этанола таллома лишайника *H. physodes* было показано, что выход ФС, ФВ и АТ в экстракте составил 4,4, 1,0, и 3,5 %, соответственно. Таким образом, метод СКФЭ сравним по эффективности извлечения с методом перколяции органическими растворителями (ацетон, этанол) в аппарате Сокслета.

Показано, что применение традиционных (мацерация, перколяция) и современных (СКФЭ) методов экстракции позволяет эффективно извлекать из талломов лишайников ценные БАВ фенольной природы.

*Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства экономического развития, промышленности и науки Архангельской области (проект «Разработка эффективных способов извлечения биологически активных веществ фенольной природы из лишайника *Hypogymnia physodes*») с использованием оборудования ЦКП Арктика (САФУ) и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА УрО РАН).*

#### Список литературы

1. Studzinska-Sroka E., Galanty A., Bylka W. Atranorin – an interesting lichen secondary metabolite // Mini Reviews in Medicinal Chemistry. 2017. Vol. 17. Pp. 1633–1645.
2. Храмченкова О.М. Лишайники *Hypogymnia physodes*, *Evernia prunastri*, *Cladonia arbuscula* и *Xanthoria parietina* как источники веществ с антибактериальной активностью // Бюллетень Брянского отделения РБО. 2017. № 1 (9). С. 50–58.
3. Соколов Д.Н., Лузина О.А., Салахутдинов Н.Ф. Усниновая кислота: получение, строение, свойства и химические превращения // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 8. С. 747–768.
4. Бровко О.С., Паламарчук И. А., Бойцова Т.А., Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Вальчук Н.А. Сравнительный анализ традиционных и современных методов экстракции усниновой кислоты из лишайникового сырья // Фундаментальные исследования. 2015. № 11. С. 659–663.
5. Brovko O.S., Ivakhnov A.D., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A. Supercritical fluid extraction of usnic acid from lichen of *Cladonia* genus // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2017. Т. 11. No 8. С. 1306–1311.
6. Boitsova T.A., Brovko O.S., Ivakhnov A.D., Zhiltsov D.V. Optimizing supercritical fluid extraction of usnic acid from the lichen species *Usnea subfloridana* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. Т. 14. № 7. С. 1135–1141.

7. Бровко О.С. Ивахнов А.Д. Паламарчук И.А. Бойцова Т.А. Боголицын К.Г. Патент № 2582978 Способ получения твердого экстракта обогащенного усниновой кислотой рода *Cladonia* Заявка: 2014101091/15, 14.01.2014. Опубликовано: 27.04.2016 Бюл. № 12.

**Е.В. Старжинская<sup>1</sup>, А.М. Кряжев<sup>1</sup>**

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

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПРОМЫВКИ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ**

В данной статье рассмотрен процесс промывки сульфатного мыла щелочными растворами. Также обсуждаются физико-химические процессы, протекающие при промывке сульфатного мыла. Подобрана и обоснована оптимальная концентрация, при которой увеличивается скорость промывки.

Необходимость промывки сульфатного мыла вызвана в первую очередь потерями масла при обработке сульфатного мыла серной кислотой. Потери масла сказываются отрицательно как на экономике предприятия, так и на технологические процессы регенерации щелока.

Для промывки мыла в условиях предприятий ЦБП имеются ресурсы в виде нейтрализованного отработанного раствора солей от разложения сульфатного мыла, представляющий собой сульфат натрия. Также отработанный раствор каустической соды, используемый для улавливания дурнопахнущих парогазов, представляющий собой гидроксид натрия и соли натрия. Оба вещества – сильные электролиты, поэтому их ионы сильно гидратируются в растворе мыла, что способствует хорошей коагуляции мицелл.

Однако у гидроксида натрия имеется два основных преимущества. Во-первых, ион  $\text{OH}^-$  повышает pH раствора мыла. За счет этого лигнин переходит в растворенное состояние, что приводит к снижению вязкости раствора мыла. Поскольку, в противном случае, молекулы лигнина, присутствующие в мыле, переплетаются между собой и увеличивают вязкость раствора мыла, что в свою очередь будет затруднять отделение мыла от промывного раствора. Поэтому процесс промывки сульфатного мыла, с использованием гидроксида натрия, протекает быстрее.

Во-вторых, гидроксид натрия обладает большим коагулирующим действием по сравнению с сульфатом натрия, следовательно, гидроксида

натрия потребуется меньше для достижения результата – коагуляции мицелл мыла.

Подобрана оптимальная концентрация гидроксида натрия 3-13 %, т.к. при низкой концентрации электролита в растворе мыла образуется неразделимая эмульсия, а при концентрации выше оптимальной происходит процесс застудневания эмульсии. Следовательно, при небольшом содержании электролитов мыло недостаточно дегидратируется и коагуляции мицелл не происходит. При повышении концентрации электролита в растворе мыла происходит сильная дегидратация мицелл мыла, вследствие чего повышается вязкость мыла за счет концентрирования и структурирования этих мицелл и вся коллоидная система превращается в студень.

Поэтому преимуществом промывки сульфатного мыла гидроксидом натрия в диапазоне концентрации 3-13 % является то, что в процессе промывки сульфатного мыла промывная вода эффективнее отделяется от мыла. В этом диапазоне концентраций идет процесс коагуляции мицелл мыла, вместе с тем мицеллы мыла частично гидратированы что препятствует повышению вязкости и обеспечивает разделение мыла и промывной жидкости.

**Ю.А. Сыпалова, А.Д. Ивахнов, А.Ю. Кожевников**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»*

### **ГИДРОТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОРГАНОСОЛЬВЕНТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ**

The influence of hydrothermal pretreatment of biomass on the yield of cellulose and lignin during DMSO/Water pulping has been studied. The conditions for the maximum desirability of the process were set as follows: 30 min water treatment time at 180 °C with solid to liquid ratio of 1:8. Under these conditions, maximum removal of hemicelluloses has been achieved with minimal degradation of lignin and cellulose.

Одним из важных направлений развития переработки древесины в последние несколько лет является комплексное использование всех компонентов биомассы для создания высокоценных материалов [1]. Традиционные способы получения целлюлозных полуфабрикатов разрабатывались для

максимального выхода целлюлозы, уделяя мало внимания лигнину и другим ценным технологическим потокам. Несмотря на преимущества устоявшегося крафт-процесса, он сопровождается выбросом токсичных серосодержащих соединений, требует многостадийную регенерацию отработанных варочных растворов и направлен на валоризацию только одного компонента биомассы – целлюлозы [2]. В то же время, альтернативные способы делигнификации не позволяют вырабатывать целлюлозу товарного качества.

Органосольвентная делигнификация может стать компромиссным процессом, который позволяет эффективно фракционировать биомассу на ее основные компоненты (целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозы в растворимой моносахаридной фракции) в относительно мягких условиях. Кроме того, конкретные условия органосольвентного процесса позволяют отделить целлюлозу и гемицеллюлозы от лигнина, что оптимизирует переработку каждого из этих компонентов. Следует отметить, что органосольвентный лигнин является одним из наиболее подходящих видов технического лигнина для дальнейшей каталитической переработки, отличается высокой чистотой, малым количеством углеводов и золы [3]. Еще одним преимуществом такого процесса является его высокая гибкость, что позволит конструировать получаемые продукты в довольно широком диапазоне химических составов, структур и свойств и, следовательно, даст хорошую возможность оптимизировать продукты для конкретных применений.

Наше недавнее исследование показало возможность получения целлюлозы высокого выхода органосольвентным способом [4]. Дальнейшие улучшения методики позволят достигнуть заводских показателей качества для экспериментальной целлюлозы, сохранив при этом лигнинную составляющую, пригодную для последующей коммерциализации.

Для увеличения эффективности процесса предложено использовать предварительный гидролиз древесины горячей водой. Гидротермическая обработка представляет собой простую и эффективную промышленно подходящую технологию, которая в настоящее время используется для извлечения гемицеллюлозы из биомассы [5, 6].

Цель данного исследования – оценить рабочие условия гидротермической обработки древесины с использованием выхода целлюлозы и лигнина в качестве показателя интенсивности предварительной обработки.

Изучено влияние размера частиц сырья, соотношения жидкой и твердой фаз (гидромодуль), температуры и продолжительности процесса предгидролиза.



При предварительной обработке древесины горячей водой ионы гидроксония катализируют расщепление ацетильных групп, связанных с гемицеллюлозами, с последующим образованием уксусной кислоты. В этих кислых условиях гемицеллюлозы легко деполимеризуются за счет разрыва гликозидных связей, а лигнин частично удаляется за счет разрыва арилэфирных связей. Химическая структура лигнина, остающегося в древесных отходах, также изменяется в результате конкурирующих реакций фрагментации и конденсации [7]. Степень полимеризации в цепях целлюлозы несколько снижается, но содержание целлюлозы остается в основном неизменным, если не применять жесткие условия предгидролиза [8]. Таким образом, необходимо оптимизировать условия таким образом, чтобы деградация полимеров была минимальной, увеличив при этом доступность органического растворителя с целью максимального выхода целевых компонентов.

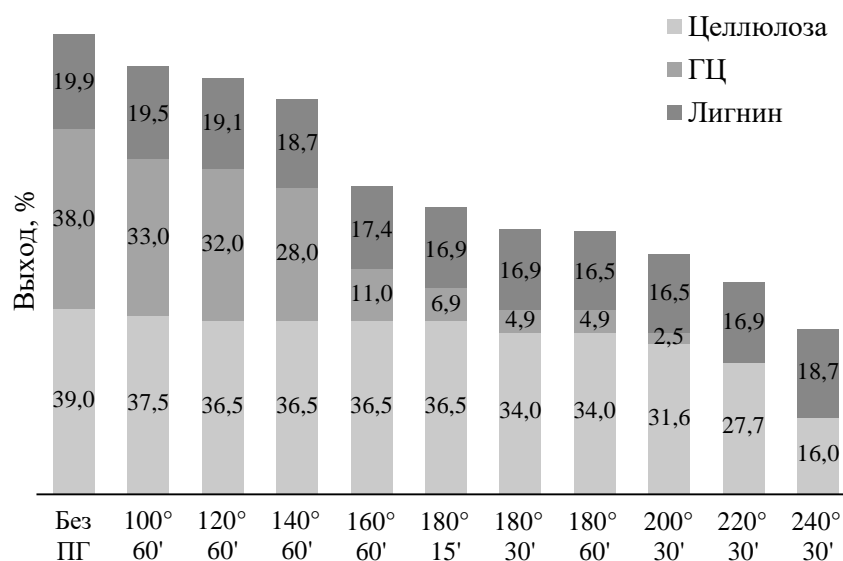
В качестве объекта исследования использована древесина осины обыкновенной (*Populus tremula* L.), как основное сырьё в ЦБП. Содержание лигнина в исходном сырье определено на уровне 22,1 %. Содержание сахаров 66,3 %, в частности, глюкозы – 44,9 %, ксилозы – 16,8 %, маннозы 2,9 %.

Процесс гидротермической обработки проводили в стальных автоклавах при гидромодуле от 4 до 10, размер частиц сырья варьировали в широком диапазоне (от 0,12 мм до 10 мм), диапазон температур от 100 до 240 °С, продолжительность процесса 10-60 мин.

Затем из обработанной древесины извлекали целлюлозу и лигнин. Процесс делигнификации проводили под действием водного раствора ДМСО с добавкой кислотного катализатора. Содержание ДМСО в растворе соответствовало 85 масс. %, серной кислоты 0,2 масс. %, воды 14,8 масс. %. Время обработки 2 часа при температуре 156 °С с соотношением твердой и жидкой фаз 1:10. Полученную целлюлозную массу отделяли от перешедшего в раствор лигнина, промывали водой и 0,1Н NaOH, высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 40 °С.

Отработанный варочный раствор, содержащий лигнин, ДМСО, воду и катализатор, нейтрализовали 2,0 Н раствором NaOH. Раствор упаривали на роторном испарителе при 40 °С до 5-10 % от исходного объема. В концентрат приливали 10-кратный объем воды, что приводило к образованию осадка лигнина. Осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и сушили в вакуумном сушильном шкафу при 40 °С.

Результаты экспериментов (см. рисунок) показали, что температура и время предварительной обработки существенно влияют на течение процесса органосольвентной варки.



Влияние температуры и продолжительности гидротермической обработки на выход (%) компонентов древесины

После обработки при 100 °С в течение 60 минут 1 % биомассы переходил водную фазу, в то время как после обработки при 240 °С в течение 30 мин терялось более 50 % биомассы. Отмечено, что при уменьшении гидромодуля и размера частиц увеличивается потеря лигнина.

Таким образом, с учетом энергозатрат и деградации полимеров, оптимальными условиями предгидролиза является обработка предварительно экстрагированной древесины с размером частиц 0,3-0,5 мм при 180 °С в течение 30 мин с соотношением твердой и жидкой фаз 1:8. При таких условиях достигается максимальное удаление гемицеллюлоз с незначительной деградацией лигнина и целлюлозы.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» при поддержке Министерства экономического развития, промышленности и науки Архангельской области (соглашение № 11 от 10.10.2022).*

### Список литературы

1. Banu, J.R. et al. A review on biopolymer production via lignin valorization // *Biore-source technology*. – 2019. – Vol. 290. – Art. No. 121790.
2. Pals, M. et al. Mild Organosolv Delignification of Residual Aspen Bark after Extractives Isolation as a Step in Biorefinery Processing Schemes // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – No. 10. – Art. No. 3185.
3. Parot, M. High purity softwood lignin obtained by an eco-friendly organosolv process / M. Parot, D. Rodrigue, T. Stevanovic // *Bioresource Technology Reports*. – 2022. – Vol. 17. – Art. No. 100880.

4. Ivahnov A. et al. Organosolv delignification of birch wood (*Betula pendula*): DMSO/water pulping optimization // *Holzforschung*. – 2022. – Vol. 76. – No. 11-12. – P. 1023-1031.
5. Carvalheiro F., Duarte L. C., Gírio F. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments // *Journal of scientific and industrial research*. – 2008. – Vol. 67. – No. 11. – P. 849-864.
6. Sixta, H. et al. Novel concepts of dissolving pulp production // *Cellulose*. – 2013. – Vol. 20. – P. 1547-1561.
7. Rauhala, T. et al. Effect of autohydrolysis on the lignin structure and the kinetics of delignification of birch wood // *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. – 2011. – Vol. 26. – No. 4. – P. 386-391.
8. Borrega M., Nieminen K., Sixta H. Degradation kinetics of the main carbohydrates in birch wood during hot water extraction in a batch reactor at elevated temperatures // *Biore-source technology*. – 2011. – Vol. 102. – No. 22. – P. 10724-10732.

**М.Н. Тараченкова<sup>1</sup>, И.А. Федоскин<sup>1</sup>, С.Е. Одинцова<sup>1</sup>, А.Ю. Светлолобов<sup>1</sup>,  
В.А. Липин**

*<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики  
svetla1209@gmail.com*

### **ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ФЕРМЕНТАМИ КЛАССА ГИДРОЛАЗ НА СТЕПЕНЬ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ**

In this paper, the effectiveness of the action of amylase and lipase enzymes on the degree of cellulose delignification, expressed by the Kappa number, is investigated. The results obtained show that the use of hydrolase class enzymes at the preliminary stage of cellulose processing can significantly reduce the number of Kappa and improve whiteness. Optimal processing parameters were set for each enzyme, leading to the greatest reduction in the number of Kappa. These results open up new prospects for the use of enzymatic technologies in the pulp and paper industry in order to reduce the negative environmental impact.

Стадия отбеливания целлюлозы, направленная на устранение остаточного лигнина является наиболее важным и примечательным с экологической точки зрения процессом в целлюлозно-бумажной промышленности. Удаление остатков лигнина, придающего целлюлозе различную окраску в зависимости от вида и породы исходного сырья, осуществляется с применением различных отбеливающих реагентов. Использование соединений хлора на

различных этапах отбелки ведет к образованию токсичных химических веществ, входящих в состав адсорбируемых органических галогенидов (АОХ), которые, попадая со сточными водами в окружающую среду, ведут к ее загрязнению. Кроме того, АОХ ухудшает качество целлюлозной продукции [1,2]. Одним из решений данной проблемы является применение различных ферментов на предварительной стадии обработки целлюлозы. Ферментативные технологии имеют несомненные преимущества благодаря их экологичности, селективности, эффективности и «мягким» условиям использования по сравнению с другими реагентами. Различные ферменты класса гидролаз, такие как липаза, амилаза, ксиланаза, целлюлаза, пектиназа, активно исследуются или уже успешно применяются на различных этапах производства целлюлозы для ряда целей, таких как обезжиривание, обессмоливание, облагораживание макулатуры, улучшение размола, а также в отбелке целлюлозы [3-5].

Целью данной работы являлось определение эффективности действия ферментов класса гидролаз, таких как липаза и амилаза на степень делигнификации целлюлозы, выраженную числом Каппа. Для определения влияния ферментов исходную целлюлозу предварительно обрабатывали ферментами при различных условиях протекания процесса. В ходе предварительной обработки изменялись следующие параметры: концентрация ферментного препарата в интервале от 0,5 до 5 % масс., температура обработки – от 20 до 80 °С, а также время реакции – от 30 до 120 мин. После проведения предварительной обработки полученные целлюлозы отбеливали с помощью пероксида водорода в присутствии щелочи. В ходе исследования было установлено, что каждый из ферментов способен делигнифицировать целлюлозу, а также определены оптимальные параметры обработки каждого из ферментов, в диапазоне изменения выбранных переменных, ведущие к наибольшему снижению числа Каппа. Так, фермент липаза на стадии предварительной обработки способен снижать число каппа с 27,4 ед. до 15,5 ед. при концентрации 4,5 %, времени 120 мин. и температуре 80°С. Также наблюдалось снижение числа Каппа при последующей отбелке с 16,4 ед. до 4,6 ед. Для фермента амилаза наилучшие результаты наблюдались при концентрации 0,5 %, времени 120 мин и температуре 80 °С на предварительной стадии. В этом случае снижение числа Каппа с 27,4 ед до 22,4 ед.. При дальнейшем отбеливании степень делигнификации снижалась с 16,4 ед. до 5,6 ед.

#### Список литературы

1. Shukla P. Microbial Enzymes and Biotechniques. Interdisciplinary Perspectives / P. Shukla. – India, 2020 – 43-56 p.

2. Lipin V.A., Fedoskin I.A., Derkacheva O.Yu., Dem'yantseva E.Yu., Tarachenkova M.N. Effect of the enzyme lipase on delignification of kraft pulp // *Fibre Chemistry*, Vol. 54. No. 3. P. 170-175. DOI: 10.1007/s10692-022-10369-4

3. Демьянцева Е. Ю., Липин В. А., Смит Р. А., Федоскин И.А. Способ делигнификации целлюлозных материалов // Патент Россия 2776126 С1, 2022. Заявка № 2021128708.

4. Lipin V.A., Fedoskin I.A., Demyantseva E.Yu. Delignification of craft cellulose with lipases // *Fibre Chemistry*, 2021. Vol. 53. N. 3. P. 149-154. DOI: 10.1007/s10692-021-10256-4.

5. Светлолобов А.Ю., Одинцова С.Е., Тараченкова М.Н., Федоскин И.А., Липин В.А. Использование амилазы в качестве предварительного делигнифицирующего реагента// в сб. тез. докл. III международ. науч. конф. «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» 2022. СПб: Изд-во «СПбГУПТД». 2022. С. 108.

**О.П. Тельнова<sup>1</sup>, Л.С. Кочева<sup>1</sup>, А.П. Карманов<sup>2</sup>, А.В. Гоманьков<sup>3</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>*Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН, г. С.-Петербург, Россия*

## **СОПРЯЖЕННОСТЬ УГЛЕОБРАЗОВАНИЯ И ТЕРРЕСТРИАЛИЗАЦИИ РАСТЕНИЙ**

An analysis of the Early Paleozoic coals and plant communities indicates the conjugation of these two processes. The article considers chemofossils – biomarker molecules, as a possibility of using them to determine the taxonomic affiliation of coal-forming plants in order to reconstruct the processes of coal accumulation.

Сегодня неоспоримым фактом является видовое разнообразие исходной для углеобразования растительности. Петрографические типы угля в значительной степени зависят от типа растительности, в формировании которого основными факторами являются климат и фациальные условия.

Для каждой геологической эпохи характерны определенные типы углей. Так, кутикуловые липтобиолиты характерны для среднего девона, споровые дюрены – для визейского яруса нижнего карбона, кларены – для среднего карбона, фюзено-ксилены – для пермской системы. В мезозое наиболее распространенными разностями являлись фюзено-ксиленовые и кларено-

вые угли. Каждая из названных исторических эпох характеризовалась своим типом растительности, отличаясь по флористическому составу, совокупности экотипов. Колонизация Земли потребовала новых стратегий для безопасного распространения Embryophyta (высшие, сосудистые растения), чтобы справиться с высыханием водоемов, вредным излучением, огнем и гравитацией. Соответственно изменились морфология, поведение и физиология организмов. Физиологические адаптации, отраженные в молекулярном составе, дополняют понимание процесса террестриализации.

Длительное время таксономические признаки усматривались палеоботаниками исключительно в морфологии и анатомии растительных фоссилий. Однако эти классические методы далеко не всегда дают положительные результаты в филогенетических построениях. Обычно в процессе фоссилизации сохраняются только фрагменты растений, которые разносились (в зависимости от устойчивости вещества) на разные площади и иногда относились палеоботаниками к разным растениям, например, как в случае с *Archaeopteris* и *Callixylon*. С разрушением вещества происходит изменение анатомических признаков, что приводит к таксономическим ошибкам.

Последние десятилетия, в дополнение к классическим палеоботаническим, разрабатывается метод хемосистематики [1, 2] для растительных фоссилий (этот метод уже давно успешно применяется в хемотаксономии современных растений). Нами рассматриваются хемофоссилии – молекулы-биомаркеры, как возможность использования их для определения таксономической принадлежности растений-углеобразователей – основы реконструкции растительных сообществ с целью понимания процессов углекислого накопления. В геологической летописи процесс углеобразования связан с террестриализацией растений. В числе первых значительных скоплений фитодербиса известен углеродистый материал из раннедевонских отложений (пражских и эмских слоев) в Канаде [3]. Хотя эти скопления содержат менее 35.63 % ТОС и более 59.96 % золы и, следовательно, не могут считаться настоящими углями, тем не менее, они представляют собой значительное количество хорошо сохранившегося растительного материала.

Раннедевонский фитодербис представлен остатками примитивных растений. Однако во всех образцах витринит был основным компонентом, несмотря на малочисленность растений со вторичной ксилемой (древесиной) в это время. Некоторые образцы представлены необычно толстой кутикулой. В образцах, богатых органикой, соотношение C/N варьирует от 67 до 118, что соответствует происхождению фитодербиса из сосудистых наземных растений, сохранившихся в условиях слабой фоссилизации. Коэффициент отражения витринита колеблется от 0.48 до 1.00, причем большинство образцов соответствует по рангу высоколетучим битуминозным

углям. Относительно низкий уровень созревания подтверждает гипотезу о том, что исходный растительный материал претерпел лишь незначительную геохимическую модификацию при захоронении. Результаты изучения раннедевонских углистых сланцев, проведенные в Канаде, свидетельствуют о том, что при подходящих условиях климата и захоронения значительное количество материала, полученного из относительно небольших сосудистых растений (еще до появления лесов с крупными деревьями), было способно накапливаться в заболоченных местах. Раннедевонские растительные сообщества предоставляют прокси-запись биомассы растительного покрова по девонским наземным ландшафтам, поддерживая существующие изотопные прокси-записи изменений в составе атмосферы. Таким образом, раннедевонские растения являлись важным этапом в эволюционной истории торфа и угля.

Аксиоматически принято считать, что растения распространяются от низменных влажных участков через аллювиальные равнины на возвышенные участки ландшафтов. На существование растительности в засушливых местообитаниях указывают остатки подземных органов растений из нижнего девона Хакасии – Уйбатское местонахождение, представляющее собой мощную, континентальную красноцветную толщу. Встреченные здесь палеопочвы указывают на образование осадков в условиях семиаридного климата. Угли из Уйбатского местонахождения представляют собой одну из древнейших разновидностей кутикуловых липтобиолитов – массовые скопления остатков проблематичных растений с очень толстой кутикулой, иногда объединяемых в порядок *incertae sedis Spongiophytales*. Однако таксономический состав других одновозрастных флор региона в количественном отношении сильно отличается от состава уйбатских углей – в этих флорах резко доминируют тримерофитовые.

Интенсивная колонизация влажных, полуводных мест обитания в среднем – позднем девоне, которая могла осуществляться как высшими растениями, так и водорослями, привела к значительному увеличению растительной биомассы, и, как следствие, к началу угленакопления. Самые древние – среднедевонские угли известны в Западной Сибири, Европейской части России, Казахстане, Китае и Канаде. Чаше это небольшие линзы (до 30 см мощностью), но встречаются и более крупные пласты большой протяженности (до 2000 м).

Среди среднедевонских углей наиболее распространена специфическая разновидность кутикуловых липтобиолитов – барзасситы (названы по Барзасскому месторождению Кузбасса, где угли этого типа образуют пласты мощностью до 3 м). В составе углей преобладают компоненты группы витринита и липтинита. По показателю отражения витринита и содержанию

углерода уголь находится на I стадии метаморфизма (переходные от бурых к каменным). Классы барзасских углей, выделяемые по составу основного углеобразующего вещества, исключая фюзенолиты, могут быть самыми разнообразными – от гелитолитов, липоидолитов до гумитосапропелитов.

В контексте углеобразования важно понять, какие группы растений способствовали появлению первых болотных фаций в приэкваториальных областях девонского периода. Наибольший интерес здесь представляет таксономическая принадлежность *Orestovia*-подобных растений, фитолеймы которых слагают основную массу барзасских углей. Эти растения характеризуются очень простой макроморфологией и толстой кутикулой.

С момента первого описания *Orestovia*-подобных растений [4] и по сегодняшний день опубликовано большое количество работ, посвященных систематике этих растений, однако среди палеоботаников до сих пор нет единого мнения по вопросу их таксономического положения. Поэтому для выяснения вопроса о том, к каким высшим таксонам они относятся, нами проведены исследования этих фитофоссилий с использованием комплекса физико-химических методов. На данный момент установлено наличие в органическом веществе среднедевонских барзасских фитолейм ароматических соединений, структурно близких лигнину. Композиционный состав этих соединений характеризуется однородностью и представлен *n*-кумаровыми структурами. Следует отметить, что подобные структурные особенности обнаружены нами ранее при изучении средне- и позднедевонских фитофоссилий [1, 2]. Современные аналоги таких однородных ароматических биополимеров отсутствуют.

*Исследования проводятся в рамках Государственного задания Института геологии и Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (рег. № 122040600024-5); Ботанического института РАН (№ АААА-А19-119021190031-8).*

### Список литературы

1. Kocheva L., Karmanov A., Telnova O., Marshall J.E.A., Lutoev V., Pokryshkin S. Structural and chemical features of seed fossils from Paleozoic and Mesozoic sedimentary strata // *Organic Geochemistry*, 2022. 164. 104370. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104370>Get.
2. Telnova O.P., Marshall J.E.A., Kocheva L.S., Karmanov A.P. Lignin of Ancient Plant Fossils // *Paleontological Journal*, 2022. Vol. 56. No. 9. pp. 81–92. DOI: 10.1134/S0031030122090076.
3. Kennedy K.L., Gibling M.R., Eble C.F., et al. Lower Devonian coaly shales of northern New Brunswick, Canada: plant accumulations in the early stages of terrestrial colonization // *Journal of sedimentary research*, 2013. V. 83. P. 1202–1215. DOI: 10.2110/jsr.2013.86.
4. Залесский М.Д. Естественная история одного угля. – Петроград, 1915. 75 с. (Тр. Геол. Комитета, нов. сер. Вып. 139).



## **CHEMICAL SYNTHESIS OF STABLE SELENIUM NANOPARTICLES IN WATER SOLUTION OF SODIUM-CARBOXYMETHYLCELLULOSE**

**Аннотация:** В данной работе для синтеза наночастиц селена использовали 2 % водный раствор очищенной натрий-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) со степенью полимеризации 1015 и степенью субстанции 0,85 и соли селенита натрия ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ). Методом инфракрасной спектроскопии исследованы химическая структура металлокомпозиата  $[\text{Se}^0_n(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})_m^-]$  и химические связи, образующиеся между наночастицами селена и молекулами Na-КМЦ.

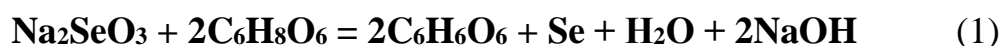
Recent progress in cancer nanotechnology raises exciting opportunities for specific drug delivery. Nanoparticles, particularly in the size range from 10 nm to 100 nm, are emerging as a class of therapeutics for cancer treatment. Especially metallic selenium nanoparticles (SeNPs) constitute one such step towards the more effective cancer treatment strategies [1]. SeNPs are particularly advantageous in treatment of cancer due to the accuracy with which their shape, size, charge, and surface modification can be controlled [2]. In recent years, there has been increasing interest in the trace element selenium, which is part of the body's antioxidant defense system. Polymer contained SeNPs, unlike anticancer drugs, are able to have a prolonged effect [3]. SeNPs is an important trace element in the human body and participates in more than 30 types of biologically active processes in the body. Selenium element destroys active enzymes, antioxidants, nucleic acids, lipids, free radicals generated in the body and prevents and cures tumor diseases [4].

SeNP can be synthesized by chemical, physical and biological methods [5] in the presence of several stabilizing polymer matrices such as Na-CMC, chitosan [6], glucomannan [7], cellulose [8], Triton X-100, polyvinyl hydroxide [9] and other water-soluble polysaccharides and their functional groups. Stabilizing polysaccharides exhibit carrier and mucoadhesive properties in the treatment of oncological diseases [10].

The relevance of this study is also determined by the urgent need for public health in new highly effective and low-toxic drugs that have an antitumor effect based on selenium nanoparticles. Due to the high prevalence of oncological diseases, there is a high demand of the domestic chemical and pharmaceutical industry for the production of new drugs using nanochemistry, nanopharmacology and nanotechnology.

The purpose of this work is to synthesis of polymermetalocomposite  $[\text{Se}^0_n(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})^-_m]$  of SeNPs by chemical reduction in a solution of purified Na-CMC and study its physicochemical properties.

In this study, aqueous solutions of sodium selenite ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) with a concentration of 0.01 M were used to synthesize SeNPs from selenite ions ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ). A 2 % aqueous solution (pH = 7,78) of purified Na-CMC (*FOCT 6-09-17-209-88*) was chosen as the stabilizing polymer matrix. Chemical reduction of selenite ions in the solution of Na-CMC to SeNPs was carried out at 60°C by adding 0.1 M aqueous solution of ascorbic acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ). To increase the dispersion of the synthesized SeNPs, it was treated for 20 minutes in an ultrasonic disperser SONAPULS, UW-2200 (*Germany*) with a frequency of 44 kHz. In the presence of  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  in 2 % aqueous solution of the selected purified Na-CMC sample, the  $\text{SeO}_3^{2-}$  of the  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  salt is returned to the zero-valent (0) selenium element  $\text{Se}^0$  (reaction 1).



Selenium atoms in solution have positively charged and negatively charged dipoles as a result of electron and atomic polarization. In electron polarization, the positively charged nucleus of the selenium atom and the negatively charged outer electrons are placed on opposite sides under the influence of polar molecules and polar functional groups. Atomic polarization results in the formation of polar SeNPs with positively charged and negatively charged dipoles. The positive dipoles of the formed SeNPs form a dipole bond with the strong negative dipoles of the carboxyl ( $-\text{COO}^-$ ) and hydroxyl ( $-\text{OH}^-$ ) groups, forming  $[\text{Se}^0_n(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})^-_m]$  and ensuring the stability of SeNPs (Fig. 1).

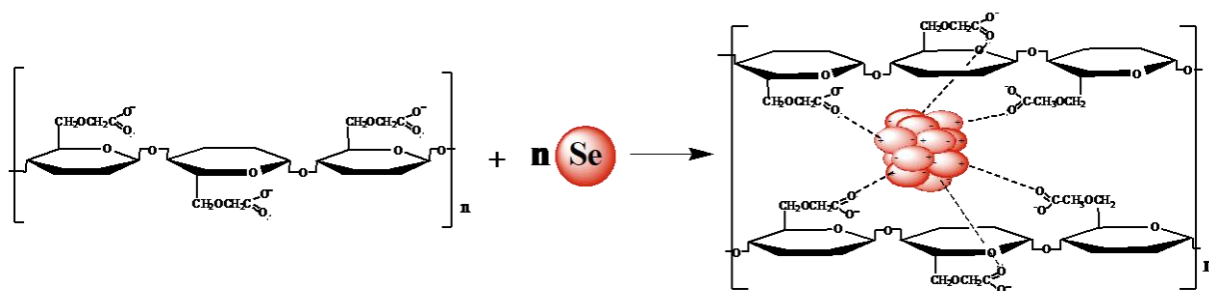
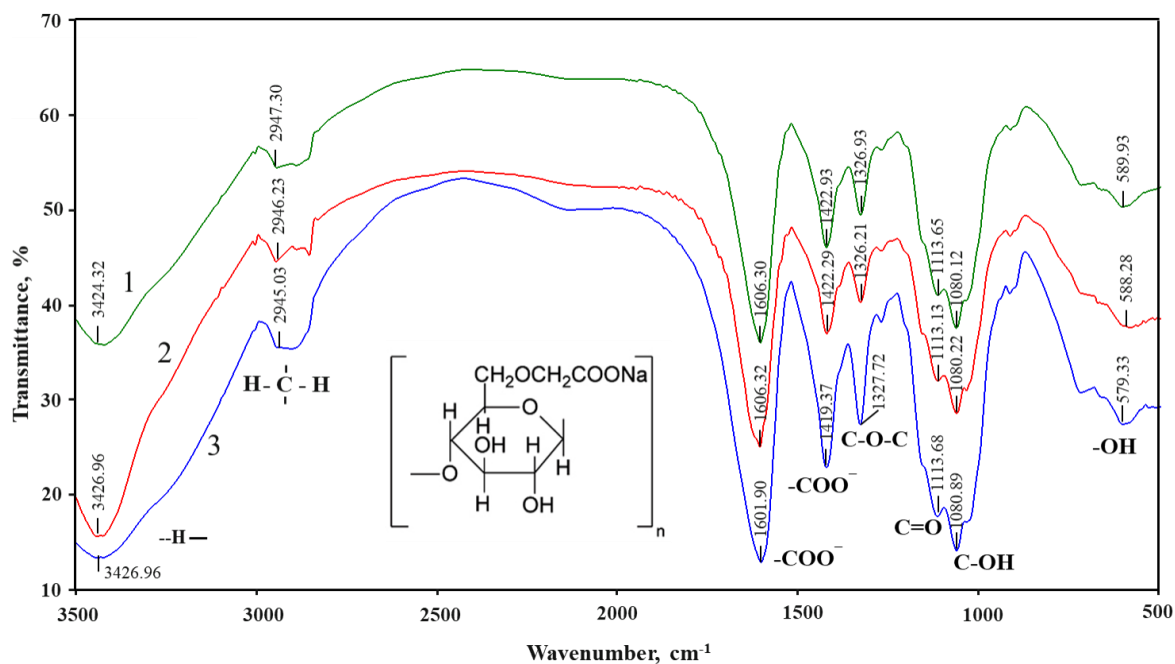


Fig. 1. Scheme of formation of stable polymermetalocomposite as a result of dipole bonding between Na-CMC and SeNPs

It can be seen from Figure 1, that the intermolecular bonds and intermolecular interactions have a strong electrostatic nature, ensuring the stability of the nanoparticles over time. When the dipole bond between the SeNPs and carboxyl groups is strong, it can be seen that the molecules approach each other and combine with each other to form a polymermetalocomposite.

In order to determine the changes in the functional groups of the Na-CMC macromolecule containing SeNPs and the structure of the polymer-metallocomposite, FTIR-spectroscopy studies were carried out on the powder samples of Na-CMC,  $\text{SeO}_3^{2-}$ -CMC and  $[\text{Se}^0_n(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})^-_m]$  solutions (Fig. 2).



1) Na-CMC, 2)  $\text{SeO}_3^{2-}$ -CMC, 3)  $[\text{Se}^0_n(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})^-_m]$

Fig. 2. The results of FTIR-spectroscopy studies of films obtained from Na-CMC solutions containing SeNPs

From the spectra presented in Table 2, it can be seen that in all samples, the maximum of the spectra in the  $3424\text{-}3426\text{ cm}^{-1}$  region characterizes energy unequal  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds, and in the  $2945\text{-}2947\text{ cm}^{-1}$  region, it is characteristic of valence and deformational vibrations of C-H bonds in the methylene group of the Na-CMC macromolecule.

Table 2. Results of FTIR-spectroscopy studies

Examples	$\text{C-H}\cdots\text{O}$ $\text{cm}^{-1}$	$\text{C-H}$ $\text{cm}^{-1}$	Asymmetric $-\text{COO}^-$ $\text{cm}^{-1}$	Symmetric $-\text{COO}^-$ $\text{cm}^{-1}$	$\text{C-O-C}$ $\text{cm}^{-1}$	$\text{C=O}$ $\text{cm}^{-1}$	$\text{C-OH}$ $\text{cm}^{-1}$
Na-KMI	3424	2947	1606	1422	1326	1113	1080
$\text{SeO}_3^{2-}$ -KMI	3426	2946	1606	1422	1326	1113	1080
$\text{Se}^0$ -KMI	3426	2945	<b>1601</b>	<b>1419</b>	1327	1113	1080

Spectra characteristic of the asymmetric ( $-\text{COO}^-$ ) hydroxyl group in the  $[\text{Se}^0_n(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})^-_m]$  sample changed from  $1606\text{ cm}^{-1}$  to  $1601\text{ cm}^{-1}$ , and spectra characteristic of the symmetric hydroxyl ( $-\text{COO}^-$ ) group changed

from 1422  $\text{cm}^{-1}$  to 1419  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 6, curve 3). These changes can be explained by the attraction of the negatively polarized  $-\text{COO}^-$  group towards the positively polarized SeNP as the bond length increases and the wave number decreases with increasing bond length. In the spectra typical of simple ether (C-O-C), carbonyl (C = O) and hydroxyl (-OH) groups, the wave number was  $1326 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1113 \text{ cm}^{-1}$  and  $1080 \text{ cm}^{-1}$ , respectively, and no differences were observed between these functional groups.

In conclusion, a polymer-metallocomposite containing  $[\text{Se}_n^0(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})_m^-]$  was synthesized by chemical reduction method from  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  salt in the presence of  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  in purified Na-CMC solutions under laboratory conditions.

New dipole-dipole bonds formed between asymmetric and symmetric hydroxyl groups and SeNZ in the synthesized stable polymer-metallocomposite were detected in the 1601-1419  $\text{cm}^{-1}$  range of FTIR spectra.

*This work was funded by the Ministry of Innovative Development of the Republic of Uzbekistan. Uzbekistan-Belarus № MRB-2021-538 was implemented within the framework of the international research project "Production of anti-tumor drugs, chemical-pharmaceutical, medical-biological properties on the basis of polymer-stabilized selenium nanoparticles" (2022-2023).*

## References

- [1] S. Quader, K. Kataoka Nanomaterial-Enabled Cancer Therapy / Mol Ther. / 2017 25(7). P.1501-1513
- [2] E.R. Evans, P. Bugga, V. Asthana, R. Drezek Metallic nanoparticles for cancer immunotherapy / Mater. Today / 2018 21(6). P.673-685
- [3] S.J. Fairweather-Tait, Y. Bao, M.R. Broadley, R. Collings, D. Ford, J.E. Hesketh, R. Hurst Selenium in human health and disease / Antioxid Redox Signal / 2011 14(7). P.1337-1383
- [4] M. Navarro-Alarcon, C. Cabrera-Vique Selenium in food and the human body: a review // Sci Total Environ. 2008 400(1-3). P.115-141
- [5] B. Neha, P. Priyanka, K.K. Pawan Selenium nanoparticles: a review on synthesis and biomedical applications / Mater. Adv. / 2022 3. P.1415-1431
- [6] S.Y. Zhang, J. Zhang, H.Y. Wang, H.Y. Chen Synthesis of selenium nanoparticles in the presence of polysaccharides / Mater Lett. / 2004 58(21). P.2590-2594
- [7] W. Zhang, J. Zhang, D. Ding, L. Zhang, L.A. Muehlmann, S.E. Deng, X. Wang, W. Li, W. Zhang Synthesis and antioxidant properties of Lycium barbarum polysaccharides capped selenium nanoparticles using tea extract / Artif Cells Nanomed Biotechnol / 2018 46(7). P. 1463-1470
- [8] S.A. Wadhvani, M. Gorain, P. Banerjee, U.U. Shedbalkar, R. Singh, G. Kundu, B.A. Chopade Green synthesis of selenium nanoparticles using Acinetobacter sp. SW30: optimization, characterization and its anticancer activity in breast cancer cells / Int J Nanomedicine / 2017 12. P.6841-6855

[9] C.Dwivedi, C.P.Shah, K.Singh, M.Kumar, P.N.Bajaj Anorganic acid-induced synthesis and characterization of selenium nanoparticles / J. Nanotechnol / 2011. P.1–6

[10] G.A. Kojouri, S.Jahanabadi, M.Shakibaie, A.M. Ahadi, A.R. Shahverdi Effect of selenium supplementation with sodium selenite and selenium nanoparticles on iron homeostasis and transferrin gene expression in sheep: a preliminary study / Research in Veterinary Science / 2012 93(1). P.275-278

**Е.В. Удоратина, Ф.В. Легкий**

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН*

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КАК СТАБИЛИЗАТОРА ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ В ВОДЕ**

Annotation (English): In this work, emulsions of oil in water stabilized with nanocellulose were studied, as well as the formation of stable emulsions depending on its concentration; the degree of biodegradation of the resulting emulsions by the natural community of microorganisms.

В настоящее время в связи с развитием добычи нефти на шельфовых месторождениях возрастает актуальность устранения и утилизации нефтепродуктов на водных объектах [1]. Нефть покрывает поверхность акватории плёнкой и существенно ограничивает поступление кислорода в воду, что приводит к массовой гибели организмов и разрушению биоценозов. Поэтому для ликвидации последствий аварий проводят комплекс мероприятий, направленных на удаление нефти с поверхности воды. В настоящее время всё чаще используют физико-химические методы (диспергирование, сорбция) и биологические методы (биоремедиация), т.к. утилизация нефти при этом происходит практически полностью и за непродолжительное время [2]. Подходящим решением проблемы в данном ключе является стабилизация нефтяных эмульсий для утилизации нефтепродуктов с помощью нанокристаллической целлюлозы (НКЦ).

В данной работе были исследованы условия стабилизации эмульсии нефти в воде прямого типа при различных уровнях солёности среды и содержания НКЦ, а также было проведено сравнение степени биодеструкции данных эмульсий и сырой нефти с помощью специализированных штаммов микроорганизмов. Микроскопическое исследование показало, что НКЦ эффективно стабилизирует эмульсию нефти в воде на протяжении 30 дней. Солёность среды при этом не оказывала существенную роль (рис.1).

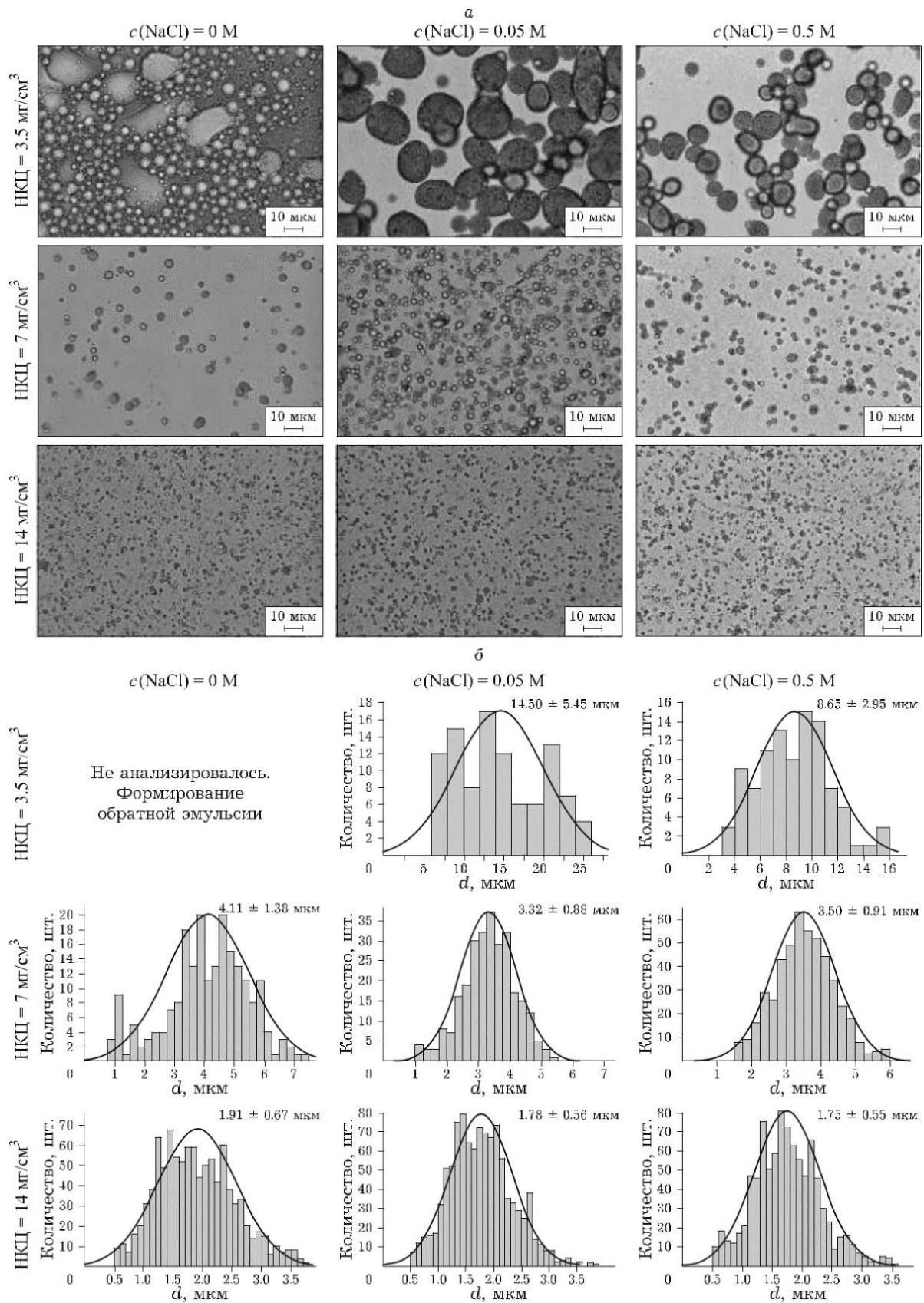


Рис. 1. Изменение размера капель эмульсии в системе «сырая нефть/вода» по данным оптической микроскопии в зависимости от содержания НКЦ и молярной концентрации фонового электролита

Методом газовой хроматографии было показано, что по отношению к сырой нефти при биологической деструкции эмульсий нефти резко снижается содержание линейных алканов от C12 до C34 включительно за одинаковый промежуток времени (рис. 2).

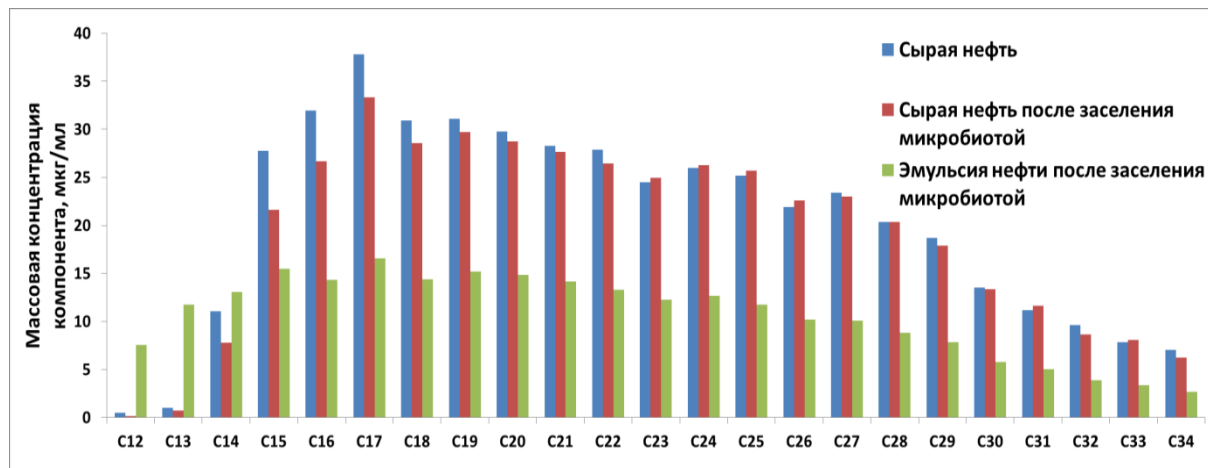


Рис. 2. Сравнение содержания н-алканов после заселения природным сообществом микроорганизмов в эмульсию нефти и в сырую нефть (контрольный образец – сырая нефть без заселения микробиотой)

Сравнение результатов эксперимента с литературными данными [3, 4] показало, что заселение природных микроорганизмов из пресной стоячей воды на нефтезагрязнение, трансформированное в эмульсию, способствует активизации биодеструкции не хуже, чем со специализированными штаммами нефтедеструкторов.

Данные результаты позволяют заключить, что НКЦ может быть использована в природоохранных технологиях утилизации нефтеразливов.

*Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-23-00271 (<https://rscf.ru/project/22-23-00271/>).*

### Список литературы

- [1] Jernelöv A. The threats from oil spills: now, then, and in the future //Ambio. – 2010. – Vol. 39. – №. 5. –P. 353-366.
- [2] Gutierrez T. et al. Enrichment of Fusobacteria in sea surface oil slicks from the deep-water horizon oil spill //Microorganisms. – 2016. – Vol. 4. – №. 3. – P. 24.
- [3] Dashti N. et al. Plant-based oil-sorbents harbor native microbial communities effective in spilled oil-bioremediation under nitrogen starvation and heavy metal-stresses //Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2019. – Vol. 181. – P. 78-88.
- [4] Tian W. et al. Effect of natural and synthetic surfactants on crude oil biodegradation by indigenous strains //Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2016. – Vol. 129. – P. 171-179.

**В.И. Фадеева, Д.С. Рябухин**

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет  
им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия,  
[veronika2001@list.ru](mailto:veronika2001@list.ru)*

## **СИНТЕЗ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА С БЕНЗОЛОМ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

In this paper, the reactions of the formation of 5-hydroxymethylfurfural derivatives, which can be used in the future to obtain polymers, solvents and fuels, are investigated. The main ways of generation and subsequent condensation of 5-hydroxymethylfurfural, which is an intermediate in electrophilic reactions involving food sugars, are shown. The oligomerization products of 5-hydroxymethylfurfural in an acidic medium were isolated and identified.

Значительная часть углеводной биомассы представлена труднорастворимым биополимером – целлюлозой, использование которой в современных химических процессах и двигателях для получения энергии ограничено. В связи с этим возникает острая необходимость переработки биомассы в вещества с меньшим содержанием кислорода, удобные для транспортировки на значительные расстояния, пригодные для использования в химической промышленности, энергетике и транспорте [1].

5 – Гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) является перспективным материалом для химической промышленности. Он образуется путем конверсии растительной биомассы, состоящей из смеси сахаридов. Выход 5-ГМФ сильно зависит от используемого сахара, наилучшие результаты были показаны с фруктозой [2].

Ранее, нашей группой разработан метод суперэлектрофильной активации 5-ГМФ в реакциях с суперкислотами Бренстеда и сильными кислотами Льюиса в присутствии аренов [3]. Использование концентрированной серной кислоты в подобных превращениях приводило к снижению выхода целевого продукта до 19 %. Дальнейшая оптимизация условий реакции позволила получить новые продукты и промежуточные соединения данного процесса.

В результате протонирования реакционных центров молекул 5-ГМФ (рис. 1) происходит образование дикатионов **A**, которые в результате реакции Фриделя-Крафтса с бензолом приводят к соединениям **1** [3]. Так находящиеся в реакционном растворе стабильные интермедиаты **A** охотнее вступают в реакцию с веществами **1**, чем с исходным бензолом, как наиболее донорным ареном, с образованием трудно разделяемой смеси.



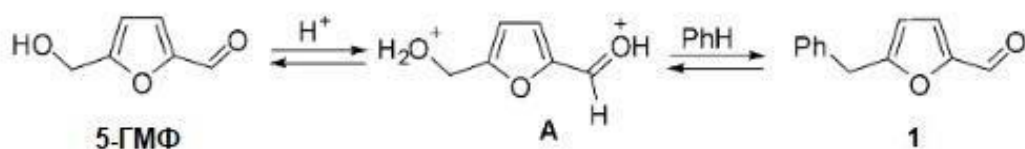


Рис. 1. Протонирование реакционных центров молекулы 5-ГМФ

В реакциях взаимодействия бензола и серной кислоты с сахарами и непосредственно с 5-ГМФ (рис. 2) происходит образование продуктов **1**, **2** и **3**. Причём при различных условиях (см. таблицу) практически всегда образуется смесь соединений **2** и **3**.

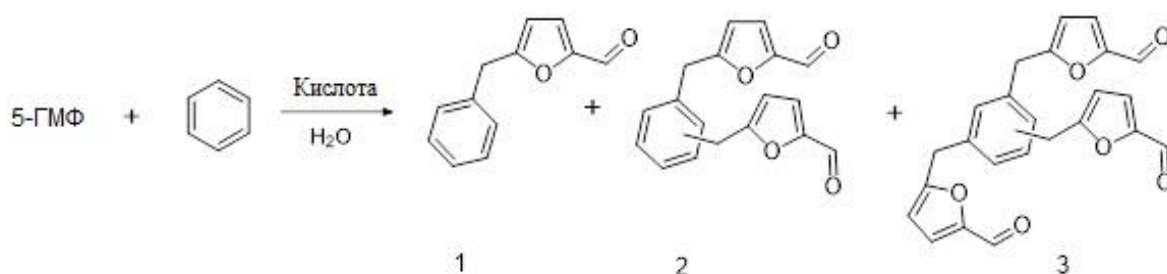


Рис. 2. Реакция образования производных 5-ГМФ

#### Реакционные данные

№	Условия реакции			Выход, %		
	Кислота	T, °C	t, мин	1	2	3
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 ml)	60	10	8	11	13
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 ml)	60	60	32	36	-
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 ml)	60	240	олигомеры		
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 ml)	80	20	90	-	-
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 ml)	140	10	23	20	57

Для понимания процесса происходящей реакции, нами проведено взаимодействие 5-ГМФ с бензолом в серной кислоте при температуре 60 °C в течении 1 часа с отбором алиquot реакционной смеси каждые 10 мин. Данные, представленные на рис. 3, показывают, что исходный 5-ГМФ практически полностью реагирует в течении первых 10 минут. За довольно короткий промежуток времени образуется соединение **2**, содержание в смеси которого значительно не меняется в течении опыта.

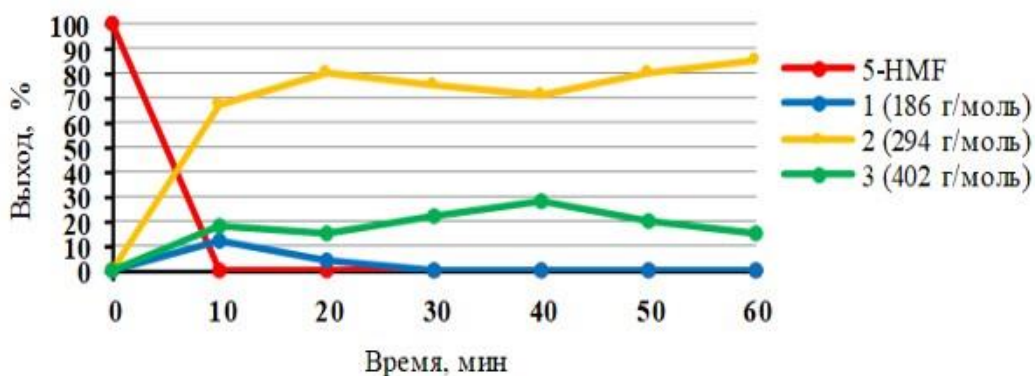


Рис. 3. Кинетика реакции 5-ГМФ с бензолом в серной кислоте за 1 ч

Также интересно, что при большей продолжительности реакции, но при меньшей температуре преимущественно образуются олигомерные соединения, а при меньшей продолжительности, но большей температуре мы получаем продукты **1**, **2** и **3**. Причем продукта **3** на выходе образуется больше, что может быть связано с повышением температуры и дальнейшим структурированием олигомеров за счёт реакций по функциональным группам.

Таким образом, нами показана возможность синтеза новых потенциально значимых полиальдегидных веществ, вызывающих интерес при разработке новых полимерных продуктов.

#### Список литературы

1. Esposito D., Antonietti M. Redefining biorefinery: the search for unconventional building blocks for materials. *Chemical Society Reviews*, 2015, Vol. 44. P, 5821–5835.
2. Van Putten R.-J., Soetedjo J.N.M., Pidko E.A., van der Waal J.C., Hensen E.J.M., de Jong E., Heeres H.J. Dehydration of Different Ketoses and Aldoses to 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*, 2013, Vol. 6. P, 1682–1687.
3. Ryabukhin D.S., Zakusilo D.N., Kompanets M.O., et al. Superelectrophilic activation of 5-hydroxymethylfurfural and 2,5-diformylfuran: organic synthesis based on biomass-derived products. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2016, 12, 2125–2135.

**А.В. Фалёва, А.А. Онучина, Д.И. Фалёв, Н.В. Ульяновский,  
Д.С. Косяков**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»,  
г. Архангельск*

## **ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *RUBUS CHAMAEMORUS L.***

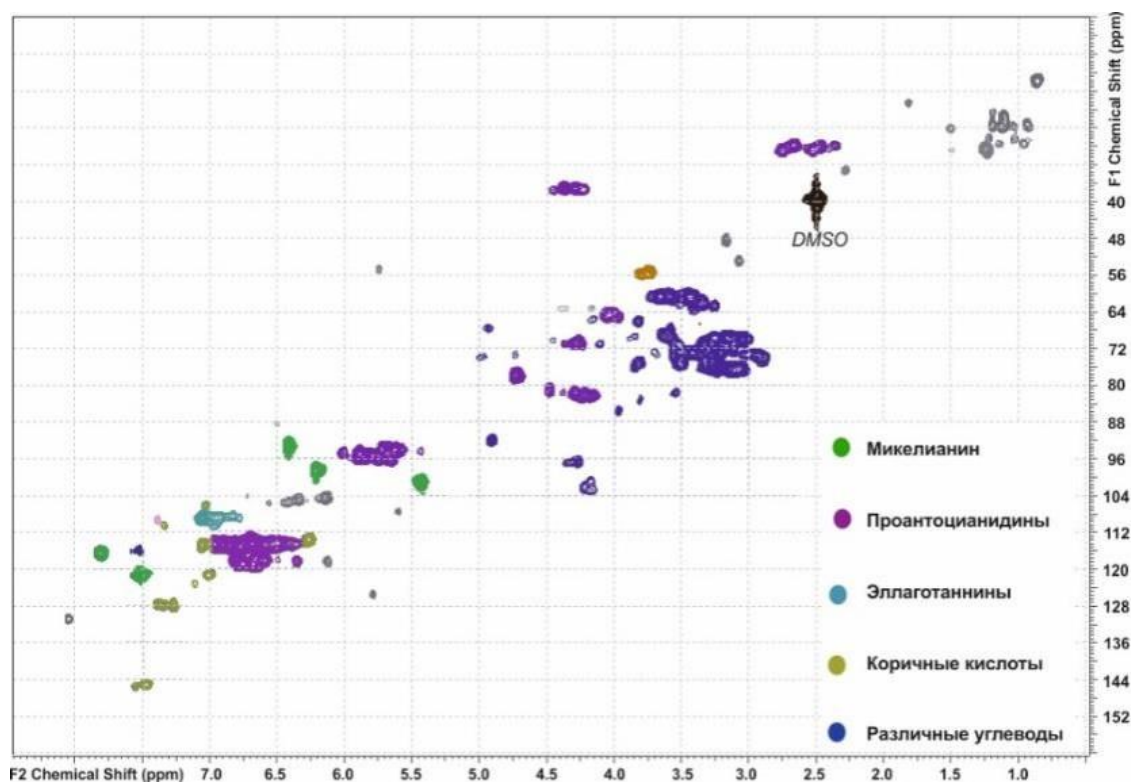
The presented results are part of a detailed study of the bioactive compounds occurring in the aerial parts of *Rubus chamaemorus L.* using a comprehensive untargeted metabolomics approach with 2D NMR and HPLC-HRMS methods. Analysis of water-methanol fraction of extract allowed us identifying about 40 bioactive substances belonging to the classes of (poly)phenolic compounds. These results are one of the most complete characteristics of the component composition of extractive substances of cloudberry aerial parts.

**Введение.** *Rubus chamaemorus L.*, известная как Морошка обыкновенная, представляет собой многолетнее травянистое растение. Важность исследования его компонентного состава объясняется широким спектром фармакологической активности. Известно, что плоды и листья *R. chamaemorus* нашли широкое применение в народной медицине, в частности, как противогинготное, мочегонное, противовоспалительное, кровоостанавливающее и ранозаживляющее средство [1]. В отличие от ягод, состав вторичных метаболитов листьев и веток морошки практически не изучался. Фактически, в данном направлении проведено только одно исследование [2], в ходе которого с помощью современных аналитических методов были выделены и изучены 5 компонентов в составе полифенолов листьев морошки. Однако это лишь малая часть и полный перечень полифенольных веществ листьев морошки еще не установлен. Таким образом данное исследование заключается в детальной характеристике химического состава богатых полифенолами фракции экстрактивных веществ веток и листьев морошки.

**Методическая часть.** Для достижения поставленных целей проведено исследование, основанное на использовании уже зарекомендовавшего себя подхода на сочетании 2D спектроскопии ЯМР и высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения [3]. Образец измельченных веток и листьев морошки трижды подвергали ультразвуковой обработке в течение 20 мин при комнатной температуре с использованием смеси растворителей метанол:дихлорметан (1:1, v/v). Полученный экстракт фракционировали на сорбенте C18 применяя растворители

понижающей полярности: Фракцию F2 (H<sub>2</sub>O/MeOH (1:1, v/v)) использовали для последующего анализа.

**Основные результаты.** Комбинации спектров ЯМР (HSQC+HMBC) и масс-спектрометрии высокого разрешения позволила провести детальный анализ изучаемого экстракта. В частности, представленный на рисунке 2D HSQC ЯМР спектр водно-спиртовой фракции экстракта надземной части морозники показывает характерные наборы кросс-пиков нескольких основных групп вторичных метаболитов. Установлено, что большинство флавоноидов представлены различными производными кверцетина, среди которых основным является миквелианин, а также катехин, мирицитрин и кемпферол 3-глюкуронид. Не малую часть исследуемого экстракта составляют гексозиды коричневых кислот: синаповой, феруловой и кофейной. Причем наибольшая доля приходится на различные производные именно кофейной кислоты. В составе экстракта также идентифицирован ряд представителей проантоцианидинов, а именно димеры В-типа, а также тримеры. Кроме того, необходимо отметить присутствие эллаговой кислоты и ее гликозилированное производное – 4-О-α-L-арабинофуранозилэллаговая кислота, а также 3,4,5-три-О-Галлоиллишикимовую кислоту. Из числа представителей эллаготаннинов идентифицирован Сангвин Н-6.



2D HSQC спектр полифенольной фракции экстракта листьев *Rubus chamaemorus L.*

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRU-2021-0009).*

### Список литературы

1. Rocabado, G.O., Bedoya, L.M., Abad, M.J., Bermejo, P. Rubus – A review of its phytochemical and pharmacological profile. *Natural Product Communications* 2008, 3 (3), pp. 423–436.
2. Whaley, A.K., Ponkratova, A.O., Orlova, A.A., ed al. Phytochemical Analysis of Polyphenol Secondary Metabolites in Cloudberry (*Rubus Chamaemorus* L.) Leaves. *Pharmaceutical Chemistry Journal* 2021, 55 (3), pp. 253–258.
3. Ul'yanovskii, N.V.; Onuchina, A.A.; Faleva, A.V.; Gorbova, N.S.; Kosyakov, D.S. Comprehensive Characterization of Chemical Composition and Antioxidant Activity of Lignan-Rich Coniferous Knotwood Extractives. *Antioxidants* 2022, 11, 2338.

**С.С. Хвиюзов<sup>1</sup>, М.А. Гусакова<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, М.В. Сурсо<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, khviuzov.s@yandex.ru*

### **ИЗМЕНЕНИЕ СТРОЕНИЯ И КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ ХВОЙНЫХ В НАЧАЛЬНЫЙ ПЕРИОД ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА**

Samples of scots pine (*Pinus sylvestris*) were chosen as the object of research. Cross sections aged 1, 2 and 3 years were examined by IR-Fourier spectroscopy and microscopy. Significant changes in the structure of the cell wall in the initial periods of its formation were shown. The formation of late wood occurs during the first years of the life cycle. Continuous lignification processes occur in the formed annual rings. This allows us to consider the cell wall as a dynamic self-regulating system.

Изменение интенсивностей процессов биосинтеза основных компонентов в процессе формирования растительной ткани обуславливает неоднородность химического состава древесины, что наряду с особенностями микростроения, в конечном итоге, приводит к анизотропии механических свойств древесины [1]. В связи с этим, целью данной работы является изучение характерных различий, возникающих на начальных этапах формиро-

вания растительной ткани высших хвойных растений с использованием методов ИК-Фурье спектроскопии и микроскопии. В качестве объекта исследования были выбраны разновозрастные приросты побега сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* как одной из основных лесообразующих хвойных пород на европейском севере России.

ИК-спектры образцов, предварительно высушенных лиофильно, записаны на ИК-Фурье спектрофотометре IR Prestige 21 («Shimadzu», Япония) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения MIRacle с призмой ZnSe («Pike», США) относительно воздуха в диапазоне 4000-600 см<sup>-1</sup>, разрешение 4 см<sup>-1</sup>, число сканирований 128, функция апподизации SqrTriangle. На рис. 1 представлены ИК-спектры разновозрастных поперечных срезов побега сосны.

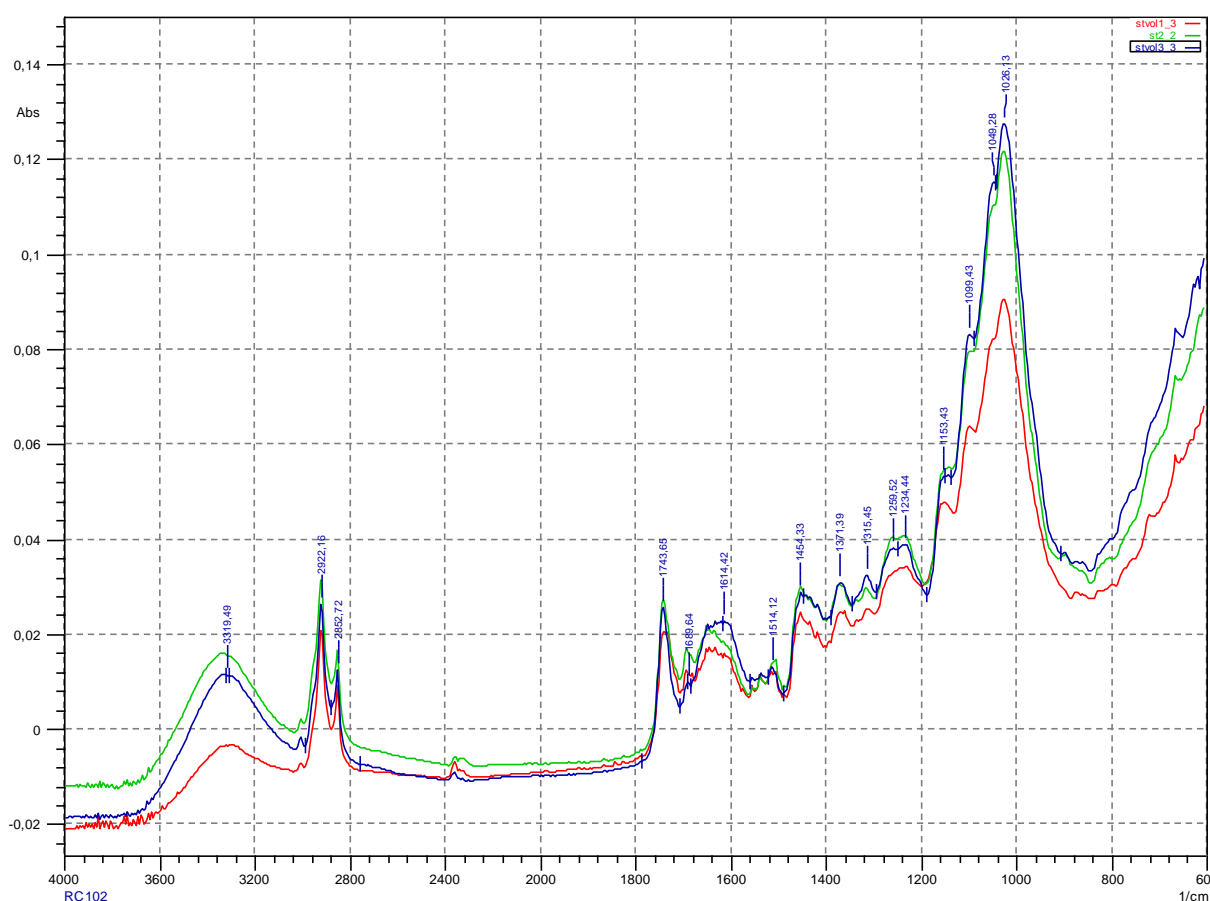


Рис. 1. ИК-спектры разновозрастных срезов побега сосны

Все ИК-спектры характеризуются одним набором характеристических полос поглощения. Так, полоса поглощения при 3420 см<sup>-1</sup> обусловлена валентными колебаниями О-Н-связей, вовлеченных в Н-связи; 2850 и 2940 см<sup>-1</sup> – валентными колебаниями С-Н-связей, 1710 и 1740 см<sup>-1</sup> – валент-

ными колебаниями С = О связей в ацетильных и карбоксильных группах, в диапазоне 1635-1690 см<sup>-1</sup> – валентными колебаниями С = О связей в хинонных структурах, 1515 см<sup>-1</sup> – скелетными колебаниями ароматического кольца, 1454 и 1417 см<sup>-1</sup> – деформационными колебаниями С-Н связей в метильной, метиленовой группах и в ароматическом кольце, 1260 см<sup>-1</sup> – колебаниями гваяцильного кольца с сопряженными СО-группами, 1160, 110, 1060 и 1030 см<sup>-1</sup> – валентными колебаниями С-О простых эфирных связей, 870 см<sup>-1</sup> – внеплоскостными деформационными колебаниями С-Н связи в ароматическом кольце. Полоса поглощения лигнина при 1515 см<sup>-1</sup> отчетливо проявляется на всех ИК-спектрах, при этом другие характеристические полосы ароматических колец при 1420, 1260, 870 см<sup>-1</sup> для среза текущего года имеют меньшую интенсивность, чем для образцов 2 и 3 года. Это свидетельствует о меньшем содержании лигнина в формирующемся годичном кольце. Для количественной оценки различий компонентного состава разновозрастных образцов были рассчитаны величины относительных оптических плотностей лигнинной и углеводной компонент с использованием внутреннего стандарта 2920 см<sup>-1</sup> [2].

$$K_v = \frac{A_v}{A_{st}}$$

где  $A_v$ ,  $A_{st}$  – оптическая плотность характеристической полосы поглощения и стандарта.

Величины  $K_{1515}$  составили 0,17, 0,22 и 0,25,  $K_{1030}$  – 2,81, 2,61 и 2,16 для образцов первого, второго и третьего года соответственно. Таким образом, методом ИК-спектроскопии показано, что растительная ткань формирующегося годичного кольца характеризуется относительно меньшим содержанием лигнинной и повышенным количеством углеводной составляющей. Кроме того, выраженное увеличение содержания параметра  $K_{1515}$  свидетельствует о непрерывном процессе лигнификации в сформированных годичных кольцах и изменении соотношения основных компонентов в начальный период жизненного цикла высших растений.

Изменение компонентного состава обуславливает различия в строении растительной ткани. Обработка разновозрастных срезов и их фотографирование выполнены на лабораторном микроскопе AxioScore A1 в комплекте с цифровой фотокамерой Canon G10, редактирование изображений произведено при помощи программы AxioVision LE Release 4.8.1. Снимки исследуемых объектов представлены на рис. 2.



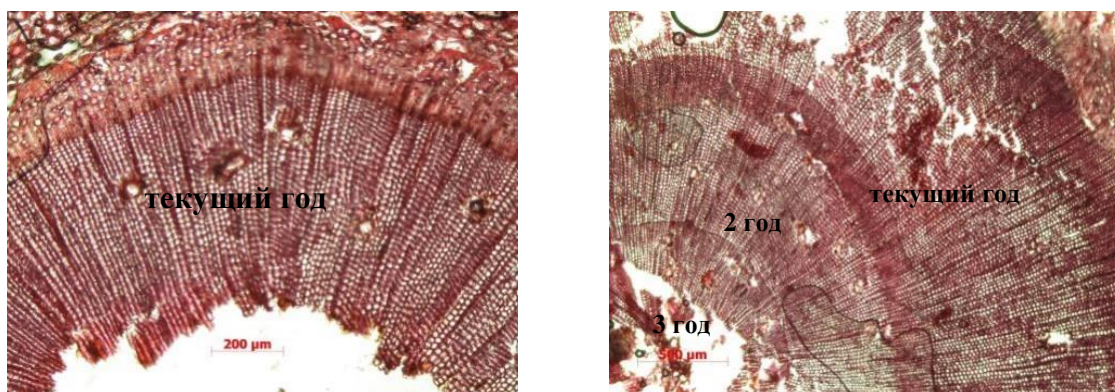


Рис. 2. Микрофотографии поперечных срезов побегов сосны 1 и 3 года

Полученные данные показывают значительные изменения в строении клеточной стенки на начальных этапах формирования растительной ткани. Так, на поперечном срезе текущего года не наблюдается границы между ранней и поздней древесиной. Кроме того различия в толщине этих клеток также не выражены. Наибольшая дифференциация клеток ранней и поздней – более лигнифицированной древесины отмечена для 3-го годового кольца. В результате, на начальных этапах развития формирование поздней древесины происходит в течение первых трех лет жизненного цикла. Это свидетельствует о непрерывной лигнификации клеточной стенки, в том числе по истечению формирования годового кольца. Данные различия обусловлены непрерывным транспортом веществ, происходящих в растениях в течение всего жизненного цикла. В хвойных породах проводящая ткань образована клетками трахеид, которые обеспечивают восходящее движение воды из корневой части древесины в хвою. Кроме того, за счет наличия паренхимных клеток обеспечивается транспорт воды и растворенных в ней низкомолекулярных соединений, в поперечном направлении к центру дерева, а также поступление вторичных метаболитов из хвои – ассимиляционного органа [3].

Известно, что фенольные соединения, в том числе их высокомолекулярная фракция – лигнин, обладают наибольшей реакционной способностью среди компонентов клеточной стенки [4]. Ранее нами были установлены различия в содержании лигнина в процессе жизненного цикла, изменения его реакционной способности при переходе от ядровой к заболонной древесине [5,6]. Таким образом, изменение соотношения лигнинной и углеводной компонент, строения растительной ткани, реакционной способности лигнина позволяют рассматривать клеточную стенку как динамическую саморегулируемую систему. При этом на начальных этапах развития растений изменения оказываются наиболее выраженными [6].



*Исследования проведены в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН 2022-2024 гг. № 122011700252-1 с использованием оборудования ЦКП НО КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА УрО РАН).*

### Список литературы

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 492 с.
2. Хвиюзов С.С., Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Зубов И.Н. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК-спектроскопии // Фундаментальные исследования. 2015. № 9. ч.1. С. 87-90.
3. Хелдт Г.В. Биохимия растений. М.:БИНОМ, 2014, 471 с.
4. Bogolitsyn K.G., Khviyuzov S.S. Features of redox properties of phenolic structures of coniferous and deciduous lignins in the solid and liquid phase // Polymer Bulletin. 2023. Vol. 80. Is. 1. P.1001-1015.
5. Khviyuzov S., Gusakova M., Bogolitsyn K., Volkov A. Differences in the physico-chemical properties of lignins in the heartwood and sapwood of *Pinus sylvestris* // Journal of Wood Chemistry and Technology. 2021. Vol. 41. Is. 4. P. 177-184.
6. Гусакова М.А., Боголицын К.Г., Красикова А.А., Селиванова Н.В., Хвиюзов С.С. Характеристика редокс-состояния лигноуглеводной матрицы древесины на начальных этапах развития на примере сосны обыкновенной // Химия растительного сырья. №1. 2022. С. 213-223.

**Хоанг Мин Кхоа, Я.В. Казаков, Е.О. Окулова, С.А. Покрышкин**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова  
г. Архангельск, hoangminhkhoe.vfu@gmail.com*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ БАМБУКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

The results of determining the composition of the extract obtained with the content of extractive substances in bamboo *Bambusa Blumeana* by gas chromatography with mass spectrometric separation on a gas chromatography-mass spectrometer GC-MS QP2010Ultra (Shimadzu) are presented.

В рамках расширения сотрудничества Российской Федерации со странами Тихоокеанско-Азиатского региона, все большую актуальность приобретают вопросы расширения сырьевой базы ЦБП за счет использования экономически выгодных источников растительного сырья, произрастающих в

странах Дальнего востока, и в Республике Вьетнам, в частности. Бамбук достаточно широко используется в качестве волокнистого сырья при производстве бумаги, особенно в субтропических и тропических районах, что связано с богатыми запасами бамбука при одновременном отсутствии промышленных запасов древесины.

Известно, что бамбук является самым быстрорастущим растением на земле и представляет собой высокоствольный древовидный злак, высота некоторых видов всего за четыре месяца может достигать 40 м в высоту и 30 см в диаметре, и имеет толщину стенки стебля более 10-15 мм. Благодаря плотной структуре, бамбук при плотности от 0,5 до 0,9 г/см<sup>3</sup>, обладает отличными механическими свойствами, высокой прочностью на растяжение, сжатие и изгиб, которые соответствуют свойствам древесины [1]. Поэтому стебли используют для строительства. Одним из главных преимуществ изделий из бамбука является то, что они не деформируются от влаги. В том числе и по этой причине, из него плетут корзины, используют в производстве мебели, кухонной утвари, палочек для еды, игрушек, головных уборов и т.д.

По сравнению с Российской Федерацией, в Республике Вьетнам бамбук произрастает в принципиально других географических и климатических условиях. Структура тропической древесины отличается от структуры деревьев из умеренных широт, прежде всего тем, что деревья растут в постоянном климате, что приводит к проявлению свойств, отличающихся от свойств древесины северных пород.

Благодаря своим структурно-морфологическим свойствам, бамбук является более лучшим сырьем для производства целлюлозы и бумаги по сравнению с другими недревесными волокнами, такими как рисовая/пшеничная солома, тростник и багасса.

Всего в мире известно около 1250 видов бамбука в 75 родах, он имеет широкий диапазон обитания, но большинство видов требуют теплого климата и растут в тропических, субтропических и умеренных регионах [2].

Основными химическими компонентами бамбука являются целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин, на которые приходится более 90 % общей массы, а второстепенные составляющие – растворимые полисахариды, воски, смолы, дубильные вещества, белки и зола. В целом, бамбук содержит 40-50 % целлюлозы, в то время как в хвойных и лиственных породах ее содержание составляет 40-52 % и 38-56 % соответственно. Содержание экстрактивных веществ в бамбуке составляет от 8 до 10 %, состав которых сильно варьируется в зависимости от региона произрастания. Поэтому древесина бамбука обладает травянистым запахом, абсолютно не похожим на запах лиственной либо хвойной древесины.

Для изучения нами был взят бамбук *Bambusa Blumeana*, местом произрастания которого является Республика Вьетнам. Исследованы образцы стебля, диаметром 13-15 см, что соответствует высоте растения 25-30 м. Бамбук был доставлен в виде брусков длиной 20-23 см, шириной 1,5...3,0 см и толщиной 1,0-2,5 см, которые после окорки были распилены на бруски длиной 2,5 см. Опилки, полученные от поперечной распиловки древесины, были просушены и отсортированы на сите с перфорацией 0,25 мм, после чего использованы для изучения химического состава.

Результаты определения компонентного состава бамбука в сравнении с литературными данными по хвойным и лиственным породам древесины, представлено в таблице. Как следует из полученных данных, бамбук имеет более низкое содержание целлюлозы (45,3 %), чем в хвойных (52 %) и лиственных (50 %) породах. По содержанию лигнина бамбук (26,8 %) ближе к данным по хвойной древесине (28 %), а содержание пентозанов у бамбука (16,4 %) находится на промежуточном, между березой и сосной, уровне. Также бамбук имеет повышенное содержание водорастворимых веществ и повышенную зольность [4].

Химический состав *Bambusa blumeana* в сравнении с северными породами

Показатель	Значение, % от абсолютно сухой древесины		
	Бамбук	Береза [3]	Сосна [3]
Содержание целлюлозы	45,3	50,0	52,0
Содержание лигнина	26,8	19,5	28,0
Содержание веществ, растворимых в горячей воде	8,6	1,8	1,1
Содержание веществ, экстрагируемых органическими растворителями	1,01	2,70 – 3,70	4,0 – 6,0
Содержание пентозанов, %	16,2	25,0	8,0
Зольность	1,35	0,35	0,28

Экстракт, полученный при определении содержания экстрактивных веществ в бамбуке (экстрагент – хлористый метилен), был проанализирован методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим разделением, на газовом хроматомасс-спектрометре GC-MS QP2010Ultra (Shimadzu). Пробы после экстракции в жидком состоянии, без концентрирования, анализировались без разбавления на оборудовании ЦКП НО «Арктика» САФУ.

Обнаружено, что состав экстрактивных веществ бамбука, как основные компоненты, входят стерины и жирные кислоты: *cis,cis,cis-7,10,13-Hexadecatrienal*; *Heneicosane*; *Octadecanal*; *n-Hexadecanoic acid*. Масс-спектры и структура некоторых из этих соединений представлены на рис. 1 и 2.

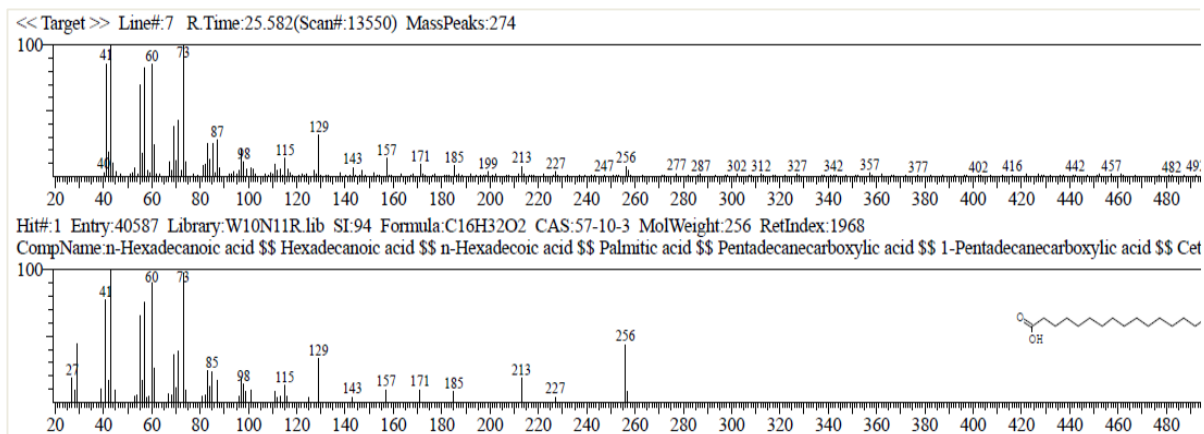


Рис. 1. Масс-спектр соединения Heneicosane

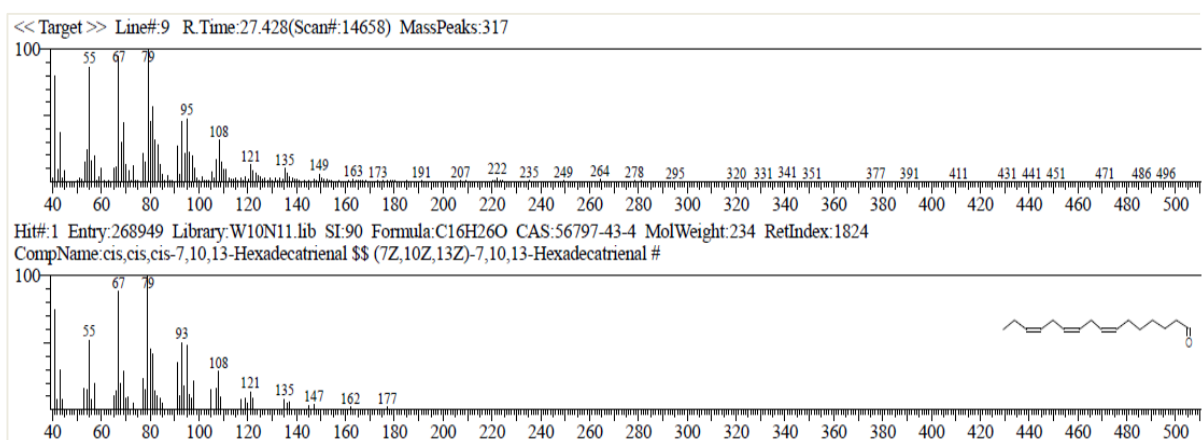


Рис. 2. Масс-спектр cis,cis,cis-7,10,13-Гексадекатриенал

Проведенные исследования показали, что при химической переработке бамбука требуется учитывать особенности его компонентного состава и химического состава экстрактивных веществ, что является важным для получения побочных продуктов, особенно при регенерации варочных щелоков.

### Список литературы

1. Kamthai S., Puthson P. The Physical Properties, Fiber Morphology and Chemical Compositions of Sweet Bamboo (*Dendrocalamus asper* Backer). *Nat. Sci.*, 2005, vol. 39, pp. 581–587.
2. Sharma A.K., Dutt D., Upadhyaya J.S., Roy T.K.. Anatomical, morphological, and chemical characterization of *Bambusa tulda*, *Dendrocalamus hamiltonii*, *Bambusa balcooa*, *Malocana baccifera*, *Bambusa arundinacea*, and *Eucalyptus tereticornis*," *BioRes.* 2011. N6(4), Pp.5062–5073. DOI: 10.15376/biores.6.4.5062-5073
3. 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.

4. Кхоа Х.М., Макаров М.И., Окулова Е.О., Казаков Я.В. Особенности химического состава древесины и целлюлозы из тропических пород // В сб. «Физикохимия растительных полимеров»: матер. VIII междунар. конфер. (01-05 июля 2019 г.) / Архангельск: Сев. (Арктич.) федер. ун-т имени М.В. Ломоносова, 2019. С.226–229.

**С.А. Чернобельская, Е.А. Аникеенко, Н.В. Ульяновский**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»,  
г. Архангельск*

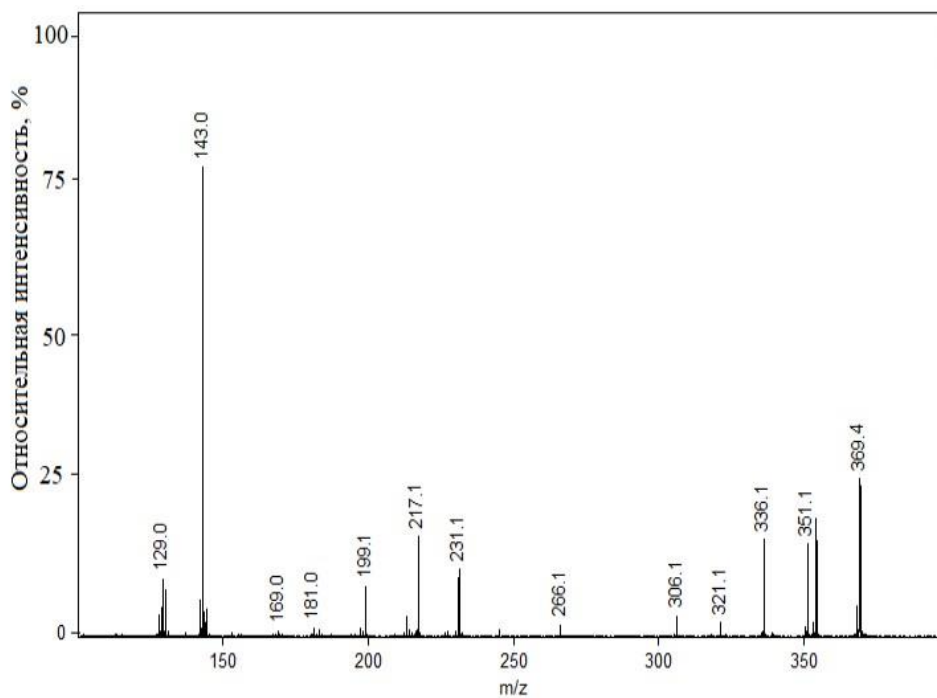
### **ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГНАНОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ГАЛДИ ПРИ КАТИОНИРОВАНИИ ИОНАМИ ЛИТИЯ**

We have proposed the method for rapid analysis of lignans in plant extracts and directly in raw material. The approach is based on the application of GALDI mass spectrometry using carbon nano-coating as a matrix, with lithium as a cationising agent.

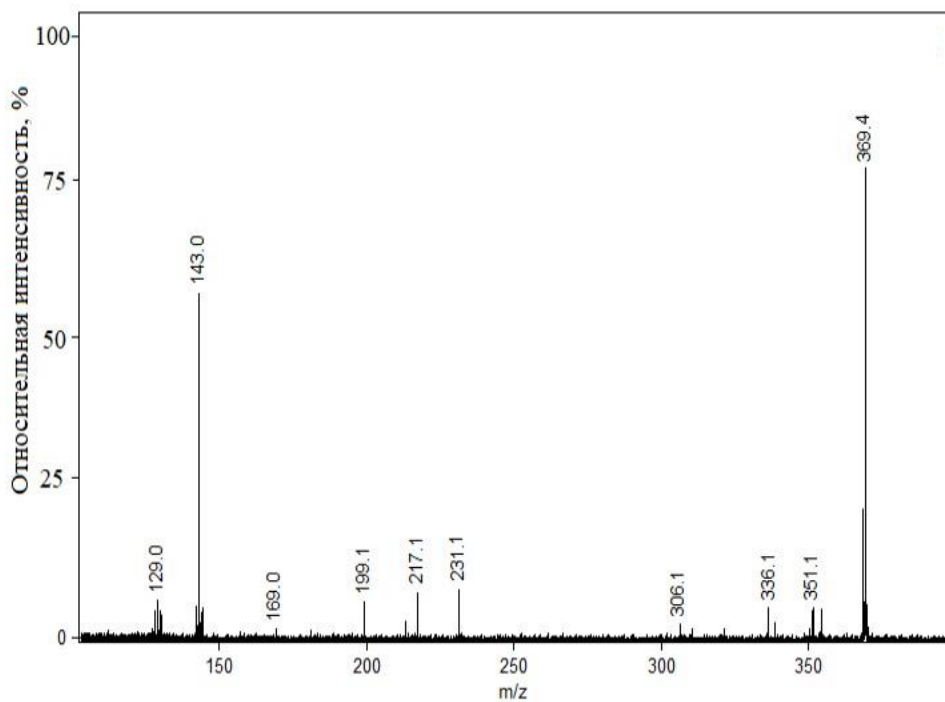
Лигнаны – это вторичные метаболиты растений фенольной природы, обладающие рядом биологических активностей и представляющие интерес для фармацевтической отрасли. Нами предложен способ для идентификации лигнанов в экстрактах растительного сырья. Подход основан на применении масс-спектрометрии ГАЛДИ – вариации метода масс-спектрометрии МАЛДИ с использованием в качестве матрицы углеродного нанопокрывтия – с ионами лития в качестве катионирующего агента.

Была проведена идентификация димерных соединений лигнина при сравнении спектров фрагментации целевых ионов реальных образцов со спектрами фрагментации целевых ионов стандартов. Сигналы ионов  $[M+Li]^+$  присутствуют в масс-спектрах всех исследуемых стандартных соединений и в большинстве случаев обладают наибольшей интенсивностью, в этом случае данные ионы являются целевыми и доступны для последующей фрагментации. Для катионированных молекул модельных соединений изучена активированная соударениями диссоциация при применении масс-анализатора с квадрупольной ионной ловушкой. Характер фрагментации для каждого соединения индивидуален.

Сравнение спектров фрагментации с  $m/z$  369 гексанового экстракта, выделенного из древесины сучков пихты и стандартного модельного лигнина представлено на рисунке.



*a*



*б*

МС2 спектры: *a* – экстрактивных веществ, выделенных из сучков пихты; *б* – секоизола-рицирезинола; ион-предшественник с  $m/z$  369.

Лигнаны, идентифицированные в растительных образцах, представлены в таблице. Данные подтверждаются методом спектроскопии ЯМР.

Лигнаны, идентифицированные в масс-спектрах образцов хвойных пород деревьев

Наименование	Сосна (экстракт)	Ель (экстракт)	Пихта (экстракт)	Лиственница	
				экстракт	стружка
	[M+Li] <sup>+</sup> , Да				
Нортрахелогенин	381	-	-	381	-
5-Гидроксиматаирезинол	-	381	381	381	381
Матаирезинол	-	365	-	-	-
Секоизоларицирезинол	369	369	369	369	369
Пинорезинол	365	-	365	365	365

Разработанный подход позволил проводить идентификацию лигнанов непосредственно с тканей растений, а именно с высушенных опилок сучков лиственницы, на которые наносили углеродное нанопокрывание и катионирующий агент, предварительно закрепив на мишени с помощью токопроводящего скотча.

Углеродное напыление позволяет получать мишени, характеризующиеся высокой гидрофобностью, облегчающей качественное нанесение образцов в органических растворителях. Применение углеродного напыления в качестве матрицы снижает вероятность появления шумов и не препятствует определению соединений с низкими молекулярными массами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRU-2021-0009).*

**Д.Г. Чухчин<sup>1</sup>, И.В. Соболева<sup>1</sup>, Е.В. Новожилов<sup>1</sup>, И.В. Тышкунова<sup>2</sup>,  
А.В. Малков<sup>1</sup>, К.С. Вашукова<sup>1</sup>, Л.В. Майер<sup>3</sup>, А.В. Фалева<sup>1</sup>, С.Л. Шестаков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

<sup>3</sup>Северный государственный медицинский университет

### **НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАЛИБРОВКИ ПО ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ**

A new method was proposed which allowed more accurate crystallinity results for lignocellulose comparing to conventional calculation models. The method is based on the

estimation of the changing rate of the XRD intensity  $I = f(2\theta)$  over the entire range of scattering angles. Pure crystalline and amorphous cellulose were used as calibration samples.  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR was successfully applied to three types of plant biomass model mixtures, such as a mixture of birch xylem with microcrystalline cellulose, a mixture of birch xylem with alkaline sulfate lignin, and a mixture of alkaline sulfate lignin with microcrystalline cellulose. The obtained crystallinity depended linearly on the content of microcrystalline cellulose in the sample. The proposed equation can be used to calculate the crystallinity degree of any lignocellulose materials

**Введение.** Макромолекулы целлюлозы состоят из звеньев D-глюкозы, соединенных 1,4- $\beta$ -гликозидными связями в линейные неразветвленные цепи, которые образуют кристаллические и аморфные области [1], [2]. Очень важно определить фактическое значение степени кристалличности, чтобы установить реальную структуру целлюлозы, рассчитать термодинамические и физико-химические свойства, а также изучить взаимосвязь между структурой целлюлозы и свойствами [3].

Рентгеновская дифрактометрия XRD – это аналитический метод, предоставляющий информацию о структуре веществ на атомном уровне. Существует несколько способов расчета степени кристалличности веществ по данным рентгеновской дифрактометрии (метод Сегала, метод Руланда-Вонка, метод Германа-Вайдингера, метод Джейма и Кнолле). Однако эти методы имеют существенные недостатки.

Целью данной работы является разработка нового метода расчета степени кристалличности лигноцеллюлозных материалов на основе данных рентгеновской дифрактометрии и калибровка результатов с помощью ЯМР-спектроскопии.

**Материалы и методы.** В качестве объектов для исследования были выбраны смеси березовой ксилемы и микрокристаллической целлюлозы (далее именуемой "МСС") из хлопка Avicel PH-101 (далее именуемой "СМСС"), смеси ксилемы и лигнина хвойных пород (препарат щелочного сульфатного лигнина, полученный в лаборатории САФУ), смеси лигнина хвойных пород и микрокристаллической целлюлозы, а также образцы бактериальной целлюлозы. Смеси готовили в соотношении от нуля до 100 % с шагом 20 % (по шесть образцов в каждой системе) для образцов ксилемы и СМСС, сульфатного лигнина и СМСС, ксилемы и сульфатного лигнина.

Микрокристаллическую целлюлозу из бактериальной целлюлозы ("ВМСС") получили путем гидролиза БЦ в 2,5н HCl в течение 8 ч с обратным холодильником, промывания до нейтрального pH и высушивания. Аморфная целлюлоза была получена из бактериальной целлюлозы методом Баттисты и Смита (1962). Дифрактограммы записывали на дифрактометре



XRD-7000S. Степень кристалличности образцов рассчитывали по алгоритму [4]. Твердотельные спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS были записаны на импульсном приборе AVANCE III.

**Результаты и обсуждение.** Степени кристалличности были рассчитаны с использованием метода [4] для всех смесей, которые были представлены в виде графиков линейной зависимости степени кристалличности от массовой доли кристаллического вещества в смеси (рис. 1). Коэффициент определения прямой линии составил более 0,99 для всех вариантов.

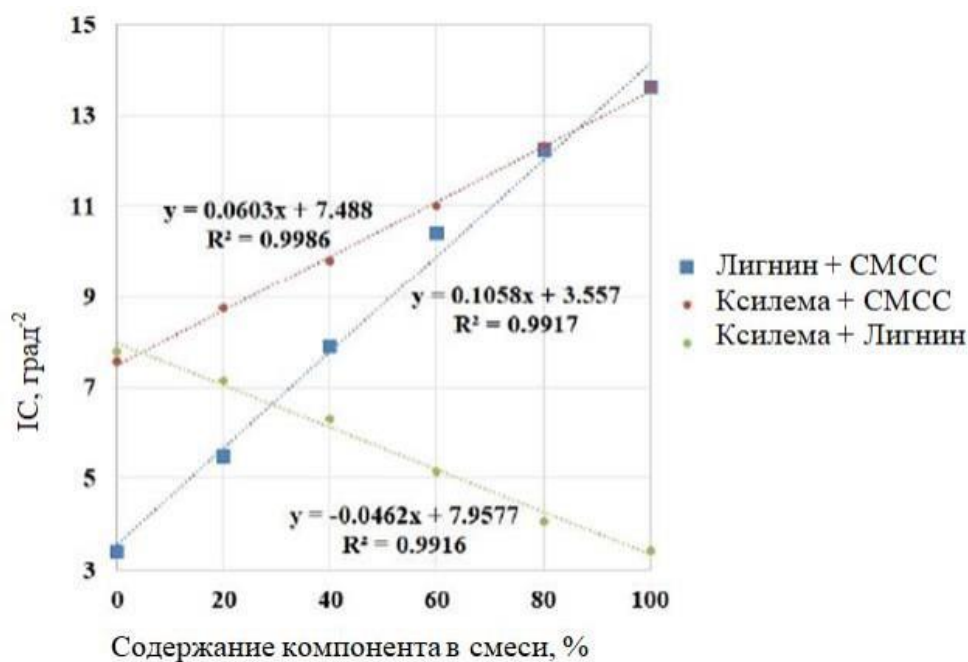


Рис. 1. Линейные зависимости индекса кристалличности от массовой доли компонента в смесях

Предлагаемый способ применим для определения степени кристалличности лигноцеллюлозного материала. Метод не привязан к отдельным рефлексам на дифрактограмме. Метод демонстрирует аддитивность и линейные зависимости между массовым содержанием компонентов и показателем кристалличности. Преимуществом рентгеновского анализа является анализ закономерностей в пространственном расположении атомов образца, не связанных с химической структурой. Результаты рентгеновского анализа требуют калибровки независимыми методами, такими как ЯМР-спектроскопия.

Кристаллические целлюлозы, полученные из ВМСС, СМСС и аморфную целлюлозу использовали в качестве тестовых образцов. Кристалличность исключительно чистой целлюлозы в этой работе была определена на основе данных твердотельных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS

с использованием не только области четвертого атома углерода в пиранозном кольце (C4), но и области шестого атома (C6).

Построена калибровка для методов XRD-ЯМР (рис. 2) для восьми результатов кристалличности.

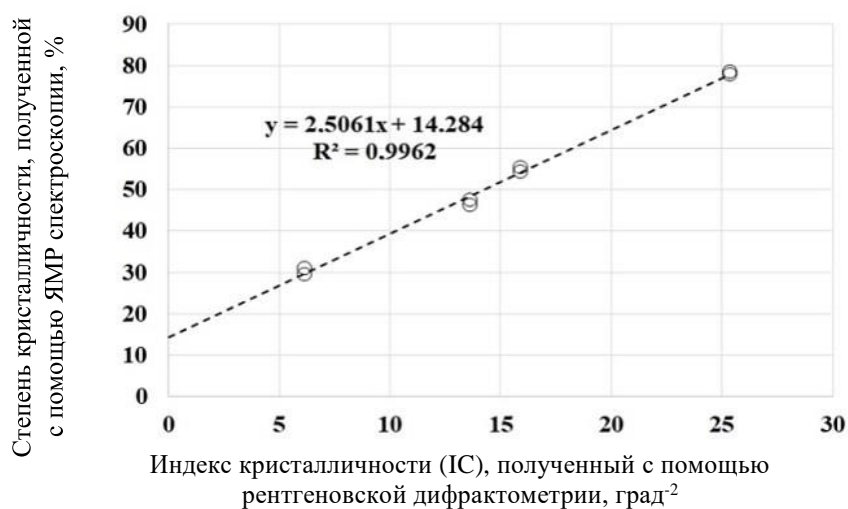


Рис. 2. Зависимость кристалличности, определенной с помощью ЯМР спектроскопии, от индекса кристалличности, определенного с помощью рентгеновской дифрактометрии

Калибровка по целлюлозе наиболее подходит для материалов, содержащих целлюлозу, но может быть использована и для других веществ. Корреляция атомного порядка в образце, определенного методом рентгенографии, со степенью кристалличности, определенной с помощью ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS, может быть выражена уравнением (1):

$$\%cryst = 2.51IC + 14.28, \quad (1)$$

где IC – индекс кристалличности

Уравнение (1) применимо для определения кристалличности любых лигноцеллюлозных материалов. Этот метод может быть успешно адаптирован к нецеллюлозным материалам.

#### Заключение

Определение степени кристалличности лигноцеллюлозных материалов традиционными методами сопряжено с некоторыми трудностями. Результаты анализа искажены присутствием лигнина и гемицеллюлозы. Рентгеновский метод не связан с химическими взаимодействиями в структуре материала и может непосредственно определять кристалличность образца.

Предложен новый метод расчета индекса кристалличности лигноцеллюлозных материалов на основе данных рентгенографии и калибровки ЯМР.

Полученный показатель линейно зависит от массовой доли кристаллической целлюлозы в образце. Индекс был откалиброван с использованием спектров ЯМР <sup>13</sup>C CP/MAS аморфной и кристаллической целлюлозы. Коэффициент аппроксимации прямой линии этой калибровки составляет 0,996.

*Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 22-24-20136 (<https://rscf.ru/project/22-24-20136/>) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.*

#### Список литературы

1. Bian, J., Peng, F., Peng, X-P., Xiao, X., Peng, P., Xu, F., & Sun, R-C. (2014). Effect of [Emim] Ac pretreatment on the structure and enzymatic hydrolysis of sugar-cane bagasse cellulose. *Carbohydrate polymers*, 100, 211–217
2. Laureano-Perez, L., Teymouri, F., Alizadeh, H., & Dale, B.E. (2005). Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 124, 1081–1099
3. Barnette, A.L., Lee, C., Bradley a, L.C., Schreiner a, E.P., Park, Y.B., Shin, H., Cosgrove, D.J., Park, S., & Kim, S.H. (2012). Quantification of crystalline cellulose in lignocellulosic biomass using sum frequency generation (SFG) vibration spectroscopy and comparison with other analytical methods. *Carbohydrate polymers*, 89, 802–809
4. Чухчин, Д.Г. Способ дифрактометрического определения степени кристаллическости веществ [Текст] / Д.Г. Чухчин и [др.] // Кристаллография. – 2016. – Т. 61, № 3. – С. 375–379

**Я.С. Шиловская, А.С. Почтовалова**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск*

#### **ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ КОАГУЛЯЦИИ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В ПРИСУТСТВИИ CaCl<sub>2</sub>**

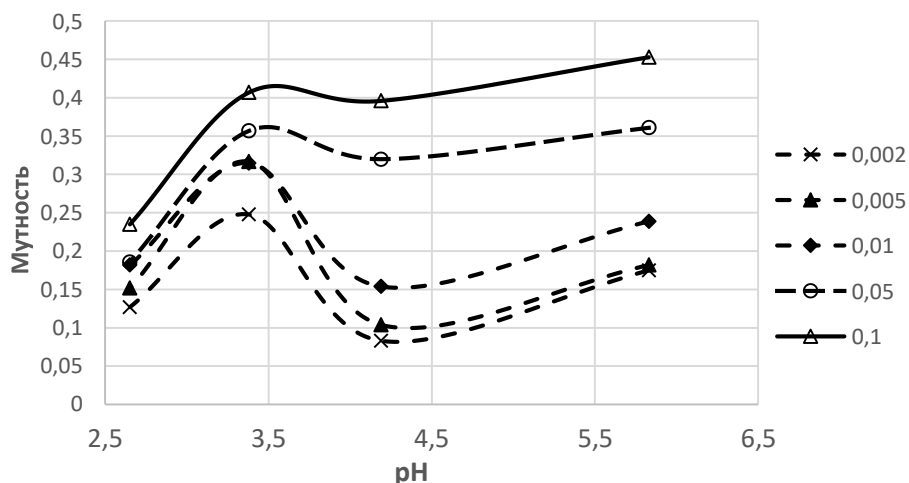
Сточные воды предприятий целлюлозно-бумажной промышленности, поступающие на биологическую очистку, содержат большое количество органических компонентов, среди которых основную часть составляют лигнинные вещества разной степени модификации и деградации. При прохождении очистки из сточных вод практически полностью удаляются легко-окисляемые компоненты, эффективность очистки по лигнинным веществам

оценивается от 50 до 80 % [1]. Таким образом, сточные воды ЦБП потенциально продолжают быть поставщиками специфических примесей в виде модифицированных технических лигнинов, представляющих значительную опасность для экосистем природных водных объектов. В связи с этим интерес представляет решение задач, связанных с разработкой мероприятий по снижению сброса этих компонентов, в частности, изучение агрегативной и седиментационной устойчивости водных дисперсий сульфатного лигнина.

В качестве объекта исследования был взят образец сульфатного лигнина, выделенный из полуупаренного черного щелока АО «АЦБК», и охарактеризованный по элементному, функциональному составу и спектральным характеристикам.

Первоначально была изучена устойчивость водных дисперсий лигнина в широком диапазоне рН, было установлено, что при  $\text{pH} < 4$  система является седиментационно устойчивой, что подтверждено устойчивостью значений оптической плотности, и при дальнейшем понижении рН наступает нейтрализационная коагуляция, что согласуется с литературными данными [2]. Для слабокислых растворов сульфатного лигнина в диапазоне рН от  $\sim 3$  до 5, т.е., при рН, предшествующих началу коагуляции, была проведена оценка их седиментационной устойчивости в зависимости от времени выстаивания. Было отмечено, что рН растворов с течением времени практически не изменялся, при этом оптическая плотность заметно снижалась на 4 сутки выстаивания, что визуально подтверждалось выпадением некоторого осадка лигнина, что свидетельствовало о начале явной коагуляции и медленном протекании процесса.

Лигносодержащие сточные воды, наряду с органическими веществами, содержат значительное количество неорганических веществ, поэтому на скорость коагуляции лигнина должны влиять и присутствующие в растворе ионы электролитов. Исследовали влияние ионов кальция (в виде  $\text{CaCl}_2$ ) на поведение лигнина в растворе. При этом варьировались концентрация электролита и рН, измерения проводили в течение 90 минут и далее через сутки, концентрация лигнина в растворе составляла 20 мг/л. Вместо параметра оптической плотности использовали параметр «мутность» (см. рисунок). Было отмечено, что хлорид кальция (II) обладает высокой коагулирующей способностью, влияние присутствия коагулянта наблюдается в течение 10–90 минут уже при концентрации, равной  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Через сутки после введения коагулянта значения мутности резко падали, даже фиксировались отрицательные значения, что говорит о полном осаждении агрегатов лигнина. Таким образом, введение кальция в систему значительно расширяет область рН, где наблюдается изменение состояния системы: коагуляция наблюдается во всем исследованном диапазоне рН.



Мутность растворов сульфатного лигнина в зависимости от pH и концентрации CaCl<sub>2</sub> (от 0,002 до 0,1М), 30 минут с начала коагуляции

Была проведена оценка константы скорости процесса по изменению параметра мутности для различных начальных pH раствора (см. таблицу). Установлено, что процесс подчиняется кинетическим зависимостям реакции первого порядка, константа скорости увеличивается с увеличением концентрации электролита и снижением pH раствора. При высоких концентрациях электролита (0,05, 0,1 М CaCl<sub>2</sub>) коагуляция сопровождалась явной седиментацией частиц, что привело к сильному занижению величины констант. В кислой области (pH = 3,4) процесс активного осаждения осадка начинался уже при концентрации электролита, равной  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, что можно объяснить одновременным протеканием электролитической и нейтрализационной коагуляции.

#### Кинетические характеристики процесса коагуляции

Концентрация CaCl <sub>2</sub> в р-ре	Константа скорости процесса в зависимости от pH, мин <sup>-1</sup>			
	6,3	5,8	4,2	3,4
0,002	0,0033	0,0015	0,002	0,003
0,005	0,0030	0,0037	0,0042	-
0,01	0,0190	0,0091	0,0103	-
0,05	0,0160	0,0044	0,0029	-
0,1	0,0003	0,0037	0,0023	-

Таким образом, рассчитаны константы процесса коагуляции по значениям мутности раствора, их величина возрастает на порядок с  $1,5 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup> до  $1,9 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup> с ростом концентрации электролита и кислотности.

## Список литературы

1. Почтовалова А.С. Эколого-аналитическая оценка интегрального показателя химического потребления кислорода сточных вод ЦБП: диссертация ... кандидата химических наук: 05.21.03 / [Место защиты: Архангел. гос. техн. ун-т]. Архангельск, 2002. 164 с.
2. Чернобережский Ю. М., Рудакова И. С., Лоренцсон А. В. Спектрофотометрическое и поточноультрамикроскопическое исследование агрегативной и седиментационной устойчивости водных дисперсий сульфатного лигнина в интервале рН 12,0–2,3. [Текст] Ю. М. Чернобережский, И. С. Рудакова, А. В. Лоренцсон. – Санкт-Петербург: Коллоидный журнал. – 2007. –с.261-264.

**А.Н. Шкаев, Н.Л. Иванченко, Н.В. Шкаева, А.С. Квасникова** *Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРНОГО ЗВЕНА ЛИГНИНА МЕТОДАМИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ИК НПВО СПЕКТРОСКОПИИ**

This report shows the formation of electropolymerized films obtained from model lignin compounds on a carbosital, platinum and gold electrodes using cyclic voltammetry, FT-IR were used to study some of the properties of polymer films.

Исследованы циклические вольтамперограммы нескольких родственных лигнину фенолов, моделей гваяцильного, сирингильного и п-оксифенольного рядов (ванилин, ванилиновый спирт, ванилиновая кислота, 4-гидроксибензиловый спирт, ацетованилон, 2,6-диметоксифенол, сиреневый альдегид и сиреневая кислота и др.). Вольтамперометрические кривые получены на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательным электродом – углеситалловая ячейка, рабочим электродом – углеситалловый дисковый, платиновый и золотой электроды. В качестве фонового электролита использовали NaOH с концентраций 0,1 моль/л. Измерения проводили при температуре 25°C. Варьировали концентрацию субстрата и скорость развёртки потенциала от 20 до 100 мВ/с. Проводили не менее 5 циклов. Типичные циклические вольтамперограммы растворов ванилина на углеситалловом и платиновом электродах представлены на рис. 1, а на рис. 2 циклические вольтамперограммы раствора ванилина на золотом

электроде. Методом постоянноточковой вольтамперометрии определены потенциалы полуволны окисления исследуемых соединений и соответствующие величины предельных токов. Для этого были записаны вольтамперограммы исследуемых соединений и фонового электролита (0,1N NaOH) в тех же условиях при изменении скоростей развёртки потенциала. Все расчеты выполнялись с учётом вольтамперных кривых фонового электролита. На циклических кривых, полученных на углеситалловом и платиновом электродах, неявно выражена катодная волна. Но на вольтамперограммах, полученных на золотом электроде, наблюдается появление характерных катодных пиков. Для исследования структуры продуктов окисления на электроде использовался ИК-Фурье спектрометр Shimadzu IR Prestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologies. Спектральный анализ позволяет обнаруживать незначительные изменения в структуре и характерные полосы поглощения.

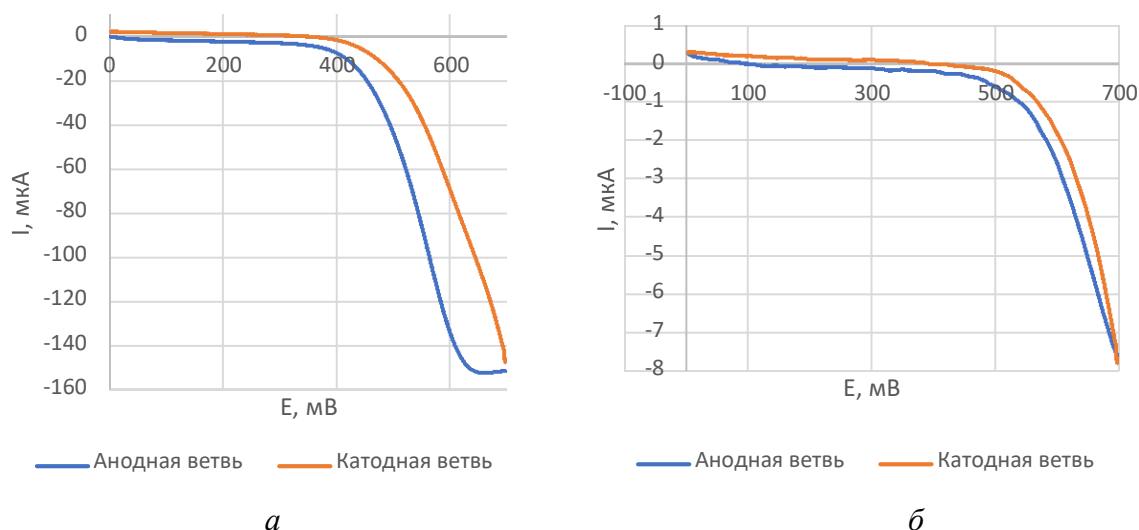


Рис. 1. Вольтамперограмма ванилина 0,01М, скорость развертки 40 мВ/с, углеситалловый электрод (а) платиновый электрод (б)

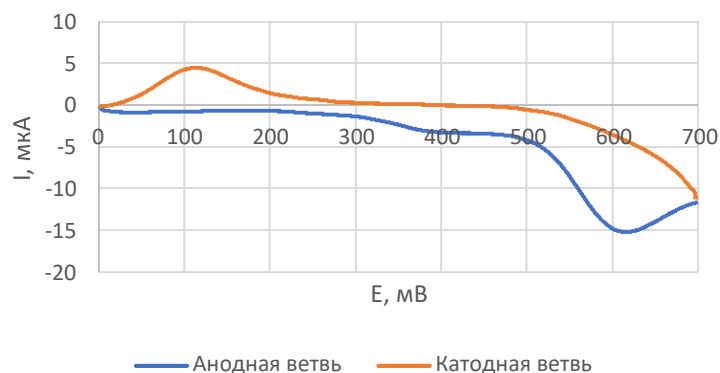


Рис. 2. Вольтамперограмма ванилина 0,01М, скорость развертки 40 мВ/с, золотой электрод

Ниже приведены ИК-спектры для выбранных модельных соединений и их продуктов окисления на углеситалловом и золотом электродах (рис. 3). ИК-спектры продуктов окисления моделей на платиновом электроде записать не удалось, ввиду небольшой площади поверхности электрода. Сравнение ИК-спектров мономеров со спектрами плёнок, полученных на электродах, позволяет утверждать, что эти продукты относятся к ароматическим полимерам [1-8]. Для остальных модельных соединений и продуктов их окисления получали аналогичные ИК-спектры.

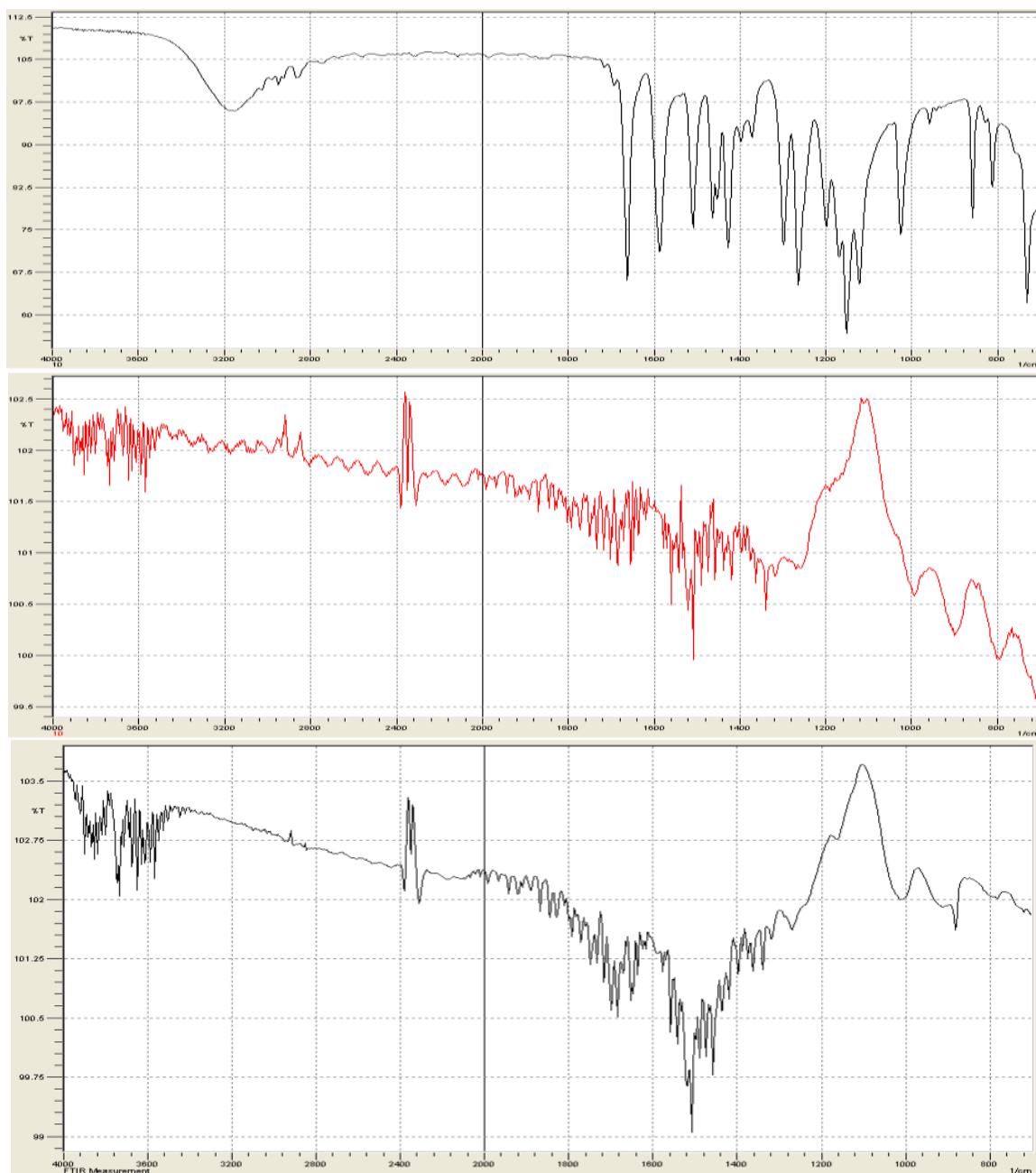


Рис. 3. ИК спектры ванилина и полимеризованной пленки, полученной в результате окисления на углеситалловом и золотом электродах



## Список литературы

1. Ezerskis, Z. Electropolymerization of chlorinated phenols on a Pt electrode in alkaline solution. Part III: A Fourier transformed infrared spectroscopy study [Text] / Z. Ezerskis // Journal of Applied Electrochemistry, 2002. – 32. – 755–762 p.
2. Manjunatha J.G., Swamy B.E.K., Deraman M., Mamatha G.P. Simultaneous voltammetric measurement of ascorbic acid and dopamine at poly (vanillin) modified carbon paste electrode: a cyclic voltammetric study // Pharma Chem. – 2012. – V. 4, No 6. – P. 2489–2497.
3. Tahar N.B., Savall A. Electropolymerization of phenol on a vitreous carbon electrode in alkaline aqueous solution at different temperatures // Electrochim. Acta. – 2009. – V. 55, No 2. – P. 465–469. – doi: 10.1016/j.electacta.2009.08.040.
4. Catia da Cruz Santos. Electropolymerization of phenol and aniline derivatives: Synthesis, characterization and application as electrochemical transducers [Text] / Catia da Cruz Santos, Thiago Coimbra Pimenta, Ronaldo Luis Thomasini // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2019. – 42 p.
5. Tucceri, R. Spectroscopic characterization of poly(ortho-aminophenol) film electrodes: a review article [Text] / R. Tucceri, P.M. Arnal, A.N. Scian // Hindawi Publishing Corporation, Journal of Spectroscopy. – 2013. – 26 p.
6. L. Bao; R. Xiong; W. Zhang; G. Wei (2011). Electrochemical Synthesis of Phenol-aniline Copolymerization Coating on 304 Stainless Steel Anodes and Coating Microstructure Analysis., –. doi:10.1088/1674-0068/24/01/55-64
7. Samet Y., Kraiem D., Abdelhédi R. Electropolymerization of phenol, o-nitrophenol and o-methoxyphenol on gold and carbon steel materials and their corrosion protection effects // Prog. Org. Coat. – 2010. – V. 69, No 4. – P. 335–343. – doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.07.006.
8. Franco D.L., Afonso A.S., Vieira S.N., Ferreira L.F., Gonçalves R.A., Brito-Madurro A.G., Madurro J.M. Electropolymerization of 3-aminophenol on carbon graphite surface: electric and morphologic properties // Mater. Chem. Phys. – 2008. – V. 107, No 2–3. – P. 404–409. – doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.08.006.

**А.И. Шукуров, А.А. Сарымсаков**

*Институт химии и физики полимеров АН РУз*

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТА ПРОЛОНГАЦИИ В ГЛАЗНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПЛЁНКАХ

**Annotation.** In this paper was showed the possibility of regulating of biodissolution duration and physical-mechanical properties of ophthalmic drug films by varying of pH index of sodium carboxymethylcellulose aqueous solutions. By the changing of pH index of sodium carboxymethylcellulose aqueous solutions it has been formed copolymer that containing less dissociated carboxymethyl groups in anhydroglucose units.

Целью исследований было сопоставление и выявление различий изменения терапевтических концентраций низкомолекулярных и полимерных форм лекарственных препаратов противовирусного действия в форме глазных лекарственных пленок (ГЛП) и изучение кинетики высвобождения активного начала из ГЛП.

В настоящее время в офтальмологической практике применяются множество препаратов и различные способы их доставки в ткани глаза для профилактики и лечения заболеваний различной этиологии. Подавляющее большинство препаратов вводятся традиционным их закапыванием в случае лекарственной формы в виде растворов. Данный метод обладает рядом недостатков, в частности, потеря лекарственного средства достигает до 80 % за счет быстрого его всасывания слизистой оболочкой глаза или вывода со слезной жидкостью, что делает необходимым частые инстилляции глазных капель.

В связи с этим, создание пролонгированных форм ГЛП для профилактики и лечения заболеваний глаза вирусной этиологии является актуальной проблемой.

В настоящее время практически отсутствуют полимерные формы ГЛП, предназначенные для лечения заболеваний глаз вирусной этиологии применяемые в офтальмологической практике.

Выбранные исходные образцы-субстанция «ЦелАгрип» и полимерная матрица – КМЦ существенно отличались значениями их молекулярных масс. В процессе растворения ГЛП сначала происходит набухание полимерной основы. Эта стадия представляет собой спонтанный физиологический процесс, при котором высвобождение биологически активного вещества из полимерной основы происходит медленно. Исследования кинетики высвобождения биологически активного вещества из полимерной основы, также проводилось с помощью УФ – спектроскопического метода.

Оптические плотности растворов ГЛП измерялись автоматически каждый час, а также анализировались количества биологически активного вещества в растворе. Согласно результатам исследования, оптическая плотность растворов ГЛП во времени увеличивалась и оставалась неизменной через 12 ч. Из этого можно сделать вывод, что ГЛП обеспечивает терапевтическую концентрацию до 12 часов.

При значении рН раствора КМЦ равной 8,6 скорость высвобождения субстанции наивысшее и не обеспечивается необходимый уровень эффекта пролонгации. Кроме того, полученные ГЛП из-за выявления щелочности в растворе, при контакте с глазным яблоком раздражает его и набухшая фракция быстро выводится слезной жидкостью, что так же отрицательно влияет на эффект пролонгации.

При значении рН раствора ГЛП равной 4,3 создающаяся кислая среда в последствии его набухания и растворения в слезной жидкости способствует быстрому выводу из глаза за счет раздражающего эффекта.

Кроме того, ГЛП с значением рН раствора 4,3 не имеют необходимую прозрачность и могут проявлять отрицательное воздействие на зрение.

Проявление мутности ГЛП объясняется наличием в растворах КМЦ макро- и микрогельчастиц которые находятся во взвешенном состоянии в растворе и при формировании пленок создают определенную шероховатость и мутность.

По результатам исследований в качестве наиболее оптимального образца был выбран ГЛП с рН 7,4. Эта ГЛП не оказывает отрицательное воздействие на зрение, время пролонгации достаточно продолжительно, и она имеет высокую оптическую прозрачность.

В отличие от низкомолекулярных лекарственных средств при использовании пролонгированных полимерных форм лекарств частота их инстилляций существенно сокращается и это сокращение находится в прямой зависимости от длительности сохранения в организме терапевтической концентрации полимерной формы лекарства в организме.

Таким образом, применение пролонгированных полимерных форм лекарственных средств при лечении различных, в том числе офтальмологических, заболеваний способствует повышению эффективности и снижению уровня отрицательного воздействия лекарства на здоровые органы.

**Н.А. Шутский, К.С. Вашукова, С.А. Покрышкин, А.В. Фалева, А.В. Белесов, Е.А. Аникеенко, И.И. Пиковской, Д.С. Косяков, Д.Г. Чухчин**

*Северный (Арктический) федеральный университет именир М.В. Ломоносова, г. Архангельск, n.shutskij@narfu.ru*

## **ГИПОТЕЗА ВНУТРИКЛЕТОЧНОГО СИНТЕЗА ЛИГНОУГЛЕВОДНОГО КОМПЛЕКСА**

Lignocarbon particles of an aqueous extract of the emerging xylem of European spruce (*Picea abies*) were detected by scanning electron microscopy (SEM) and isolated by exclusive high-performance liquid chromatography (HPLC). The methods of pyrolysis gas chromatography – mass spectrometry, MALDI, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and nitrobenzene oxidation followed by separation of products by liquid chromatography were used to determine

the component composition. The hypothesis of intracellular lignin synthesis and a new model of the structure of the secondary cell wall are proposed.

Как известно, внеклеточная матрица растений является суперпозицией взаимопроникающих сеток, которая образована различными связями лигнина и лигнаноуглеводными связями [1,2]. Дополнительную прочность такой композиции придают механические зацепления сегментов макромолекул лигнина и гемицеллюлоз, как между собой, так и с целлюлозой [3]. В настоящее время предложено несколько моделей представления вторичной клеточной стенки [4,5]. Однако в графических схемах, изображающих данные структуры, плохо учитывается фактическое количественное соотношение целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина в клеточной стенке.

По современным представлениям лигнин синтезируется в клеточной стенке после формирования вторичной клеточной стенки и отмирания клетки. Сама возможность внеклеточного синтеза лигнина не означает, что лигнин синтезируется именно так. По нашему мнению, концепция внеклеточного синтеза лигнина имеет ряд существенных недостатков, связанных с перемещением и работой ферментов внутри клеточной стенки, а также с образованием химических связей лигнина и гемицеллюлоз, требующей затрат энергии.

Целью данного исследования является предложение и подтверждение гипотезы внутриклеточного синтеза лигнина. Для доказательства этого необходимо получить экстракт дифференцирующейся ксилемы, выделить из него водорастворимые частицы сопоставимые с размером пузырьков Гольджи и доказать наличие в них лигнина.

В качестве исследуемого материала использовали формирующуюся ксилему ели европейской (*Picea abies*), произрастающей в Архангельской области (64,46 ° с.ш., 40,94 ° в.д.). Подробное описание образца и получение экстракта ксилемы ели мы представляли ранее [6].

Фракцию, содержащую лигнин (рис. 1, а), получали с помощью эксклюзионной ВЭЖХ, колонка BioSep-SEC-S4000 с размером пор 50 нм, элюент – 0,1 М ацетатный буфер (рН 5.0) с NaN<sub>3</sub> 0,05 %.

Снимки лигнинсодержащей фракции (рис. 1, б) получали с использованием сканирующего электронного микроскопа Sigma VP Zeiss. Поверхность покрывали слоем Au-Pd сплава 80:20 толщиной до 5 нм с помощью напылительной установки Q150T ES.

При пиролизе выделенной фракции методом пиролитической газовой хроматомасс-спектрометрии с использованием пиролизера EGA/PY-3030D и газового хроматомасс-спектрометра QP2010Plus было обнаружено наличие таких продуктов распада, как фенол, гваякол и винилгваякол (рис. 2),

что дает нам основание полагать о присутствии лигнина в выделенной фракции. Также были детектированы глюкопираноза, метилманнофуранозид и др., которые позволяют судить о наличии полисахаридов в образце. В продуктах пиролиза остальных пиков хроматограммы (рис. 1, а) подобные компоненты были обнаружены лишь в следовых количествах.

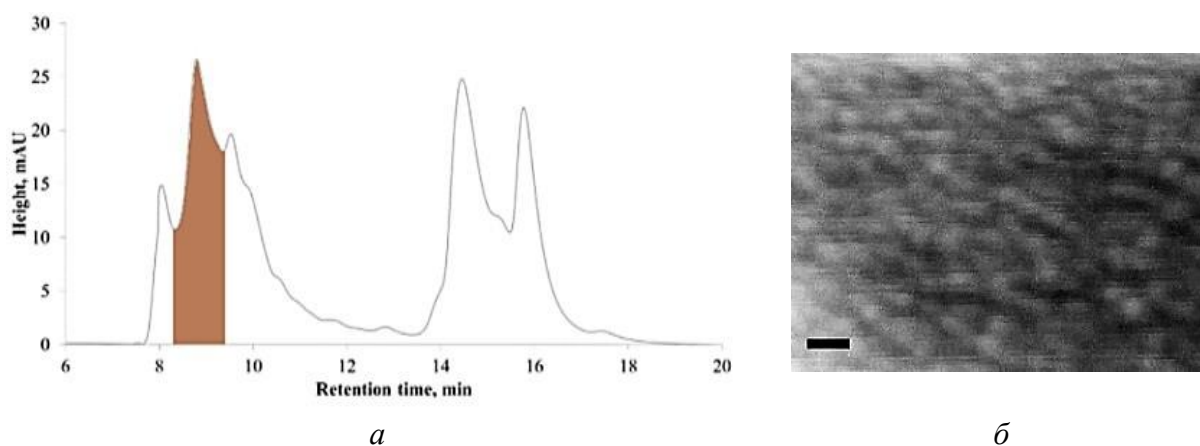


Рис. 1: а – Хроматограмма эксклюзионной ВЭЖХ экстракта формирующейся ксилемы ели; б – СЭМ-фото материала выделенной хроматограммы (8,3-9,3 мин), масштабная линейка – 30 нм

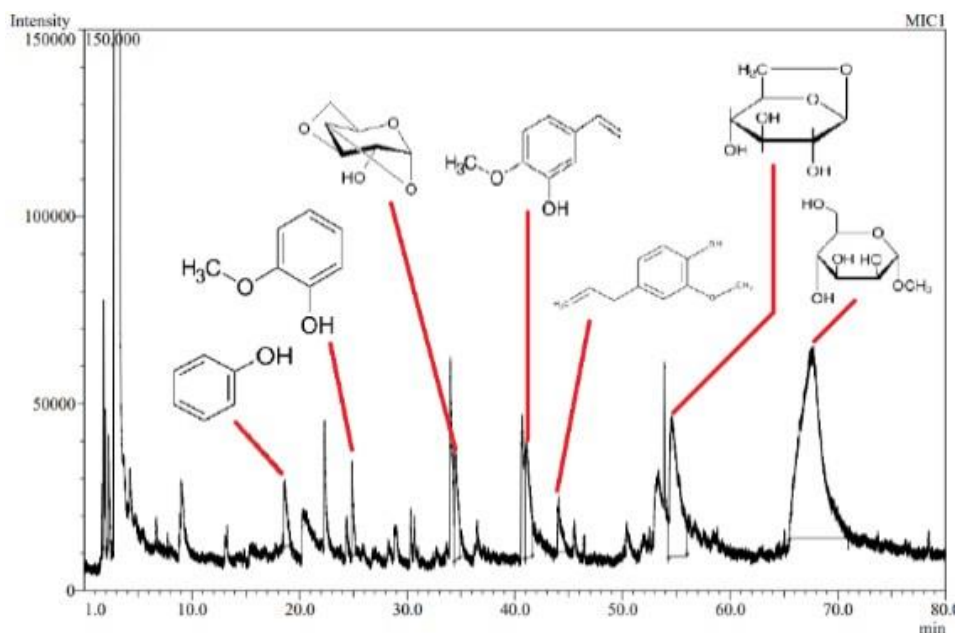


Рис. 2. Продукты термического распада лигнина и углеводов выделенной фракции

По существующей теории синтеза лигнина должны существовать внутриклеточные везикулы, которые могли бы соответствовать размерам частиц второй фракции и содержать монолигнолы.

Вследствие большой массы самих частиц 2 фракции их МАЛДИ-ионизация крайне затруднена или невозможна. Однако обнаружить, обычно хорошо идентифицируемые методом МАЛДИ, предшественники лигнина возможно. Полученный масс-спектр исследуемой фракции с использованием Axima Resonance содержит сигналы нескольких ионов с молекулярными массами до 1 кДа. На масс-спектре виден набор низкомолекулярных веществ из везикул 2-й фракции, ионизирующихся в условиях МАЛДИ. Там нет пиков ионов с массой 343,3 (кониферин  $[M+H]^+$ ) и 181,2 (конифериловый спирт  $[M+H]^+$ ).

Таким образом, МАЛДИ-анализ констатирует, что кониферин или конифериловый спирт, попадая в везикулы, сразу полимеризуются или уже находятся там в виде полимера.

Фракцию, содержащую лигноуглеводные комплексы, анализировали с помощью  $^1H$  ЯМР-спектроскопии AVANCE III 600. Исходя ЯМР-спектра видно, что основные сигналы, относятся к углеводной составляющей, однако при достаточно низком уровне интенсивности в области  $\delta H$  5,5-8,0 м.д. наблюдаются сигналы ароматических структур.

По результатам анализа на хроматографической колонке Zorbax Eclipse Plus C18 продуктов нитробензольного окисления изучаемой фракции были установлены такие соединения, как 4-гидроксибензальдегид и ванилин в соотношении 2/1.

Исходя из этого предполагается, что лигнин в виде лигноуглеводного комплекса (ЛУК) формируется не в клеточной стенке, а внутри комплекса Гольджи, и перемещение ЛУК происходит в везикулах Гольджи, которые перемещаются на внутреннюю поверхность клеточной стенки одновременно с отложением микрофибрилл целлюлозы (рис. 3, а).

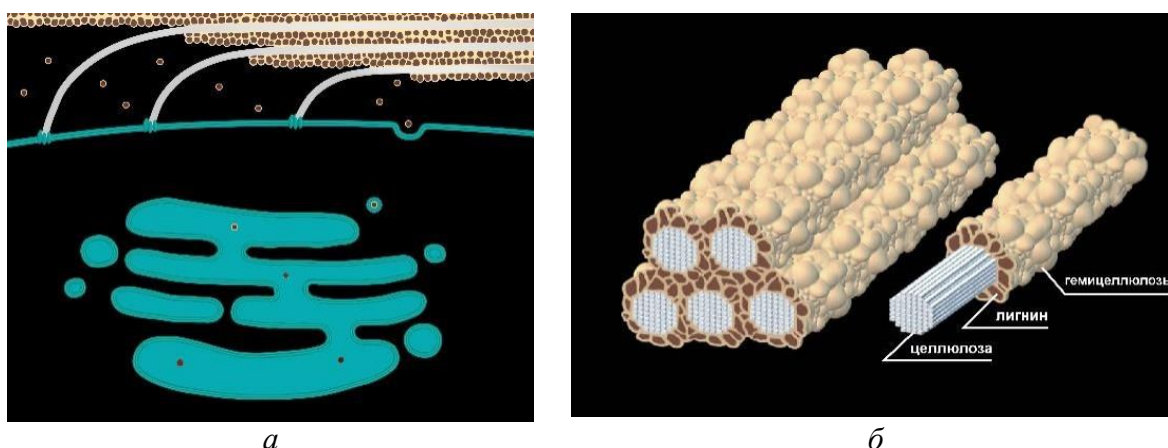


Рис. 3: а – Формирование лигноуглеводных комплексов в аппарате Гольджи и отложение вторичной клеточной стенки; б – Новая модель структуры вторичной клеточной стенки

Вследствие полученных результатов нами была предложена гипотеза внутриклеточного синтеза лигнина и разработана модель структуры вторичной клеточной стенки (рис. 3, б), состоящей из целлюлозных волокон, окруженных лигноуглеводными шарообразными комплексами, имеющие углеводную оболочку снаружи и ароматическое ядро внутри.

*Работа поддержана грантом РФФИ, грант № 20-04-00457. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета.*

### Список литературы

1. Bogolitsyn K.G., Zubov I.N., Gusakova M.A., Chukhchin D.G., Krasikova A.A. Juniper wood structure under the microscope //Planta. – 2015. – V. 241. – No. 5. – P. 1231-1239.
2. Salmén L. Wood cell wall structure and organisation in relation to mechanics //Plant Biomechanics: From Structure to Function at Multiple Scales. – 2018. – P. 3-19.
3. Bogolitsyn K.G., Gusakova M.A., Krasikova A.A. Molecular self-organization of wood lignin-carbohydrate matrix //Planta. – 2021. – V. 254. – P. 1-21.
4. Лунин В.В., Карманов А.П., Косяков Д.С., Горбова Н.С., Скребец Т.Э., Попова Н.Р., Шкаев А.Н., Иванченко Н.Л., Пряхин А.Н., Малков А.В., Боголицын К.Г. Физическая химия лигнина //М.: Академкнига. – 2010. – 484 с.
5. Erfani J.M., Narayanan G., Aghabozorgi F., Farajidizaji B., Aghaei A., Kamyabi M.A., Mlsna T.E. Structure, chemistry and physicochemistry of lignin for material functionalization //SN Applied Sciences. – 2019. – V. 1(9). – P. 1-19.
6. Chukhchin D.G., Shutskiy N.A., Vashukova K.S. Isolation of Cellulase-Containing Exosomal Vesicles from Picea Abies Xylem //The International Conference on Advances in Emerging Trends and Technologies. – Springer, Cham. – 2021. – P. 75-80.

**Х.Э. Юнусов<sup>1</sup>, А.А. Сарымсаков<sup>1</sup>, М.М. Мирхолисов<sup>1</sup>, В.Е. Агабеков<sup>2</sup>,  
Ж.В. Игнатович<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии и физики полимеров АН РУз

<sup>2</sup>Института химии новых материалов НАНБ

### **АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЙ ВОЗДУХОПРОНИЦАЕМЫЙ БИОМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА**

**Abstract:** Stable silver nanoparticles in solutions containing sodium carboxymethylcellulose and cotton fabric have been synthesized, their structure and physicochemical properties have been studied. Studies have shown that in a solution of sodium carboxymethylcellulose there are spherical silver nanoparticles 5–35 nm in size, while in cotton fabric 0.0086 wt. %

spherical silver nanoparticles 2–30 nm in size, exhibiting high bactericidal activity. Cellulose containing stable biomaterials based on silver nanoparticles can be used as a face mask for air filtration.

В настоящее время установлено, что серебро и его соединения способны подавлять рост и уничтожать более чем 650 видов бактерий, вирусов и грибков одновременно оставаясь микроэлементом, являющимся необходимой составной частью тканей, практически всех живых организмов [1,2].

Наночастицы серебра имеют чрезвычайно большую удельную площадь поверхности, что увеличивает область его контакта бактериями, вирусами и грибами, значительно повышая его бактерицидное действие, при снижении концентрации серебра в сотни раз [3]. Поэтому наиболее интересным как с научной, так и с практической точки зрения является создание бактерицидных и бактериостатических текстильных материалов и изделий из целлюлозы и её производных, содержащих стабилизированные наночастицы серебра для фильтрации воздуха [4].

Цель исследования: является создание воздухопроницаемых антибактериальных биоматериалов на основе производных целлюлозы и целлюлозосодержащих хлопчатобумажных тканей, содержащих стабилизированные наночастицы серебра и изучение их структуры и свойств.

Для синтеза стабилизированных НЧА<sub>g</sub> были использованы 0,1-0,4 % водные растворы очищенных образцов Na-КМЦ различной СЗ и СП, после удаления гелевой фракции посредством их центрифугирования на лабораторной центрифуге Cenlee 20K (Китай) при скорости 8000 об/мин в течение 10 минут. Для этого в освобожденные от гелевой фракции растворы Na-КМЦ при перемешивании на лабораторной мешалке марки DLAB OS20-S (Китай) со скоростью 2000 об/мин были добавлены расчетные количества 0.1-0.001 моль/л водных растворов AgNO<sub>3</sub>, до получения однородного раствора Ag<sup>+</sup>КМЦ<sup>-</sup>.

Фотохимическое восстановление ионов серебра в структуре Ag<sup>+</sup>КМЦ<sup>-</sup> до наночастиц проводили при 25°C, посредством ультрафиолетового облучения ртутной лампой ДРШ-250 высокого давления 35 Вт и длине волны 365 нм. Для получения дисперсий НЧА<sub>g</sub> использовали ультразвуковое диспергирование растворов на УЗ-диспергаторе марки SONOPULS HD2000.2 (Германия) при мощности 44 кГц в течение 20 минут.

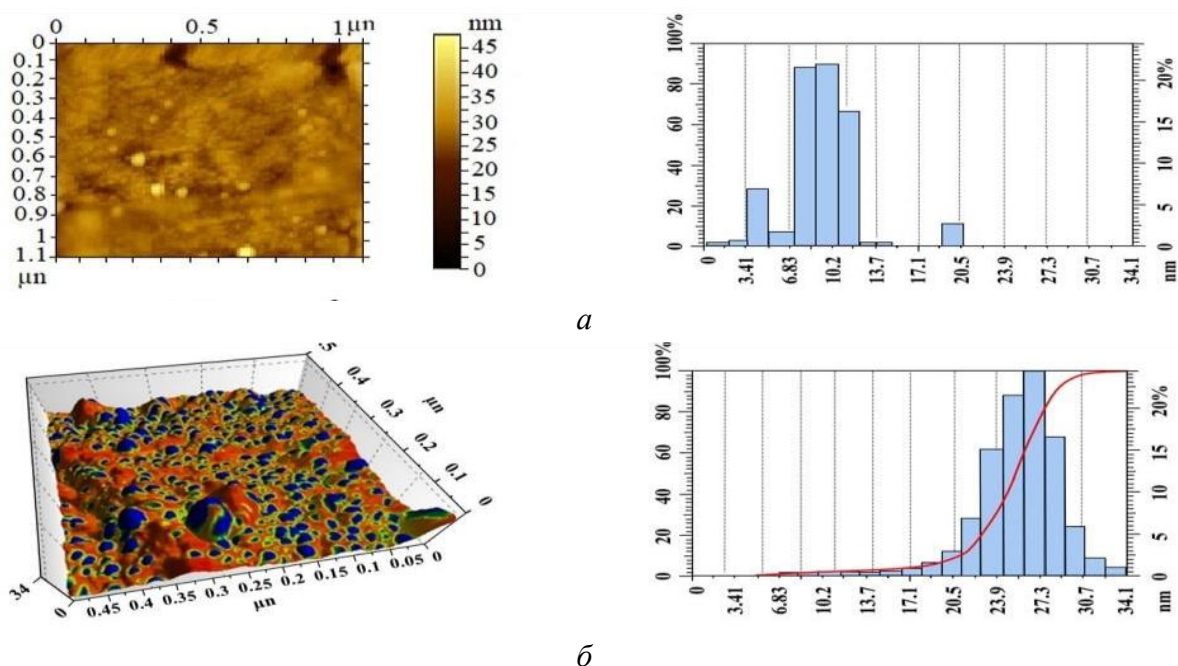
Полученным раствором опрыскивали ткань из хлопкового волокна, и передали к отлежке на 60 мин, затем подвергали в течение 30 минут ультрафиолетовому облучению ртутной лампой ДРШ-250 и сушке при температуре 85-90 °C. Посредством обработки целлюлозных волокон и хлопчатобумажных тканей, и изделий растворами, содержащими стабилизированные



НЧАг и последующей их термообработкой получены сшитые, не растворимые в воде композиции целлюлозных тканей.

С целью определения формы и размеров НЧАг в структуре Na-КМЦ. проведены исследования образцов с помощью атом – силового микроскопа. Полученные данные представлены на рис. 1.

Из микрофотографий видно, что при увеличении времени УФ – облучения до 20 минут образуются сферические наночастицы серебра (рис. 1, а) с размерами 2-20 нм. При дальнейшем увеличении времени УФ – облучения сферические наночастицы серебра приобретают более крупный диаметр 5-35 нм и увеличивается их содержание (рис. 1, б) по массе.



Концентрации  $[Na-КМЦ] = 0.2 \%$ ;  $[AgNO_3] = 1 \times 10^{-2}$  моль/л. Время УФ облучения 20 (а) и 30 мин (б)

Рис. 1. Микрофотографии растворов Na-КМЦ, содержащие НЧАг (а), (б) и их распределения по размерам наночастиц.

На основании результатов исследований выбраны следующие условия формирования однородных по размерам НЧАг. Время УФ-облучения 30 минут, содержание Na-КМЦ в растворе 0.2 %, содержание  $AgNO_3$  в растворе 0.016 масс. %. В выбранных условиях формируются сферические стабильные НЧАг с размером 5-35 нм.

Бактерицидную активность полученных образцов хлопчатобумажных тканей, обработанных растворами Na-КМЦ, содержащих ионы и НЧАг изучали на условно патогенных тест-культурах *Staphylococcus epidermidis* и *Candida albicans* в лаборатории Института Микробиологии АН РУз.

Сопоставительная активность НЧАг различными размерами и формы представлены в таблице.

Как видно из таблицы, в контрольных образцах хлопчатобумажных тканей наблюдается сплошной рост как штаммов *Staphylococcus epidermidis*, так и грибов *Candida albicans*, что свидетельствует об отсутствии бактерицидной активности полимерной матрицы.

Сравнительные результаты бактерицидной активности хлопчатобумажных тканей с НЧАг различной формы и размеров в растворах Na-КМЦ

№	Образцы Х/б ткани, обработанных с раствором $Ag^+КМЦ^-$ при различных концентрациях ионов серебра	Размер НЧАг в растворах Na-КМЦ, после фотохимического восстановления ионов серебра, нм	Штамм, КОЕ/мл*	
			<i>Staphylococcus epidermidis</i>	<i>Candida albicans</i>
1	Контроль	-	$5 \times 10^{12}$	$1 \times 10^7$
2	САг = 0.000003 моль	(сферические) 2-8	$1 \times 10^{12}$	$1 \times 10^5$
3	САг = 0.00003 моль	(сферические) 5-35	Отсутствует	Отсутствует

\*Примечание. КОЕ/мл – единица измерения, обозначает количество колониеобразующих единиц в одном миллилитре жидкости.

При исследовании хлопчатобумажных тканей, обработанных раствором Na-КМЦ, содержащих НЧАг размером 2-8 нм установлено, что они проявляют бактерицидную активность против *Staphylococcus epidermidis* на 80 % и выше, по отношению к контролю, а в случае грибов *Candida albicans* проявляют бактерицидную активность на 98 %.

Как видно из таблицы, наиболее активным по отношению штамма *Staphylococcus epidermidis* и грибов *Candida albicans* являются хлопчатобумажные ткани, обработанные раствором Na-КМЦ, содержащие НЧАг сферической структуры размером 5-35 нм, что объясняется высокими значениями содержания НЧАг и их площади поверхности.

Установлено, что в зависимости от концентрации полимерной подложки, ионов серебра и условий УФ – облучения в структуре Na-КМЦ формируются стабилизированные НЧАг сферической формы с оптимальными размерами 5-35 нм. Выявлены условия формирования НЧАг различной формы и размеров в зависимости от параметров реакции взаимодействия компонентов и фотохимического восстановления.

Установлено, что введение в структуру х/б тканей и изделий на их основе стабилизированных НЧАг способствует приданию им бактерицидных и бактериостатических свойств, которые определяются содержанием, фор-

мой и размером НЧАг. Стабилизация НЧАг в структуре полимерной подложки способствует сохранению бактерицидной и бактериостатической активности при многократной стирке х/б тканей и изделий на их основе воздухопроницаемых биоматериалов.

На основании результатов исследований найдены оптимальные условия получения бактерицидных и бактериостатических х/б тканей на их основе. Растворы Na-КМЦ, содержащие НЧАг, могут найти широкое применение в медицинской практике в качестве изделий медицинского назначения с антибактериальными свойствами, а также для создания воздухопроницаемых биоматериалов с противовирусными и антибактериальными свойствами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке международного проекта Узбекистан-Белоруссия № MRB-2021-548 “Создание модифицированных органическими и полимер-неорганическими покрытиями волокнистых материалов различного функционального назначения” (01.12.2021г. – 30.11.2023 г.) Министерства инновационного развития РУз.*

#### Список литературы

- [1] М. Олег Физиологическое воздействие наночастиц серебра на организм человека / www.nanopnewsnet. ru.
- [2] Блажитко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П., Михайлов Ю.И., Родионов П.П. Серебро в медицине – Новосибирск: Наука-Центр, 2004, С. 256.
- [3] А.Б. Щербаков, и др. Препараты серебра вчера, сегодня, завтра / Фармацевтический журнал / 2006 №5. С.45-57.
- [4] E. Smiechowicz, B.Niekraszewicz, P.Kulpinski et al. Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica / Cellulose / 2018 25. P.3499–3517.

**О.С. Якубова, Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Смит**

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия*

#### **ОПТИМАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЫДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА ИЗ ОТРАБОТАНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

The extraction of the maximum amount of sulfate soap from black liquor is the most important task in secondary products obtaining. The selection of optimal process parameters is

the subject of this work. It is proposed to introduce demulsifying and coagulating additives into black liquor to intensify the sulfate soap extraction. Substances introduced into black liquor of optimal density at a settling time of 4 hours contribute to an increased extraction of sulfate soap by 20-30 %.

Извлечение сульфатного мыла из отработанных растворов сульфат-целлюлозного производства зависит от различных сырьевых и технологических факторов: породный состав древесины, физические свойства и состав компонентов щелока. В настоящее время существуют различные технические решения, способствующие увеличению объема сбора сульфатного мыла, но до сих пор проблема остается нерешенной в связи с различными породами древесины и способами ее варки. Цель данной работы – подобрать оптимальные технологические параметры для извлечения сульфатного мыла из различных щелоков [1].

В раствор черного щелока после периодической варки лиственных пород древесины плотностью 1,02–1,24 г/см<sup>3</sup> при температуре 20, 40 и 80 °С была введена синергетическая композиция, состав которой был подобран ранее работе [2]. Результативность введения добавок представлена на рис. 1.

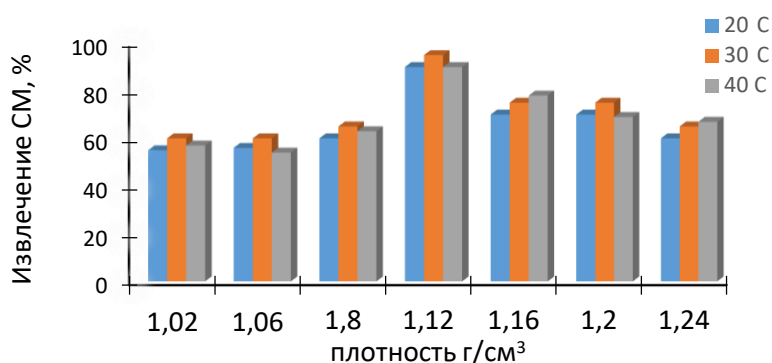


Рис. 1. Зависимость степени извлечения сульфатного мыла от плотности черного щелока

Установлено, что оптимальное значение плотности отработанного раствора для извлечения сульфатного мыла составляет 1,12 г/см<sup>3</sup>, что соответствует значениям слабого черного щелока. В диапазоне плотностей раствора 1,02–1,12 г/см<sup>3</sup> происходит увеличение доли сульфатного мыла, находящегося в молекулярно-растворенной форме. В то же время увеличение плотности отработанного раствора, соответствующей полуупаренному и упаренному щелокам, ухудшает мицеллообразующую способность компонентов из-за сильной структурированности щелока, стимулирующего его переход в гелеобразную структуру с высоким содержанием органических и

неорганических веществ. При этом оптимальной температурой щелока для извлечения сульфатного мыла является 40°C, что соответствует описанным выше коллоидно-химическим закономерностям взаимодействия основных компонентов сульфатного мыла.

Помимо температуры на технологический процесс выделения сульфатного мыла из отработанного раствора оказывает влияние время отстаивания. Была исследована временная зависимость процесса агрегации сульфатного мыла при введении оптимальной смеси неонол 9-6 АФ–катамин АБ (90:10). Результаты представлены на рис. 2.

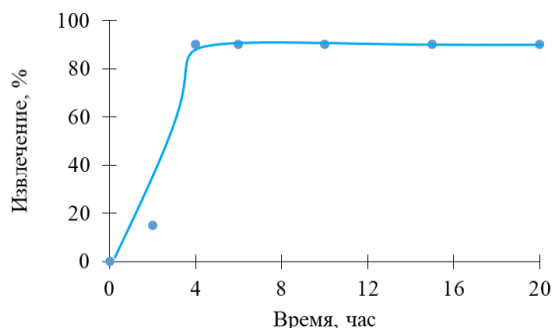


Рис. 2. Зависимость извлечения сульфатного мыла от времени отстаивания

При введении смеси НПАВ–КПАВ максимальная степень извлечения сульфатного мыла достигается при времени отстаивания 4 часа. Увеличение длительности процесса нецелесообразно, так как эффективность извлечения мыла при этом не повышается. За установленный оптимальный интервал времени деэмульгатор вытесняет с поверхности вещества, находящиеся в адсорбционном слое эмульсий сульфатного мыла, при этом разрушая ее. Затем КПАВ, способные к электростатическому взаимодействию с натриевыми солями органических кислот сульфатного мыла, приводит к процессу агрегации, что позволяет достигнуть максимального извлечения сульфатного мыла при данных технологических параметрах.

Эффективность извлечения сульфатного мыла повышается на 20–30 % при введении синергетической композиции поверхностно-активных веществ в черный щелок с оптимальной плотностью 1,12 г/см<sup>3</sup> при времени его отстаивания 4 часа.

*Работа выполнена при поддержке фонда содействия инновациям программы «УМНИК».*

### Список литературы

1. Старжинская Е.В., Кряжев А.М., Третьяков С.И., Глуханов А.А. Выделение сульфатного мыла из щелоков от варки смешанных пород древесины // Изв. вузов. Лесн. журн. 2022. № 6. С. 178–192.
2. Андранович О.С., Демьянцева Е.Ю., Филиппов А.П., Смит Р.А. Деэмульгирование сульфатного мыла при введении неионогенного поверхностно-активного вещества // Изв. вузов. Лесн. журн. 2019. № 6. С. 224–232.

**А.Э. Томсон<sup>1</sup>, Н.А. Жмакова<sup>1</sup>, Н.Л. Макарова<sup>1</sup>, И.В. Насонов<sup>2</sup>,  
Т.Ф. Овчиникова<sup>1</sup>, А.С. Марзан<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт природопользования НАН Беларуси*

<sup>2</sup>*Институт экспериментальной ветеринарии им. С.Н. Вышелесского*

## **БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТОРФА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЖИВОТНОВОДСТВЕ**

Fossil organogenic deposit – peat contains in its composition both various compounds of a complex polymeric structure – humic substances, polysaccharides of various structure, natural polyphenols, lignin, proteins, polypeptides, enzymes, and low molecular weight compounds – amino acids, biogenic amines, organic acids, vitamins, plant pigments, etc. The products of chemical destruction of peat have high biological activity and can be used in animal husbandry and veterinary as feed additives, immunomodulators, metabolic regulators, hepatoprotectors, adaptogens, stress-correctors.

Современное животноводство нуждается в расширении методов и средств повышения защитных сил организма животных, особенно молодняка. Для этих целей можно использовать химические и биологические препараты, стабилизирующие обмен веществ, предотвращающие окислительные процессы в тканях, способствующие повышению продуктивности и сохранности животных.

Большой интерес в этом плане представляют биологически активные препараты из торфа, который издавна привлекал внимание исследователей как источник разнообразных биологически активных веществ растительного происхождения, а также образующихся и аккумулирующихся в нем в процессе торфогенеза. Торф содержит разнообразные соединения сложной структуры – гуминовые вещества, полисахариды различного строения, природные полифенолы, лигнин, белки, полипептиды, ферменты. Специфическую и наиболее существенную в количественном отношении группу биологически активных веществ торфа составляют гуминовые кислоты (ГК). Они не синтезируются в растениях, а образуются после их отмирания в процессе химического и микробиологического разложения.

Молекулярная структура этих соединений недостаточно изучена, в связи с исключительной сложностью строения (полидисперсность, гетерогенность, нерегулярность, фрагментарность, полифункциональность и др.). Общепринятым является утверждение о том, что ГК имеют в своем составе в качестве ядра ароматические структурные фрагменты, соединенные друг с другом через цепи, имеющие достаточное сопряжение углерод-углеродных связей, а их периферическая часть представлена полипептидными, полисахаридными и другими алифатическими элементами. С химической

точки зрения ГК представляют собой группу полифункциональных ароматических оксиксокарбоновых кислот переменного состава, объединенных общим принципом строения. Состав ГК изменяется в широких пределах в зависимости от материнского вещества и условий гумификации. Основными признаками принадлежности природных веществ к этой группе являются: содержание углерода в горючей массе 46–60 %, наличие гетероциклического азота, специфические ИК- и ЭПР-спектры, полидисперсность с диапазоном средневесовых молекулярных масс 10000–300000. Молекулы ГК насыщены функциональными группами: карбоксильными, фенольными и спиртовыми гидроксильными, хиноидными, метоксильными, амино- и амидогруппами. Особенности молекулярного строения и свойств ГК (парамагнетизм, наличие сопряженных конденсированных структур с общим электронным облаком, донорно-акцепторные свойства, способность к ионному обмену) определяют высокую биологическую активность и многообразие воздействий на живые организмы [1].

Установлено, что гуминовые кислоты оказывают непосредственное влияние на различные стороны жизнедеятельности организмов: белковый, фосфорный, нуклеиновый обмен, энергетические и транспортные процессы, синтез пигментов и витаминов, процессы деления и развития.

Из числа неспецифических индивидуальных соединений торфа большой интерес представляют аминокислоты, биогенные амины, низкомолекулярные органические кислоты, полисахариды различного строения, ферменты, витамины, растительные пигменты и др. Многие из этих соединений обладают биологическим действием. Важной группой биологически активных веществ торфа являются фенольные соединения, которые образуются в процессе разложения растительных остатков. Из полифенолов идентифицированы флавоны, флавонолы и катехины. Из числа простых фенолов – ароматические альдегиды, фенолкарбоновые кислоты и спирты. Фенольные соединения занимают одно из центральных мест в обмене веществ, как растений, так и животных. Так, в качестве переносчиков кислорода они участвуют в процессе дыхания. Важнейшим свойством полифенолов является антиоксидантная активность, благодаря чему они являются важнейшим звеном в системе защиты организма от действия свободных радикалов [2].

Исследования, проведенные в животноводстве, ветеринарии и медицине убедительно доказывают эффективность и перспективность использования препаратов, полученных из торфа, в качестве биологически активных кормовых добавок, иммуномодуляторов, регуляторов метаболизма, гепатопротекторов, адаптогенов. Эти препараты положительно воздействуют на обменные процессы, способствует лучшей усвояемости питательных веществ рациона, повышению продуктивности, снижению заболеваемости и

падежа, повышению устойчивости к неблагоприятным факторам. Под их влиянием улучшается иммунный статус и общее состояние организма, повышается энергетический обмен, компенсаторные возможности организма. То есть гуматы оказывают полифункциональное действие, в основе которого лежит их способность активизировать метаболические процессы [2, 3].

Гуминовые препараты могут быть использованы и в практике ветеринарной медицины в качестве иммуномодуляторов, адаптогенов, стресс-корректоров, эффективных энтеросорбентов, способствующих выведению из организма токсинов микробного, грибного происхождения, солей тяжелых металлов, радионуклидов. На их основе можно создать и лечебные препараты, обладающие атимикробным действием. Таким образом, высокий потенциал биологической активности, антитоксические свойства и стимулирующее влияние на механизмы резистентности свидетельствуют о перспективности использования гуминовых препаратов не только в животноводстве, но и в ветеринарии.

В Институте природопользования НАН Беларуси разработан ряд биологически активных кормовых добавок для животных, технология получения которых заключается в химической деструкции торфа при условиях, обеспечивающих активизацию гуминовых кислот и перевод в растворимое состояние других биологически активных соединений торфа[2]. Одной из них является кормовая добавка для птицы «Гумосил».

Изучено влияние Гумосила на продуктивность и резистентность птицы на цыплят-бройлерах 20-тидневного возраста. Две группы по 25 голов в каждой содержалась на обычном рационе, но цыплятам второй группы выпаивали с водой Гумосил из расчета 0,5 мл на голову в сутки в течение 10 дней. Продолжительность опыта – 30 дней. Для определения влияния Гумосила на специфический иммунный ответ перед началом опыта птица была вакцинирована против болезни Ньюкасла. До начала опыта (фон), а также через 15 и 30 дней проводили измерения массы тела птиц и иммунобиологические исследования крови.

Среднесуточный привес в группе цыплят, получавших Гумосил, был на 1,5 г (3 %) выше, чем в контрольной группе, табл. 1.

*Таблица 1.* Влияние Гумосила на динамику массы тела цыплят-бройлеров

Показатель	Группа 1 (контроль)			Группа 2 (опыт)		
	фон	15-й день	30-й день	фон	15-й день	30-й день
Масса	891±10,3	1463±18,4	2393±30,3	889±14,3	1520±30,8	2455±28,5
Привес	50,7			52,2		



Гумосил оказал положительное влияние также на иммунологический статус птицы, о чем свидетельствует динамика иммунобиологических показателей: бактерицидной активности сыворотки крови (БАСК), активности лизоцима (ЛАСК), содержание Т- и В-лимфоцитов, иммуноглобулинов, а также титров антител к вирусу ньюкассской болезни, табл. 2.

Таблица 2. Влияние Гумосила на динамику иммунобиологических показателей и иммуногенез после вакцинации цыплят-бройлеров

Показатель	фон	Группа 1		Группа 2 (опытная)	
		15 дней	30 дней	15 дней	30 дней
БАСК, %	34,5±0,8	20,6±0,4	15,6±0,3	23,0±1,1	16,8±2,1
ЛАСК, %	5,9±1,1	7,7±2,3	6,8±2,1	12,9±1,0	7,8±2,5
Т-лимфоциты, %	15,4±0,6	9,0±1,2	11,5±1,2	11,0±2,9	13,5±2,2
В-лимфоциты, %	5,1±0,5	3,0±0,5	7,2±0,5	5,0±1,0	8,3±1,0
Иммуноглобулины, ед.	4,6±0,7	5,4±0,7	5,9±0,7	6,4±0,4	6,6±0,6
Титр антител, Ig <sub>2</sub>	1,6±0,1	4,3±0,2*	4,2±0,2*	5,4±0,2	6,1±0,2

\* достоверное отличие с группой P<0,01

Данные таблицы показывают нормализующее влияние Гумосила на основные показатели иммунобиологической реактивности и достоверно более высокие титры антител к вирусу в крови опытных цыплят.

Таким образом, Гумосил оказал положительное влияние на динамику массы птицы, ее иммунобиологическую реактивность и на специфический иммунный ответ после вакцинации цыплят против болезни Ньюкасла.

#### Список литературы

1. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов.– М.: Изд-во МГУ, 1985. – 376 с.
2. Томсон А.Э. Торф и продукты его переработки / А.Э. Томсон, Г.В. Наумова. – Минск: «Беларуская навука», 2009. – 327 с.
3. Полуянова И.Е. Биологическая активность гуминовых веществ, получаемых из торфа, возможность их применения в лечебной практике / И.Е. Полуянова // Клиническая практика и здоровье. – 2017. – № 4. – С. 114–122.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА ПОСЛЕ ПЕРОКСИДНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ТОПИНАМБУРА

Cellulose nowadays is in extreme demand. It is used not only for different kinds of paper but also for manufacture of construction materials, in chemical industry and medicine. However, its production is not eco-friendly. New raw materials along with new ways of production of cellulose materials can help humanity to solve environmental problems. Received cellulose product should be explore in order to use it in the most effective way.

Повышение экологичности целлюлозно-бумажного производства является одним из приоритетных направлений развития отечественной промышленности. Применение недревесного сырья поможет сократить вырубку леса и получить беленые целлюлозные продукты при пероксидной обработке, проводимой без выделения вредных веществ.

Перспективным недревесным сырьем для получения волокнистых полуфабрикатов является топинамбур – растение с широким ареалом произрастания, имеющее в настоящее время лишь одно направление использования – из его клубней выделяют инулин. Однако вегетативная часть, имеющая в своём составе до 40% целлюлозы, является отходом, что делает топинамбур актуальным для комплексной переработки.

Топинамбур был собран в черте города Санкт-Петербурга в октябре. Характеристики химического состава (масс.% от абсолютно сухого сырья) вегетативной части топинамбура представлены в таблице 1.

Таблица 1. Компонентный состав вегетативной части топинамбура

Компонент	Содержание, масс. %
Водорастворимые вещества	52
Эфирорастворимые вещества	1
Лигнин Комарова	14
Целлюлоза и трудногидролизуемые полисахариды	33

Для делигнификации использовали 9% раствор  $H_2O_2$ . Процесс протекал при температуре 80°C в течение 180 минут. В качестве активатора сорбционной способности целлюлозного материала использовали неионогенное поверхностно-активное вещество (НПАВ) - неонол 9-10 в количестве 0,5% от массы абсолютно сухого сырья. Стебли предварительно измельчали.

вещества, содержание лигнина снижается в 1,5-2 раза в отсутствие и присутствии НПАВ.

В работе была проведена оценка сорбционной способности полученного материала по стандартной методике [1]. Сорбционное равновесие устанавливалось в течение 48 часов. В качестве адсорбтива использовали краситель метиленовый синий.

По результатам эксперимента определена предельная сорбция (моль/кг) рассчитаны удельные площади поверхности образцов (м<sup>2</sup>/г) и проведено сравнение с углеродным сорбентом АНП [2]. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики сорбентов

Наименование образца	Предельная адсорбция, моль/кг	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г
Целлюлоза пероксидной делигнификации	0,2	204
Целлюлоза пероксидной делигнификации с ПАВ	0,3	371
Углеродный сорбент АНП	-	350

Таким образом, целлюлозный материал, полученный при пероксидной обработки, обладает достаточно большой удельной поверхностью, которая увеличивается при совместном использовании пероксида с НПАВ и отвечает характеристикам, соответствующим стандартным углеродным сорбентам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. – введ. 01.01.1976. - М. : Изд-во стандартов, 1999. - 3 с.
2. С.И Половнева, В.В Ёлшин, А.А Носенко. Удельная поверхность активных углей в процессах десорбции и реактивации //Фундаментальные исследования. 2015. № 2 (часть 6). - С. 1187-1193.

## Алфавитный указатель

- Eivazi A. 80  
Fiskari J. 80  
Nazarova Z.M. 221  
Pettersson G. 80  
Turakulov F.M. 221  
Агабеков В.Е. 259  
Аким Э.Л. 86  
Албулов А.И. 25  
Аникеенко Е.А. 241, 255  
Антонова В.С. 163  
Атаханов А.А. 28, 124  
Ашуров Н.Ш. 124  
Бабич Н.А. 121  
Баранова А.Е. 30  
Белесов А.В. 126, 137, 255  
Белоусов М.В. 129  
Белый В.А. 13  
Бенько Е.М. 33  
Бобожонов Э.И. 38  
Богданович Н.И. 104  
Боголицын К.Г. 16, 62, 66, 97, 117, 155,  
183, 190, 197, 233  
Бозоров Н.И. 124  
Бойкова Т.Е. 108  
Бойцова Т.А. 98, 206  
Братишко К.А. 59, 129  
Броварова Д.А. 42  
Броварова О.В. 42  
Бровина В.С. 48  
Бровко О.С. 62, 66, 97, 155, 206  
Бункин А.Ф. 9  
Бурханова Н.Ж. 158  
Варламов В.П. 25  
Васильев А.В. 100, 187  
Васильевская Н.В. 126  
Вашукова К.С. 243, 255  
Вешняков В.А. 65, 90, 175, 204  
Возняковский А.А. 52  
Возняковский А.П. 52  
Вяткин Н.А. 65, 175  
Ганева Д.С. 83  
Гойибназаров И.Ш. 102  
Голубина О.А. 59  
Гоманьков А.В. 9, 113, 217  
Горшков Н.И. 106  
Горшкова Н.А. 62, 66, 155  
Гришанович И.А. 70  
Гришин М.Я. 9  
Гулькикова М.В. 72  
Гусакова М.А. 117, 190, 197, 233  
Демьянцева Е.Ю. 76, 78, 263, 270  
Деркачева О.О. 78, 91  
Диева А.Д. 76  
Добош А.Ю. 163  
Доброеева Л.К. 16  
Дубовый В.К. 78  
Дягилева А.Б. 83  
Евстигнеев Э.И. 100  
Епифанов А.В. 86  
Еремец В.И. 25  
Ёкубжанов М.Р. 90  
Жалилов Ж.З. 92  
Жильцов Д.В. 97, 206  
Жмакова Н.А. 266  
Закусило Д.Н. 100, 187  
Захаров В.В. 106  
Зелинская Э.И. 25  
Зубов И.Н. 65  
Зыкова М.В. 59, 129  
Иванченко Н.Л. 250  
Ивахнов А.Д. 97, 145, 193, 206, 211  
Игнатович Ж.В. 259  
Йулдошов Ш.А. 102  
Казаков Я.В. 121, 132, 237  
Калантаров М.Г. 19  
Калистратова А.В. 72  
Канарский А.В. 104  
Карманов А.П. 13, 52, 104, 113, 217  
Квасникова А.С. 250  
Кириллов А.С. 106  
Кожевников А.Ю. 179, 211  
Кокина Е.С. 108  
Конюхов В.Ю. 112  
Коптелова Е.Н. 153  
Косяков Д.С. 126, 137, 148, 161, 171,  
231, 255

Кочева Л.С. 13, 52, 104, 113, 217  
Красиков В.Д. 106  
Красикова А.А. 117  
Крутиков А.С. 78  
Крушевская Н.А. 121  
Кряжев А.М. 210  
Кудряшов Н.И. 112  
Кудышкин В.О. 124  
Кузиева М.М. 26  
Кузнецова М.В. 148  
Кукушкин В.Ю. 15  
Кутакова Н.А. 38, 153  
Кхоа Х.М. 237  
Ладесов А.В. 126  
Легкий Ф.В. 225  
Леднев В.Н. 9  
Лентищенко Л.В. 72  
Липин В.А. 215  
Логвинова Л.А. 129  
Лысаченкова М.М. 132  
Лысенко И.В. 129  
Львова Д.А. 137  
Лютоев В.П. 113  
Майер Л.В. 243  
Макаревич Н.А. 140  
Макарова Н.Л. 266  
Малахова И.И. 106  
Малков А.В. 126, 243  
Мамадиёров Б.Н. 28  
Маматмуродов Х.Б. 145  
Мамлеева Н.А. 33, 148  
Мамуров Н.Н. 38  
Мандыбура С.С. 38, 153  
Марзан А.С. 19, 266  
Маркова Е.В. 25  
Мерецкий А.М. 112  
Мирошниченко А.Г. 129  
Мирхолисов М.М. 259  
Михалев Д.А. 129  
Насонов И.В. 266  
Неверовская А.Ю. 52  
Нечаева М.Е. 155  
Новожилов Е.В. 243  
Нургалиев И.Н. 158  
Овчиникова Т.Ф. 266  
Одинцова С.Е. 215  
Окулова Е.О. 121, 237  
Онучина А.А. 161, 231  
Осовская И.И. 30, 48, 163  
Офицеров Е.Н. 72  
Паламарчук И.А. 62, 66, 155  
Панкина Г.В. 167  
Панюкова Н.С. 72  
Паршина А.Э. 16, 183  
Перминова И.В. 129  
Першин С.М. 9  
Петрова Е.А. 76  
Пехтерева В.С. 19  
Пиковской И.И. 171, 255  
Плахин В.А. 175  
Покрышкин С.А. 179, 237, 255  
Поломарчук Д.А. 183  
Почтовалова А.С. 247  
Просанков Д.С. 183  
Пузанов А.И. 187  
Пустынная М.А. 117, 190, 206  
Рачкова Н.Г. 13  
Рашидова С.Ш. 28, 92, 102, 124, 158  
Репина В.И. 193  
Русинов В.Л. 18  
Рыбников О.В. 86  
Рябухин Д.С. 228  
Самсонова Н.А. 117, 197  
Сарымсаков А.А. 92, 102, 201, 241, 253, 259  
Светлолобов А.Ю. 215  
Сдвиженский П.А. 9  
Селиванова Н.В. 117, 191  
Селянина С.Б. 65  
Семенов Э.И. 104  
Скребец Т.Э. 145, 193  
Скрипников Е.А. 204  
Слобода А.А. 97, 206  
Смирнова А.И. 83  
Смит Р.А. 76,78, 263,270  
Соболева И.В. 243  
Соколова Т.В. 19  
Старжинская Е.В. 210  
Сурсо М.В. 233  
Сыпалова Ю.А. 179, 211  
Тараченкова М.Н. 215  
Тельнова О.П. 113, 217

Тимошенко А.В. 72  
Томсон А.Э. 19, 2665  
Третьяков С.И. 38, 153  
Турдикулов И. 124  
Тышкунова И.В. 243  
Удоратина Е.В. 225  
Ульяновский Н.В. 137, 161, 231, 241  
Фадеева В.И. 228  
Фалёв Д.И. 231  
Фалёва А.В. 70, 161, 231, 243, 255  
Федоринова К.М. 25  
Федоскин И.А. 215  
Фирстова Н.Б. 86  
Фролов Г.Я. 86  
Фролова М.А. 25  
Хабаров Ю.Г. 65, 90, 175, 204  
Харланов А.Н. 33, 148, 167  
Ромашева М.М. 270  
Хвиюзов С.С. 117, 190, 197, 233  
Царюк Т.Я. 19  
Чарушин В.Н. 23  
Чернобельская С.А. 241  
Чухчин Д.Г. 132, 175, 243, 255  
Шапошникова Л.М. 13  
Шестаков С.Л. 243  
Шиловская Я.С. 247  
Шкаев А.Н. 250  
Шкаева Н.В. 183, 250  
Шукуров А.И. 253  
Шумянцев А.В. 33  
Шутский Н.А. 255  
Эргашев Д.Ж. 28  
Юнусов Х.Э. 92, 241, 259  
Якубова О.С. 263