

УДК 543.31

## ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА СТОЧНЫХ ВОД ДЛЯ ВНУТРИПРОИЗВОДСТВЕННОГО ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ\*

© *К.Г. Боголицын<sup>1\*\*</sup>, Е.А. Москалюк<sup>2</sup>, Н.М. Костогоров<sup>2</sup>, Е.В. Шульгина<sup>1</sup>, Н.Л. Иванченко<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru*

<sup>2</sup> *Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат, ул. Мельникова, 1, Новодвинск, 164900 (Россия)*

В соответствии с приоритетным направлением гармонизации технологического и экологического нормирования деятельности промышленных предприятий изучено влияние технологических факторов (породный состав древесины, степень делигнификации, технологический режим варки древесины) производства целлюлозных полуфабрикатов на состав и качественные характеристики сточных вод варочных отделов целлюлозно-бумажных предприятий. Дана характеристика особенностей компонентного состава биополимеров лигноуглеводной матрицы хвойных и лиственных пород древесины, их функциональной природы и саморганизации в древесном веществе. Показаны основные направления деградации химических связей в лигноуглеводном комплексе в процессе делигнификации и формирования состава фракций органических компонентов в локальных сточных водах. Обосновано применение взаимодополняемых интегральных параметров (ХПК, БПК<sub>5</sub>, общий и органический углерод, содержание лигнина, летучих фенолов) для внутрипроизводственного эколого-аналитического контроля и нормирования. Установлена корреляционная зависимость интегрального показателя ХПК с содержанием отдельных фракций органических соединений, содержащихся в сточных водах как продуктов деградации и химических превращений лигноуглеводной матрицы хвойной и лиственной древесины в процессе делигнификации. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии исследован состав и определены основные компоненты фенольной фракции сточных вод. Подтверждена корректность использования в системе внутрипроизводственного контроля ЦБП международной практики применения параметра «фенольный индекс».

*Ключевые слова:* сточные воды, производство целлюлозы, интегральные показатели, эколого-аналитический контроль, внутрипроизводственное нормирование.

### Введение

С принятием Федерального закона «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты РФ» от 21.07.2014 № 219-ФЗ в России наступил новый этап развития нормотворчества в природоохранной сфере, представляющий собой достаточно уверенный переход к гармонизации национального природоохранного законодательства с международными подходами, основанными на принципах наилучших технологий [1].

*Боголицын Константин Григорьевич* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

*Москалюк Евгения Анатольевна* – главный эколог, e-mail: moskalyuk.evgenia@aprm.ru

*Костогоров Николай Михайлович* – первый заместитель генерального директора – директор по производству, e-mail: kostogorov.nikolay@aprm.ru

*Шульгина Елена Валерьевна* – кандидат технических наук, заведующая лабораторией кафедры теоретической и прикладной химии, e-mail: e.shulgina@narfu.ru

*Иванченко Николай Леонидович* – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, e-mail: IvanchenkoNL@mail.ru

В рамках происходящего перехода к настоящему времени деятельность любого промышленного предприятия, эксплуатирующего объекты, оказывающие негативное воздействие на окружающую

\* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprpm.2021027871s

\*\* Автор, с которым следует вести переписку.

среду, сопровождается решением множества вопросов, направленных на внедрение наилучших доступных технологий, разработку стратегических и практических мер по получению комплексного экологического разрешения или разработки и утверждения программы повышения экологической эффективности. В 2019 году российские предприятия получили первые комплексные экологические разрешения, начался переход на наилучшие доступные технологии, инициированные Федеральным законом 219-ФЗ. Изменение системы экологического нормирования требует перестройки корпоративных систем экологического менеджмента, разработки экологических стратегий развития. Однако к настоящему времени на примере целлюлозно-бумажной отрасли можно ожидать в большей степени надстраивание прежней системы экологического регулирования экологических аспектов системой технологического регулирования, что может быть обосновано переходным периодом. В то же время анализ происходящих изменений в природоохранной сфере позволяет сделать вывод о неизбежности полноценной гармонизации законодательства России в области охраны окружающей среды с глобальными целями развития общества к 2030 году, нацеленными на внедрение экологически безопасных апробированных технологий.

На протяжении последних лет наблюдается заметное снижение негативного влияния предприятий целлюлозно-бумажной промышленности на окружающую среду. При росте объемов производства на 9.0%, объемы выбросов загрязняющих атмосферу веществ предприятиями отрасли снизились на 30%, а объемы сбросов сточных вод – на 27.5%. Отвечая на глобальные вызовы ответственного отношения к экологии, окружающей среде, борьбы с глобальными изменениями климата и максимальным повышением ресурсо- и энергоэффективности в рамках так называемой «Зеленой экономики», ведущие компании ЦБП России осуществляют модернизацию действующих и создание новых высокоэффективных производств [2]. Категорией, отражающими реальную картину уровня совершенства используемых на предприятии технологий переработки растительного сырья, могут служить качественные показатели и количественный состав производственных сточных вод.

Цель данной работы – установление взаимосвязи между технологическими и экологическими параметрами получения целлюлозных полуфабрикатов и использование последних при разработке приемов технологического нормирования в деятельности целлюлозно-бумажных предприятий. В качестве объекта исследования выбрано одно из ведущих предприятий химико-лесного комплекса, реализующее технологические процессы комплексной химической переработки древесины и производства всех основных видов целлюлозно-бумажной продукции.

### **Экспериментальная часть**

*Объекты исследования.* Анализу подвергали усредненную суточную пробу сточных вод производства небеленой сульфатной целлюлозы (хвойная щепка, выход целлюлозы 55.4%, степень провара – 84.4 единиц Каппа) и полуцеллюлозы (лиственная древесина: береза и осина в соотношении 50 : 50, выход полуцеллюлозы – 73.7%, степень провара – 127 единиц Каппа), отобранную в период с апреля по ноябрь 2019 г. объемом 1.5 дм<sup>3</sup>.

*Методы исследования.* Исследуемую сточную воду анализировали по следующим показателям: химическое потребление кислорода (ХПК) [3], биохимическое потребление кислорода (БПК<sub>5</sub>) [4], взвешенных веществ [5], сухого остатка [6], содержание летучих фенолов [7], скипидар [8], общего углерода [9], неорганического углерода [9], общего органического углерода [9], лигнинных веществ [10].

Хромато-масс-спектральный анализ индивидуального состава летучих фенолов проб сточной воды выполнен на газовом хромато-масс-спектрометре GC-MS QP2010 Ultra (Shimadzu) с масс-селективным детектором квадрупольного типа. Использовалась капиллярная колонка Rxi-5Sil: диаметр – 0.25 мм, толщина подвижной фазы – 0.25 мкм, длина – 30 м, температура устройства ввода – 280 °С, газ-носитель – гелий, поток через колонку – 1.0 мл/мин. Сканирование осуществлялось по полному ионному току (Scan) в диапазоне 30–600 m/z. Полученные хроматограммы были проанализированы с использованием библиотек масс-спектров NIST и Wiley.

### **Обсуждение результатов**

Принимая во внимание методические особенности осуществления эколого-аналитического контроля состава и качества вод, можно утверждать, что построение современных систем эколого-аналитического контроля и мониторинга должно основываться на проведении комплексных исследований компонентного состава с определением приоритетных групп загрязнений. При этом объем и качество производственных

сточных вод определяется целым рядом факторов: видом сырья и вырабатываемой продукции, производственной мощностью предприятия, совершенством и особенностями технологического процесса и т.д.

Прежде всего, рассмотрим основные химические аспекты, определяющие формирование состава и качество сточных вод варочно-промывного отдела. Основная цель варочного процесса – выделение из растительного сырья целлюлозного полуфабриката в неповрежденном виде с заданным остаточным содержанием лигнина (делигнификация) и гемицеллюлоз. Для этого варку ведут таким образом, чтобы разрушить лигноуглеводные связи и полидисперсную полимерную матрицу лигнина, модифицировать лигнин, придав ему гидрофильные свойства. Глубина данных химических процессов (степень делигнификации) определяется видом целлюлозной продукции. Результатом химических процессов является присутствие в варочных щелоках фрагментов макромолекул лигнина различной молекулярной массы и функциональной природы и продуктов деструкции полисахаридов. Анализ технологических операций варочного, промывного и очистного цехов свидетельствует о том, что несмотря на то, что степень отбора щелоков достигает 95%, производственные сточные воды загрязняются в результате попадания в них отработанных варочных щелоков.

И, таким образом, состав их органической компоненты во многом обусловлен особенностями функциональной природы и компонентного состава лигноуглеводной матрицы используемого растительного сырья (табл. 1) и технологическими аспектами реализации химических процессов варки древесины.

Механизм и кинетика варочных процессов определяется как составом варочного раствора, так и особенностями древесного вещества. Так, необходимо учитывать различие в аналитической структуре хвойной и лиственной древесины.

Исторически древесная матрица рассматривалась как «железобетон», т.е. композит, где целлюлоза выступает в роли арматуры, а лигноуглеводный комплекс – наполнителя [12]. Последующие исследования наглядно показали, что важной особенностью биомассы растений является то, что ее основу составляют не просто два наиболее распространенных в природе полимера – целлюлоза и лигнин, но и их уникальный комплекс [13], образование которого происходит на наноуровне в процессе радикальной дегидрогенизационной полимеризации монолигнолов под действием ферментативных систем растений и подчиняется законам детерминированного хаоса.

При рассмотрении древесной лигноуглеводной матрицы с позиций нанобиокомпозита и приемлемости тех или иных приемов воздействий на ее состояние необходимо исходить из характеристики закономерностей биосинтеза основных биополимеров (лигнин, целлюлоза, гемицеллюлозы), их термодинамического состояния, самоорганизации и взаимодействия на нано-, микро- и макроуровне при образовании древесного вещества [14–16].

Растительные клеточные стенки разнообразны по составу и структуре: полимеры клеточной стенки могут отличаться в разных участках одной клетки, одного организма или, тем более, различных видах растений, что обуславливает особенности процессов делигнификации. Так, в лиственной древесине лигнин в основном сосредоточен в срединной пластине (межклеточном пространстве), тогда как у хвойной большая часть его содержится во вторичном слое клеточной стенки. Различия проявляются и в функциональной природе основных компонентов древесного вещества. В лигнинах хвойных пород преобладают гваяцилпропановые единицы и в небольших количествах гидроксифенилпропановые и сирингилпропановые единицы в соотношении 94 : 5 : 1 соответственно. В составе лиственных лигнинов доля гваяцилпропановых единиц значительно меньше: в березовом лигнине Бьеркмана соотношение гваяцил : сиренгил примерно 1 : 1.

Многочисленные исследования показывают наличие лигноуглеводного комплекса в биомассе хвойных, лиственных и недревесных растений [17–19]. Образование химических связей между лигнином и гемицеллюлозами в лигноуглеводном комплексе рассматривается как нуклеофильное взаимодействие олигомерного хинонметида [20].

Таблица 1. Химический состав древесины, % [11]

Порода древесины	Целлюлоза	Лигнин	Гексозы	Пентозаны	Вещества, экстрагируемые горячей водой	Вещества, экстрагируемые эфирами (жиры, воски, смолы)
Хвойные						
Ель	42.5	28.1	12.3	10.3	1.9	2.5
Сосна	50.6	27.5	11.8	10.4	2.3	3.4
Лиственные						
Осина	43.6	20.1	2.0	26.0	2.3	1.6
Береза	41.0	21.0	3.0	28.0	2.2	1.8

Последующие исследования подтвердили, что лигнин и гемицеллюлозы ковалентно связаны и образуют лигноуглеводные комплексы [21].

Так, в работах [22, 23] сообщается, что более 50% лигнина в хвойных породах и 17% в лиственных породах ковалентно связаны с целлюлозными компонентами древесины. Также в древесине предполагается наличие связи между лигнином и пектином.

Связи между лигнином и углеводами образуются в условиях биосинтеза лигнина. Всего выявлено восемь различных типов лигноуглеводных связей: бензиловая простая эфирная, бензиловая сложная эфирная, гликозидная или фенилгликозидная, полуацетальные, ацетальные, феруловые и диферуловые сложные эфирные связи, которые связаны с лигнином в 4-ОН и 4-О положениях [24].

Есть несколько гипотез о структурах и составе ЛУК хвойных пород. Балакшин и др. [25] заявили, что бензиловые простые эфирные связи в ЛУК хвойных пород в основном образованы маннозой. В другом исследовании [26] предположили, что ксилоза является основным углеводом, вовлеченным в простые эфирные связи, в то время как манноза связана фенил-гликозидными связями. Лоуоко и др. [27] предполагают, что лигнин, входящий в ЛУК, имеет две различные структуры: один тип соединен с ксиланом, а другой – с глюкоманнаном. Предполагается, что ксилан линейно связан с лигнином, в то время как комплексы глюкоманнан-лигнин имеют разветвленные структуры. В другом исследовании [28] сообщается, что фракции ксилан-лигнин и глюкоманнан-лигнин, выделенные из древесины ели, имеют конденсированный и линейный характер структуры соответственно. Ойнонен и др. [29] предположили наличие случайных перекрестных связей между галактоглюкоманнаном, ксиланом и лигнином в норвежской ели. Даммстром и др. [30] предположили, что ксилан в твердой древесине представлен в трех формах, одной из которых является глюкуроноксиан, прикрепленный к целлюлозным блокам, вторая образована ксиланом, входящим в состав ксилан-лигниновых комплексов, а третья – это свободный ксилан. Косидзима и Ватанабэ [21] утверждают, что ксилоза является основным сахаром, участвующим в образовании бензиловых эфирных связей. В других исследованиях [31] сообщается, что 50% глюкановых фрагментов участвуют в образовании бензиловых эфирных связей с вкладом 5–10% ксилана. Такахаси и Косидзима [32] утверждают, что лигнин и глюкуроноксиан связаны бензиловыми сложными эфирными связями с 30% уроновой кислоты; ЛУК лиственной древесины имеет структуру в виде очень длинной полисахаридной цепи, соединенной с несколькими крупными фрагментами лигнина.

Итак, основные типы связи лигнина с нецеллюлозными полисахаридами: простые эфирные связи в  $\alpha$ -положении фенилпропановых единиц; сложноэфирные связи фенилпропановых единиц со звеньями глюкуроновой кислоты; фенилгликозидные связи. Число лигнин-углеводных связей в лигноуглеводных комплексах 1–2% от общего числа связей между звеньями мономеров лигнина.

Таким образом, многообразие химического компонентного состава древесного вещества, химической природы биополимеров лигноуглеводной матрицы, особенностей ее самоорганизации и трансформации в процессе делигнификации (расщепление  $\beta$ -арил-эфирных углерод-углеродных связей в фенольных и нефенольных единицах лигнина, лигно-углеводных связей, гидролитическая фрагментация углеводной компоненты) приводят к формированию многокомпонентной системы (отработанный варочный щелок и сточные воды) с существенно различающимися по химической природе и свойствам фракциями органических соединений.

В целом, в мировом производстве сульфатной целлюлозы количество органических веществ черных щелоков оценивается примерно в 100 млн. т/год, в том числе примерно 500–600 кг лигнина и его продуктов на 1 т целлюлозы.

Сульфатный черный щелок представляет собой водный раствор сложной смеси органических и неорганических соединений (табл. 2). Неорганическая составляющая представлена главным образом натриевыми солями. Содержание органической части составляет 50–70 масс.% от массы сухого остатка, рН отработанного щелока – 10–12.5. Органические вещества представлены продуктами деструкции компонентов древесины. Так, в состав эфирорастворимых веществ щелока входят как экстрактивные вещества древесины и продукты их превращения, так и продукты деструкции лигнина (низкомолекулярные ароматические соединения). При варке древесины лиственных пород образуется большое количество летучих кислот (12–15 масс.% от массы сухих веществ щелока), при варке хвойных пород – 7–13 масс.%. Водорастворимые соединения представлены гидроксикислотами, образовавшимися при щелочной деструкции полисахаридов. Содержание сахаров в щелоке, вследствие их превращения в реакциях сульфатной варки, невелико.

Тенденция к повышению выхода целлюлозы на предприятиях, вырабатывающих полуцеллюлозу, обусловила новые проблемы в технологии регенерации химикатов, связанные с изменением соотношения

между органическими и неорганическими компонентами в отработанном щелоке за счет уменьшения органической части щелока.

Таким образом, качественные характеристики производственных сточных вод могут служить критерием оценки эффективности осуществляемых технологий, качества целлюлозного полуфабриката и разработки принципов экологического и технологического нормирования в деятельности целлюлозно-бумажных предприятий.

Многокомпонентность и различие функциональной химической природы компонентов сточных вод определяет их как сложную аналитическую матрицу, характеризующуюся многовариантными показателями оценки экологического состояния и качества. Несопоставимость оценок по отдельным показателям, сведение этих оценок лишь к констатации факта о соответствии воды требуемым нормативам наряду с невысокими точностными характеристиками многих стандартизованных методик приводят к трудностям в получении надежной и достаточной для принятия каких-либо решений информации. Эти недостатки исключаются при разработке системы оценки качества вод на основе интегральных показателей – количественной характеристики, определяемой непосредственным измерением и соответствующей совместному влиянию содержащихся в воде компонентов-загрязнителей на качество. При этом, как было показано ранее при анализе функциональных свойств биополимеров, состава лигноуглеводного комплекса, их превращениям в процессе делигнификации продукты деструкции древесного вещества, переходящие в варочный щелок, и сточные воды различаются как по кислотно-основным, так и по окислительно-восстановительным свойствам. Поэтому важнейшей научной и практической задачей при разработке эффективной системы эколого-аналитического контроля является оценка как суммарного вклада компонентов в интегральный показатель качества сточных вод, так и отдельных групп органических соединений. Важнейшими обобщенными показателями, характеризующими присутствие органических веществ в воде, являются химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическая потребность в кислороде (БПК), содержание общего и органического углерода.

Анализ результатов будем основывать на взаимосвязи вариации технологических параметров варки небеленой сульфатной целлюлозы (СФА) и полуцеллюлозы (ПЦ) с качественными показателями производственных сточных вод, оцениваемыми по значениям параметров ХПК, БПК<sub>5</sub>, общий и органический углерод, содержание лигнина и летучей фракции фенола (табл. 3).

Влияние породного состава, используемого для выработки целлюлозной продукции, можно проследить по распределению доли отдельных фракций в суммарном значении ХПК сточных вод. Анализ методик определения углерода на ТОС приборе показывает, что инфракрасный датчик прибора определяет концентрацию CO<sub>2</sub>, образовавшуюся в результате окисления углеродсодержащих соединений при температуре 700 °С. Лигнин в сточных водах – конденсированный сульфированный полимер, устойчивый к внешним воздействиям. И при данной температуре его деструкция на низкомолекулярные продукты и их окисление до CO<sub>2</sub> маловероятно. Следовательно, определяемое значение параметра «содержание общего углерода» будет соответствовать концентрации лабильных форм углеродсодержащих соединений. Изменение соотношения в общем содержании фракций органических веществ в щелоке легко- и трудноокисляемых компонентов может быть оценено по параметру ХПК/БПК<sub>5</sub>.

Таблица 2. Групповой состав черного щелока [33]

Группа веществ	Содержание		
	ель	сосна	береза
Сухой остаток, масс.%	10.8	11.3	15.1
Летучие кислоты, масс.%			
- в растворе	1.3	1.4	2.2
- от массы сухого сырья	8.2	8.1	10.3
Органические (нелетучие) вещества, масс.% в растворе	6.6	7.2	8.5
Лигнин, масс.%:			
- в растворе	3.4	3.5	2.4
- от массы сухого сырья	21.5	20.3	11.3
Эфирорастворимые вещества, масс.%:			
- в растворе	1.3	1.4	1.1
- от массы сухого сырья	8.2	8.1	5.3
Водорастворимые вещества, масс.%			
- в растворе	1.9	2.3	5.0
- от массы сухого сырья	12.0	13.4	23.6

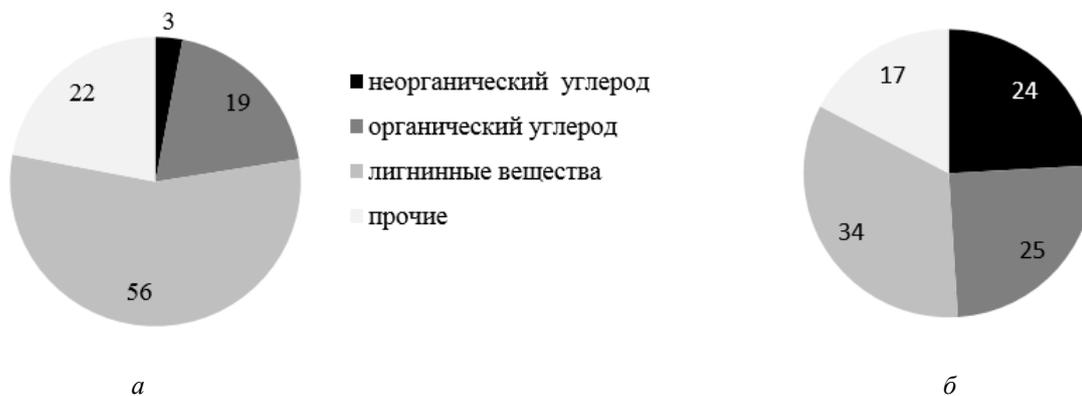
Таблица 3. Характеристика сточных вод по приоритетным показателям

Показатель		Единицы измерения	№ отбора проб								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
ХПК	СФА	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	700± ±105	448± ±67	534± ±80	776± ±116	1019± ±152	266± ±40	1044± ±157	833± ±125	2356± ±353
	ПЦ		71± ±14	198± ±40	422± ±63	123± ±25	51± ±10	276± ±41	55± ±11	142± ±28	126± ±25
БПК <sub>5</sub>	СФА	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	139± ±13	132± ±12	127± ±11	325± ±29	153± ±14	61± ±8	210± ±19	200± ±19	482± ±43
	ПЦ		22± ±3	8.0± ±1.0	5± ±2	43± ±6	0.66± ±0.17	187± ±17	9± ±1	19± ±3	15± ±2
Общий углерод	СФА	мг/дм <sup>3</sup>	263± ±21	100± ±14	174± ±24	183± ±26	521± ±42	491± ±39	382± ±31	293± ±23	808± ±65
	ПЦ		45± ±9	34± ±7	107± ±15	153± ±21	63± ±9	131± ±18	39± ±8	35± ±7	44± ±9
Органический углерод	СФА	мг/дм <sup>3</sup>	216± ±16	74± ±10	150± ±15	173± ±14	431± ±32	421± ±28	350± ±28	267± ±21	753± ±60
	ПЦ		10.0± ±8.9	10.2± ±6.4	88± ±10	117± ±15	20.0± ±9.9	121± ±10	19.1± ±5.6	22.6± ±6.3	16.5± ±6.9
Лигнинные вещества	СФА	мг/дм <sup>3</sup>	625± ±125	544± ±109	668± ±134	329± ±66	1195± ±239	2008± ±402	1267± ±253	1721± ±344	4871± ±974
	ПЦ		30.5± ±6.1	34± ±7	376± ±75	87± ±17	81± ±16	681± ±136	99± ±20	124± ±25	74± ±15
Летучие фенолы	СФА	мг/дм <sup>3</sup>	0.22± ±0.08	0.02± ±0.01	0.123± ±0.04	0.007± ±0.004	0.19± ±0.06	0.17± ±0.06	0.46± ±0.16	0.61± ±0.21	0.91± ±0.31
	ПЦ		45± ±9	0.17± ±0.06	0.54± ±0.18	0.57± ±0.20	0.54± ±0.18	0.28± ±0.10	0.85± ±0.29	0.16± ±0.05	0.96± ±0.33

Важным является наличие корреляционной зависимости интегрального показателя ХПК с содержанием отдельных фракций органических соединений, содержащихся в сточных водах как продуктов деструкции и химических превращений лигноуглеводной матрицы в процессе делигнификации древесины. Соответствующие зависимости для ХПК от содержания углерода и лигнинных веществ представлены на рисунке.

Перераспределение вклада фракций лигнинных веществ, общего и органического углерода свидетельствует о более глубокой делигнификации древесины в процессе варки небеленой сульфатной целлюлозы, а также значительной роли неорганического углерода в показателе ХПК стоков от варки лиственной древесины.

Особенности фракционной природы и свойств лигнинных веществ должны проявиться и в характере индивидуального состава фенольной фракции сточных вод. Значительную долю в органической фракции локальных и усредненных сточных вод составляет фракция фенольных соединений. Последняя включает летучие и нелетучие фенолы, высокомолекулярные фенолы и т.д. Ранее нами показано [34], что поступающая со сточными водами на биологическую очистку, многоатомные нелетучие фенолы окисляются недостаточно под действием микроорганизмов активного ила, а фракция летучих фенолов подвержена окислению: быстрее всех разрушается собственно фенол, медленнее – крезолы, еще медленнее – ксиленолы.



Соотношение содержания органических компонентов в параметре ХПК (%); а – производство небеленой сульфатной целлюлозы, б – производство полуцеллюлозы

С учетом особенностей состава щелока от варки хвойной (небеленая сульфатная целлюлоза) и лиственной (варка полуцеллюлозы) древесины представляет интерес проанализировать общее содержание и индивидуальный состав фенольной фракции сточной воды.

Хромато-масс-спектральным анализом установлено, что компонентный состав фракции летучих фенолов определяется в основном присутствием в стоках производства целлюлозы производных гваяцильных, а в стоках производства полуцеллюлозы – сирингильных структур.

В международной практике эколого-аналитического контроля общую оценку загрязнения воды фенолами, содержащими в параположении карбоксильную, гидроксильную, метоксильную группы, а также галогены и сульфогруппы (производные лигнина, образующиеся в процессах химической переработки древесины) определяют по методике ИСО 6439 «Качество воды. Определение фенольного индекса с 4-аминоантипирином. Спектрофотометрические методы после перегонки» [35] эти соединения дают окрашенные соединения с 4-аминоантипирином, а их суммарное содержание характеризуется параметром «фенольный индекс» (ФИ). Таким образом, фенольный индекс – обобщенный показатель, включающий группу летучих алкилфенолов: фенол, крезолы, ксиленолы и некоторые их изомеры. Кроме общей оценки загрязненности сточных вод фенольными соединениями (табл. 4), показатель «фенольный индекс», как было нами показано [33], может быть использован в системе внутрипроизводственного нормирования.

Таблица 4. Внутрипроизводственное нормирование по показателю фенольного индекса

№	Производство небеленой сульфатной целлюлозы			Производство полуцеллюлозы		
	Производительность, т в.с.ц.	Содержание летучих фенолов, кг	ФИ* ×10 <sup>6</sup>	Производительность, т в.с.ц.	Содержание летучих фенолов, кг	ФИ* ×10 <sup>6</sup>
1	337	1.10	3.25	197	0.275	1.4
2	441	0.101	0.23	191	0.280	1.47
3	514	0.624	1.21	172	0.864	5.0
4	789	0.041	0.05	472	1.96	4.15
5	768	1.23	1.60	196	1.06	5.39
6	402	1.06	2.64	207	0.542	2.62
7	935	3.04	3.24	669	4.19	6.26
8	672	3.80	5.65	990	0.906	0.915
9	852	5.83	6.80	828	5.51	6.65
	Среднее		2.74			3.76

\*ФИ =  $m_{лет.ф.} \cdot 10^{-3} / m_{ц-зы}$ , где  $m_{лет.ф.}$  – содержание летучих фенолов, кг;  $m_{ц-зы}$  – производительность воздушно-сухой целлюлозы, т.

**Выводы**

Выполненные исследования подтвердили обоснованность построения системы аналитического производственного контроля на основе взаимодополняемой информации об изменении содержания легко- и трудноокисляемых органических веществ в сточных водах по обобщенным показателям (ХПК, БПК<sub>5</sub>, фенольный индекс, общий и органический углерод).

*Хромато-масс-спектральный анализ индивидуального состава летучих фенолов выполнен на оборудовании ЦКП НО «Арктика».*

**Список литературы**

1. ФЗ № 219-ФЗ от 21.07.2014 (ред. от 26.07.2019) «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации» (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.01.2020).
2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТЦ1-2015. «Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги и картона». М., 2015. 465 с.
3. ПНД Ф 14.1:2.4.190-03. Количественный химический анализ. Методика определения бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости «Флюорат-02», СПб., 2003. 20 с.
4. ПНД Ф 14.1:2.3:4.123-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после n-дней инкубации (БПКполн) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах. М., 2004. 37 с.
5. ПНД Ф 14.1:2.3.110-97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации взвешенных веществ в пробах природных и сточных вод гравиметрическим методом. М., 2016. 15 с.

6. ПНД Ф 14.1:2.4.114-97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом. М., 2011. 14 с.
7. ПНД Ф 14.1:2.3:4.182-02. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». М., 2010. 31 с.
8. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984. 448 с.
9. ГОСТ 31958-2012. Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода. М., 2013. 15 с.
10. ПНД Ф 14.1:2.216-06. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей в поверхностных природных и сточных водах фотометрическим методом. М., 2011. 18 с.
11. Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы. М., 1960. 457 с.
12. Эриньш П.П. Строение и свойства древесины как многокомпонентной полимерной системы // Химия древесины. 1977. №1. С. 8–25.
13. Terashima N. Heterogeneity in formation of lignin. XI: Autoradiographic study of the heterogeneous formation and structure of pine lignin // Wood Sci. Technol. 1988. Vol. 22. Pp. 259–270.
14. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. и др. Физическая химия лигнина. М., 2010. 492 с.
15. Evstigneyev E.I., Shevchenko S.M. Structure, chemical reactivity and solubility of lignin: a fresh look // Wood Science and Technology. 2019. Vol. 53. N1. Pp. 7–47. DOI: 10.1007/s00226-018-1059-1.
16. 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. N4. Pp. 7–47. DOI: 10.1007/s00226-018-1008-z.
17. Takabe K. Ultrastructure and function of the cell // Wood molecular biology. Buneido Publ. Tokyo, 1994. Pp. 1–17.
18. Terashima N., Fukushima K., He L-F., Takabe K. Comprehensive model of the lignified plant cell wall // American Soc. Agronomy. 1993. Pp. 247–270.
19. Tarasov D., Leitch M., Fatehi P. Lignin–carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review // Biotechnol Biofuels. 2018. Vol. 11. 269. DOI: 10.1186/s13068-018-1262-1.
20. Freudenberg K. The constitution and biosynthesis of Lignin // Molecular biology, biochemistry and biophysics. New York: Springer, 1968. Pp. 47–122.
21. Koshijima T., Watanabe T. Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues. Berlin: Springer, 2003. 329 p.
22. Eriksson O., Goring D., Lindgren B. Structural studies on the chemical bonds between lignins and carbohydrates in spruce wood // Wood Sci Technol. 1980. Vol. 14. Pp. 267–279.
23. Jin Z., Katsumata K., Lam T., Iiyama K. Covalent linkages between cellulose and lignin in cell walls of coniferous and nonconiferous woods // Biopolymers. 2006. Vol. 83. N2. Pp. 103–110. DOI: 10.1002/bip.20533.
24. Kosikova B., Ebringerova A. Lignin–carbohydrate bonds in a residual soda spruce pulp lignin // Wood Sci and Technol. 1994. Vol. 28. Pp. 291–296.
25. Balakshin M., Capanema E., Gracz H., Chang H-M., Jameel H. Quantification of lignin–carbohydrate linkages with high-resolution NMR spectroscopy // Planta. 2011. Vol. 233. Pp. 1097–1110. DOI: 10.1007/s00425-011-1359-2.
26. Giummarella N., Zhang L., Henriksson G., Lawoko M. Structural features of mildly fractionated lignin carbohydrate complexes (LCC) from spruce // RSC Adv. 2016. Vol. 48. N6. Pp. 42120–42131.
27. Lawoko M., Henriksson G., Gellerstedt G. Structural differences between the lignin–carbohydrate complexes present in wood and in chemical pulps // Biomacromolecules. 2005. Vol. 6. Pp. 3467–3473. DOI: 10.1021/bm058014q.
28. Cheng C., Wang J., Shen D., Xue J., Guan S., Gu S., Luo K.H. Catalytic oxidation of lignin in solvent systems for production of renewable chemicals: a review // Polymers. 2017. Vol. 9. N6. 240. DOI: 10.3390/polym9060240.
29. Oinonen P., Zhang L., Lawoko M., Henriksson G. On the formation of lignin polysaccharide networks in Norway spruce // Phytochemistry. 2015. Vol. 111. Pp. 177–184.
30. Dammstrom S., Salmen L., Gatenholm P. On the interaction between cellulose and xylan, a biomimetic simulation on the hardwood cell wall // BioResources. 2009. Vol. 4. N1. Pp. 3–14.
31. Balakshin M., Capanema E., Berlin A. Isolation and analysis of lignin–carbohydrate complexes preparations with traditional and advanced methods: a review // Studies in natural products chemistry. 2014. Vol. 42. Pp. 83–111.
32. Takahashi N., Koshijima T. Ester linkages between lignin and glucuronoxylan in a lignin–carbohydrate complex from beech (*Fagus crenata*) wood // Wood Sci Technol. 1988. Vol. 22. Pp. 231–241.
33. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. СПб., 2005, 2007. 1142 с.
34. Боголицын К.Г., Соболева Т.В., Гусакова М.А. и др. Научные основы эколого-аналитического контроля промышленных сточных вод ЦБП. Екатеринбург, 2010. 167 с.
35. ИСО 6439:1990 Качество воды. Определение фенольного числа. Спектрометрические методы с применением 4-аминоантипирина после перегонки. М., 2008. 15 с.

*Поступила в редакцию 27 мая 2020 г.*

*После переработки 18 февраля 2021 г.*

*Принята к публикации 25 февраля 2021 г.*

**Для цитирования:** Боголицын К.Г., Москалюк Е.А., Костогоров Н.М., Шульгина Е.В., Иванченко Н.Л. Применение интегральных показателей качества сточных вод для внутрипроизводственного эколого-аналитического контроля производства целлюлозы // Химия растительного сырья. 2021. №2. С. 343–352. DOI: 10.14258/jcrpm.2021027871.

*Bogolitsyn K.G.*<sup>1\*</sup>, *Moskalyuk E.A.*<sup>2</sup>, *Kostogorov N.M.*<sup>2</sup>, *Shulgina E.V.*<sup>1</sup>, *Ivanchenko N.L.*<sup>1</sup> APPLICATION OF INTEGRAL QUALITY INDICATORS OF WASTEWATERS FOR INPRODUCTION ECOLOGICAL AND ANALYTICAL CONTROL OF CELLULOSE PRODUCTION

<sup>1</sup> Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia), e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

<sup>2</sup> Arkhangelsk Pulp and Paper Mill, ul. Melnikova, 1, Novodvinsk, 164900 (Russia)

The influence of technological factors (wood species, degree of delignification, the technological regime of pulping) of cellulose semi-products production on composition and qualitative properties of wastewaters of pulp and paper mills following priority of harmonizing of technological and ecological rationing of industrial enterprises. The features of the biopolymer's composition of the lignin-carbohydrate matrix of coniferous and deciduous species, its functional nature, and self-organization were provided. The main paths of chemical bond destruction in the lignin-carbohydrate complex during delignification and formation of the composition of organic fractions in local wastewaters were shown. The implementation of complementary indicators (COD, BODs, general and organic carbon, the content of lignin, and volatile phenols) for in-house ecological and analytical control and rationing was substantiated. The dependence of integral indicator COD from the content of fractions of organic components from wastewaters was established. These components are products of destruction and chemical transformation of the lignin-carbohydrate matrix of deciduous and coniferous wood produced during delignification. The composition and the main phenolic components of wastewaters were determined by gas chromatography with mass detection. The correctness of worldwide practice of using "phenolic index" in the system of in-house control of pulp and paper mill was justified.

*Keywords:* wastewaters, cellulose production, integral indicators, ecological and analytical control, in-house rationing.

### References

1. FZ N 219-FZ ot 21.07.2014 (red. ot 26.07.2019) "O vnesenii izmeneniy v Federal'nyy zakon "Ob okhrane ok-ruzhayushchey sredy" i ot del'nyye zakonodatel'nyye akty Rossiyskoy Federatsii" (s izm. i dop., vstup. v silu s 01.01.2020) [Federal Law N 219-FZ of 07.21.2014 (ed. From 26.07.2019) "On Amendments to the Federal Law" On Protection of approx Rouge environment "and Certain Legislative Acts of the Russian Federation" (rev. And ext., Intro. in force from 01.01.2020)]. (in Russ.).
2. *Informatsionno-tehnicheskiiy spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam ITS1-2015. «Proizvodstvo tsellyulozy, drevesnoy massy, bumagi i kartona»*. [Information and technical reference book on the best available technologies ITS1-2015. "Production of pulp, wood pulp, paper and cardboard"]. Moscow, 2015, 465 p. (in Russ.).
3. PND F 14.1:2:4.190-03. *Kolichestvennyy khimicheskyy analiz. Metodika opredeleniya bikhromatnoy okislyaye-mosti (khimicheskogo potrebleniya kisloroda) v probakh prirodnykh, pit'yevykh i stochnykh vod fotometricheskim metodom s primeneniyyem analizatora zhidkosti "Flyuorat-02"* [PND F 14.1:2:4.190-03. Quantitative chemical analysis. Methods for determining bichromate oxidizability (chemical oxygen consumption) in samples of natural, drinking and waste water by the photometric method using a fluid analyzer "Fluorat-02"]. St. Petersburg, 2003, 20 p. (in Russ.).
4. PND F 14.1:2:3:4.123-97. *Kolichestvennyy khimicheskyy analiz vod. Metodika vypolneniya izmereniy biokhi-micheskoy potrebnosti v kislorode posle n-dney inkubatsii (BPKpoln) v poverkhnostnykh presnykh, podzemnykh (gruntovykh), pit'yevykh, stochnykh i ochishchennykh stochnykh vodakh*. [PND F 14.1:2:3:4.123-97. Quantitative chemical analysis of waters. Technique for measuring biochemical oxygen demand after n-days of incubation (BOD full) in surface fresh, underground (ground), drinking, waste and treated waste waters]. Moscow, 2004, 37 p. (in Russ.).
5. PND F 14.1:2:3.110-97. *Kolichestvennyy khimicheskyy analiz vod. Metodika izmereniy massovoy kontsentratsii vzveshennykh veshchestv v probakh prirodnykh i stochnykh vod gravimetricheskim metodom*. [PND F 14.1:2:3.110-97. Quantitative chemical analysis of waters. Methods for measuring the mass concentration of suspended solids in samples of natural and waste waters by the gravimetric method]. Moscow, 2016, 15 p. (in Russ.).
6. PND F 14.1:2:4.114-97. *Kolichestvennyy khimicheskyy analiz vod. Metodika izmereniy massovoy kontsentratsii sukhogo ostatka v pit'yevykh, poverkhnostnykh i stochnykh vodakh gravimetricheskim metodom*. [PND F 14.1:2:4.114-97. Quantitative chemical analysis of waters. Methods for measuring the mass concentration of dry residue in drinking, surface and waste waters by the gravimetric method]. Moscow, 2011. 14 p. (in Russ.).
7. PND F 14.1:2:3:4.182-02. *Kolichestvennyy khimicheskyy analiz vod. Metodika izmereniy massovoy kontsen-tratsii fenolov (obshchikh i letuchikh) v probakh prirodnykh, pit'yevykh i stochnykh vod fluorimetricheskim meto-dom na analizatore zhidkosti "Flyuorat-02"*. [PND F 14.1:2:3:4.182-02. Quantitative chemical analysis of waters. Methods for measuring the mass concentration of phenols (total and volatile) in samples of natural, drinking and waste waters by the fluorimetric method on the fluid analyzer "Fluorat-02"]. Moscow, 2010, 31 p. (in Russ.).
8. Lur'ye Yu.Yu. *Analiticheskaya khimiya promyshlennykh stochnykh vod*. [Analytical chemistry of industrial wastewater]. Moscow, 1984, 448 p. (in Russ.).
9. GOST 31958-2012. *Voda. Metody opredeleniya sodержaniya obshchego i rastvorennogo organicheskogo ugleroda*. [GOST 31958-2012. Water. Methods for determining the content of total and dissolved organic carbon]. Moscow, 2013, 15 p. (in Russ.).
10. PND F 14.1:2.216-06. *Kolichestvennyy khimicheskyy analiz vod. Metodika izmereniy massovoy kontsentratsii ligninsul'fonovykh (lignosul'fonovykh) kislot i ikh soley v poverkhnostnykh prirodnykh i stochnykh vodakh fotometricheskim metodom*. [PND F 14.1:2.216-06. Quantitative chemical analysis of waters. Methods for measuring the mass concentration of lignin sulfonic acids and their salts in surface and waste waters by the photometric method]. Moscow, 2016, 15 p. (in Russ.).

\* Corresponding author.

- kim metodom*. [PND F 14.1:2.216-06. Quantitative chemical analysis of waters. Method for measuring the mass concentration of ligninsulfonic (lignosulfonic) acids and their salts in surface natural and waste waters by the photometric method]. Moscow, 2011, 18 p. (in Russ.).
11. Nikitin V.M. *Khimiya drevesiny i tsellyulozy*. [Chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1960, 457 p. (in Russ.).
  12. Erin'sh P.P. *Khimiya drevesiny*, 1977, no. 1, pp. 8–25. (in Russ.).
  13. Terashima N. *Wood Sci. Technol.*, 1988, vol. 22, pp. 259–270.
  14. Bogolitsyn K.G., Lunin V.V., Kosyakov D.S. i dr. *Fizicheskaya khimiya lignina*. [Physical chemistry of lignin]. Moscow, 2010, 492 p. (in Russ.).
  15. Evstigneyev E.I., Shevchenko S.M. *Wood Science and Technology*, 2019, vol. 53, no. 1, pp. 7–47. DOI: 10.1007/s00226-018-1059-1.
  16. Bogolitsyn K.G., Khviuzov S.S., Gusakova M.A., Pustynnaya M.A., Krasikova A.A. *Wood Science and Technology*, 2018, vol. 52, no. 4, pp. 7–47. DOI: 10.1007/s00226-018-1008-z.
  17. Takabe K. *Wood molecular biology*, Buneido Publ. Tokyo, 1994, pp. 1–17.
  18. Terashima N., Fukushima K., He L-F., Takabe K. *American Soc. Agronomy*, 1993, pp. 247–270.
  19. Tarasov D., Leitch M., Fatehi P. *Biotechnol Biofuels*, 2018, vol. 11, 269. DOI: 10.1186/s13068-018-1262-1.
  20. Freudenberg K. *Molecular biology, biochemistry and biophysics*. New York: Springer, 1968, pp. 47–122.
  21. Koshijima T., Watanabe T. *Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues*, Berlin: Springer, 2003, 329 p.
  22. Eriksson O., Goring D., Lindgren B. *Wood Sci Technol.*, 1980, vol. 14, pp. 267–279.
  23. Jin Z., Katsumata K., Lam T., Iiyama K. *Biopolymers*, 2006, vol. 83, no. 2, pp. 103–110. DOI: 10.1002/bip.20533.
  24. Kosikova B., Ebringerova A. *Wood Sci and Technol.*, 1994, vol. 28, pp. 291–296.
  25. Balakshin M., Capanema E., Gracz H., Chang H-M., Jameel H. *Planta*, 2011, vol. 233, pp. 1097–1110. DOI: 10.1007/s00425-011-1359-2.
  26. Giummarella N., Zhang L., Henriksson G., Lawoko M. *RSC Adv.*, 2016, vol. 48, no. 6, pp. 42120–42131.
  27. Lawoko M., Henriksson G., Gellerstedt G. *Biomacromolecules*, 2005, vol. 6, pp. 3467–3473. DOI: 10.1021/bm058014q.
  28. Cheng C., Wang J., Shen D., Xue J., Guan S., Gu S., Luo K.H. *Polymers*, 2017, vol. 9, no. 6, 240. DOI: 10.3390/polym9060240.
  29. Oinonen P., Zhang L., Lawoko M., Henriksson G. *Phytochemistry*, 2015, vol. 111, pp. 177–184.
  30. Dammstrom S., Salmen L., Gatenholm P. *BioResources*, 2009, vol. 4, no. 1, pp. 3–14.
  31. Balakshin M., Capanema E., Berlin A. *Studies in natural products chemistry*, 2014, vol. 42, pp. 83–111.
  32. Takahashi N., Koshijima T. *Wood Sci Technol.*, 1988, vol. 22, pp. 231–241.
  33. *Novyy spravochnik khimika i tekhnologa. Syr'ye i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshchestv. Ch. II*. [ew handbook of chemist and technologist. Raw materials and products of the industry of organic and inorganic substances. Part II.]. St. Petersburg, 2005, 2007, 1142 p. (in Russ.).
  34. Bogolitsyn K.G., Soboleva T.V., Gusakova M.A. i dr. *Nauchnyye osnovy ekologo-analiticheskogo kontrolya pro-myshlennykh stochnykh vod TsBP*. [Scientific foundations of ecological and analytical control of industrial waste water in pulp and paper industry]. Yekaterinburg, 2010, 167 p. (in Russ.).
  35. *ISO 6439:1990 Kachestvo vody. Opredeleniye fenol'nogo chisla. Spektrometricheskiye metody s primeneniye 4-aminoantipirina posle peregonki*. [ISO 6439: 1990 Water quality. Determination of the phenolic number. Spectrometric methods using 4-aminoantipyrine after distillation]. Moscow, 2008, 15 p. (in Russ.).

Received May 27, 2020

Revised February 18, 2021

Accepted February 25, 2021

**For citing:** Bogolitsyn K.G., Moskalyuk E.A., Kostogorov N.M., Shulgina E.V., Ivanchenko N.L. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 2, pp. 343–352. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021027871.