НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Материалы
VIII Всероссийской конференции
с международным участием

БАРНАУЛ 2020

Министерство науки и высшего образования РФ
Управление Алтайского края по пищевой, перерабатывающей,
фармацевтической промышленности и биотехнологиям
Российская технологическая платформа
«Биоиндустрия и Биоресурсы – БиоТех2030»
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Алтайский государственный университет

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Материалы VIII Всероссийской конференции
с международным участием



Барнаул
Издательство
Алтайского государственного
университета
2020

УДК 54(045)
ББК 24я431+35я431

Н 766

Н 766 Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы VIII Всероссийской конференции. 5–9 октября 2020 г. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2020. – 331 с.

ISBN 978-5-7904-2482-3.

В сборнике опубликованы доклады, представленные на VIII Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Материалы представлены по следующим направлениям: «Строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья»; «Состав, строение, физико-химические и медико-биологические свойства экстрактивных веществ, выделенных из растительного сырья»; «Усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки растительных материалов. Химия и технология целлюлозы и бумаги»; «Биотехнологические методы при переработке растительного сырья».

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

УДК 54(045)
ББК 24я431+35я431

Материалы конференции размещены в сети Интернет по адресу: konf.asu.ru/cprm/

ISBN 978-5-7904-2482-3

© Оформление. Издательство Алтайского государственного университета, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

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

Петрунина Е.А., Лоскутов С.Р. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ПОСЛЕ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 13

Бенько Е.М., Чухчин Д.Г., Лунин В.В. ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЙ В КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКЕ ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ ОЗОНОМ 16

Белаш М.Ю., Чесноков Н.В., Веприкова Е.В. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО В ПРОЦЕССЕ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА КОРЫ СОСНЫ 18

Бычков А.Л., Подгорбунских Е.М., Рябчикова Е.И., Ломовский О.И. ИЗМЕНЕНИЕ УЛЬТРАСТРУКТУРЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ 21

Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Красикова А.А., Хвиюзов С.С. ХИМИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ДРЕВЕСНОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ПЛАНТАЦИОННОМ ВЫРАЩИВАНИИ СЕЯНЦЕВ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ 21

Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Вигуль Д.О., Челбина Ю.В. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВАНИЛИНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 24

Ломовский О.И., Ломовский И.О. МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 26

Ковехова А.В., Арефьева О.Д., Земнухова Л.А., Коростылева Е.Е., Полякова Н.В. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ СТЕБЛЕЙ ТОПИНАМБУРА 28

Хвиюзов С.С., Гусакова М.А., Боголицын К.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СЕЯНЦЕВ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ РАЗВИТИЯ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ 31

Ковехова А.В., Арефьева О.Д., Земнухова Л.А. КАРБОНИЗИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ПОДСОЛНЕЧНИКА 33

Акентьева О.А., Амбросович Ю.А. АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД, ПОРАЖЕННЫХ СИБИРСКИМ ШЕЛКОПРЯДОМ 35

Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И. ВЛИЯНИЕ ПРЕПАРАТА ЭКО-СТИМ НА БИОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ЗЕРНА ПШЕНИЦЫ 36

Колесова К.В., Маркин В.И., Шипунов Б.П. ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ КАК РЕЗУЛЬТАТ ДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПОЛЯ 38

Кхоа Х.М., Макаров М.И., Окулова Е.О., Казаков Я.В. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТРОПИЧЕСКИХ ПОРОД РАСТЕНИЙ 39

Кузнецова-Стечкина К.Д., Калюта Е.В., Маркин В.И. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ОПАДА ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ И ЛУЗГИ ГРЕЧИХИ В КАЧЕСТВЕ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА ОВСА 42

Кушнир Е.Ю., Базарнова Н.Г., Геньш Т.С., Геньш К.В. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ И СОСНЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ 43

Ведерников Д.Н., Леонтьев Л.Л., Ерегина О.А., Кунцова М.Н., Любавина А.П., Фурин А.И. РАЗЛИЧИЯ В ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЧАСТЕЙ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ . 45

Шутский Н.А., Чухчин Д.Г., Болотова К.С., Покрышкин С.А., Новожилов Е.В. ИЗУЧЕНИЕ ЭКЗОСОМ ФЛОЭМЫ ЕЛИ 46

Гайдукова А.А., Колосов П.В., Маркин В.И. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВОДОРАСТВОРИМОГО ЛИГНИНА В ПРОДУКТАХ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ 49

Паршина А.Э., Боголицын К.Г., Алешина Л.А. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ 51

Соколова И.В., Солоха А.А., Селянина С.Б. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ЛИГНИНОВ 53

Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Золотухин В.Н., Бычин Н.В., Сакович Г.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ 54

Лутошкин М.А., Кузнецов Б.Н. ИЗУЧЕНИЕ ЭТАНОЛЛИГНИНОВ МЕТОДОМ ^{31}Р-ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ 57

Колесова К.В., Шипунов Б.П., Маркин В.И. ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ КАК РЕЗУЛЬТАТ ДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПОЛЯ 57

Муравьева Д.А., Маркин В.И., Колосов П.В., Чепрасова М.Ю. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОГО ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ ИЗЛУЧЕНИИ 59

II. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Мурадов М.Т., Каримов А.М., Бобакулов Х.М., Ботиров Э.Х. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА *PHLOMOIDES KAUFMANNIANA* 61

Каримов А.М., Бобакулов Х.М., Остроушко Ю.В., Ботиров Э.Х. ИССЛЕДОВНИЕ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ДВУХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА *SCUTELLARIA* 63

Рудаков О.Б., Черноусова О.В., Рудакова Л.В. ЦИФРОВАЯ ЦВЕТОМЕТРИЯ В КОНТРОЛЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 65

Ушанова В.М. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРОДУКТЫ ИЗ *ALLIUM VICTORIALIS* L. 67

Усманова Н.К., Каримов А.М., Бобакулов Х.М., Ботиров Э.Х. ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА *ARACHIS HYPOGAEA* L. 69

Эрнандес А.-М.П., Максимов А.Ф., Жукова А.А., Кудряшова Д.А., Момзякова К.С., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р., Кутырев Г.А. НОВЫЙ ГИБРИДНЫЙ АДСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫМ ПОЛИЭФИРОПОЛИБЕНЗОИЛТИОКАРБАМАТОМ 71

Исаева Е.В., Юферова Н.Ю. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ НА ГРУППОВОЙ СОСТАВ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ 72

Саранов И.А., Рудаков О.Б., Ветров А.В. РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ В КОНТРОЛЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КАЧЕСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ ДСК 73

Теплякова О.И., Душкин А.В. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕБУКОНАЗОЛА С РАСТИТЕЛЬНЫМИ МЕТАБОЛИТАМИ И ФУНГИЦИДА ФОЛИКУР, КЭ В БОРЬБЕ С БОЛЕЗНЯМИ ЛИСТЬЕВ ЯРОВОЙ МЯГКОЙ ПШЕНИЦЫ 77

Хвостов М.В., Душкин А.В., Метелева Е.С., Борисов С.А., Толстикова Т.Г., Поляков Н.Э. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА И ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК СРЕДСТВ ДОСТАВКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ 79

Тасова А.С., Зибарева Л.Н., Ревушкин А.С. СОДЕРЖАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАСТЕНИЙ *SILENE STYLOSA* BUNGE ВО ФЛОРЕ РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ 80

Петрова Н.В., Медведева Н.А. ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ У *BRUNNERA MACROPHYLLA* (ADAMS) I. M. JOHNST. НА РАЗНЫХ ФЕНОЛОГИЧЕСКИХ ФАЗАХ РАСТЕНИЯ 83

Чиркова В.Ю., Шарлаева Е.А., Макаренкова А.И. ВЛИЯНИЕ МЕСТА И ВРЕМЕНИ СБОРА НА СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРОФИЛЛА И КАРОТИНОИДОВ В ЛИСТЬЯХ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ (*URTICA DIOICA* L.) 85

Шарлаева Е.А., Чиркова В.Ю., Макаренкова А.И. ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ЛИСТЬЯХ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ (*URTICA DIOICA* L.), ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ АЛТАЙСКОГО КРАЯ 86

Павлова Л.В., Платонов И.А., Новикова Е.А., Пудовкина С.А. ЭКСТРАКЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОПОЛИСА ВОДОЙ В СУБКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ 88

Мамылов С.Г., Ломовский И.О. ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СМЕСИ КВЕРЦЕТИНА И ГЛЮКОЗЫ 89

Федорова Т.Е., Бабкин В.А. ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДРЕВЕСИНЫ КЕДРА (СОСНЫ СИБИРСКОЙ) *PINUS SIBIRICA* DU TOUR 90

Косман В.М., Тютина К.В., Дадали Ю.В., Карлина М.В. ПРОНИЦАЕМОСТЬ АГЛИКОНОВ НЕКОТОРЫХ ФЛАВОНОИДОВ В CACO2-МОДЕЛИ 92

Столповская Е.В., Трофимова Н.Н., Бабкин В.А. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА С ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНОМ 94

Кукина Т.П., Елшин И.А., Сальникова О.И. ТЕРПЕНОВЫЕ И АЛИФАТИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ МОЛОЧАЯ ЛОЗНОГО *EUPHORBIA VIRGATA* 96

Кириченко Е.Е., Черных И.В., Якушева Е.Н., Щулькин А.В., Карпушина И.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИСАХАРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦВЕТКОВ ПИЖМЫ ОБЫКНОВЕННОЙ И ТРАВЫ ДОННИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО НА АКТИВНОСТЬ ABCB1-БЕЛКА *IN VITRO* 99

Дьячковская К.А., Ломовский И.О. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КУРКУМИНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ 101

Абрекова Н.Н., Ахмедов О.Р., Махмудов С.Д., Атамуратов Ф.Н., Сагдуллаев Б.Т. ПРОВЕДЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ СУЛЬФАМЕТОКСАЗОЛА ПРОИЗВОДНЫМИ ПЕКТИНА 103

Наймушина Л.В., Зыкова И.Д. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ БЕЛЫХ ГРИБОВ ВИДА *BOLETUS EDULIS*, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ЧЕРНОГОРИИ И СИБИРИ 104

Пушкина Н.В. ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОРОСТКАХ *ZEA MAIZE* L. ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ДИАПАЗОНА 106

Невзоров В.Н., Кох Ж.А., Кох Д.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ В *VACCINIUM ULIGINOSUM L.*, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ 108

Зыкова И.Д., Ефремов А.А. АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДУШИЦЫ ОБЫКНОВЕННОЙ, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В КРАСНОЯРСКОМ КРАЕ 110

Зыкова И.Д., Ефремов А.А. АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПЛОДОВ *PASTINACA SYLVESTRIS* MILL., *PLEUROSPERMUM URALENSE* HOFFM. И *HERACLEUM DISSECTUM* LEDEB. В РЕАКЦИИ С ДИФЕНИЛПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ 112

Подгурская В.В., Гущина Е.С., Лукша Е.А., Савченко И.А., Корнеева И.Н. АНТРАЦЕНПРОИЗВОДНЫЕ ЩАВЕЛЯ ПРИМОРСКОГО И КНОРРИНГИИ СИБИРСКОЙ 114

Ефремов А.А., Зыкова И.Д. АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТЫСЯЧЕЛИСТНИКА ОБЫКНОВЕННОГО 116

Слободова Д.А., Горшкова Р.М., Халиков Д.Х., Новоселов Н.П., Панарин Е.Ф. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗЕЛЕНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ 118

Горшкова Р.М., Слободова Д.А., Ёрова Б.С., Халиков Д.Х., Панарин Е.Ф. ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕКТИНОВЫХ ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДОВ 119

Ефремов А.А., Зыкова И.Д. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ХВОЙНЫХ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ 120

Ефремов А.А., Зыкова И.Д., Сенашова В.А., Гродницкая И.Д., Пашенова И.Д. АНТИРАДИКАЛЬНАЯ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ОТДЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ЭФИРНОГО МАСЛА *PINUS SIBIRICA* DU TOUR И *ABIES SIBIRICA* LEDEB 122

Халиков С.С., Душкин А.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ 124

Хазиев Р.Ш., Гатиятуллина И.Р., Гумаров Р.Р., Елизарова Е.С. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СТАНДАРТИЗАЦИИ ТРАВЫ ЧАБРЕЦА 127

Халиков М.С., Мусаев М.Б., Халиков С.С., Арисов М.В. АРАБИНОГАЛАКТАН В СОСТАВЕ ПРОТИВОПАРАЗИТАРНОГО ПРЕПАРАТА ТРИКЛАФАСЦИД ПРИ ЛЕЧЕНИИ КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА 129

Савельева А.Н. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ КАЛЛУСНЫХ КУЛЬТУР ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО (*CENTAUREA SCABIOSA* L.) 131

Савельева Е.Е., Лапкина Е.З., Булгакова Н.А., Тютрина Е.С., Курбатский В.И. АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ РОДА *POTENTILLA* L. 133

Теренжев Д.А., Гумерова С.К., Любина А.П., Бушмелева К.Н., Белов Т.Г. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА АСТРОВЫЕ 134

Теплякова О.И., Кулагин О.В., Душкин А.В., Метелева Е.С. ИННОВАЦИОННЫЕ КОМПОЗИЦИИ ХИТОЗАНА С ТЕБУКОНАЗОЛОМ В ЗАЩИТЕ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ ОТ БОЛЕЗНЕЙ 136

Загоскина Н.В., Лапшин П.В., Назаренко Л.В. ОБ ЭКСТРАКЦИИ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ НАДЗЕМНЫХ ОРГАНОВ РАСТЕНИЙ КАЛАНХОЕ 137

Матвеев Д.А., Кондратьева Е.М. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА В СИСТЕМЕ АЦЕТОНИТРИЛ/HCl 139

Душкин А.В., Ляхов Н.З., Метелева Е.С., Евсеенко В.И., Хвостов М.В., Борисов С.А., Толстикова Т.Г., Поляков Н.Э., Селютина О.Ю., Цыганов М.А., Августинович Д.Ф., Мордвинов В.А. ГЛИЦИРРИЗИНОВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ НАТРИЕВАЯ СОЛЬ КАК НОВАЯ ОСНОВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ – КОМПЛЕКСОВ И МИЦЕЛЛ АНТИГЕЛЬМИНТНОГО ЛЕКАРСТВА ПРАЗИКВАНТЕЛЯ 141

Сунцова Л.П., Евсеенко В.И., Душкин А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И МЕМБРАННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСИЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ ФЛАВОНОИДОВ С ПОЛИСАХАРИДОМ АРАБИНОГАЛАКТАНОМ И ДИНАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ 143

Евсеенко В.И., Душкин А.В., Толстикова Т.Г., Хвостов М.В., Борисов С.А., Поляков Н.Э. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИМЕСУЛИДА С АРАБИНОГАЛАКТАНОМ И ДИНАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ 144

Попова Л.М., Анисимова А.О., Иванченко О.Б., Базарнова Ю.Г., Вершилов С.В., Няникова Г.Г. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ 12-БРОМ- И 12-СУЛЬФОДЕГИДРОАБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТ В ОТНОШЕНИИ КЛЕТОК МИКРООРГАНИЗМОВ 144

Давидянц Э.С. БИОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФИТОРЕГУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ 146

Мироненко Н.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 148

Garaev E.A., Nasibova T.A., Huseynova N.S. AMINO ACID COMPOUND OF *PEGANUM HARMALA* L. 150

Дрюк О.В., Букенова А.Т. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА 151

Мынбаева Ж.Т., Дрюк О.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНОГО СОСТАВА РАСТЕНИЯ *XANTHIUM STRUMARIUM* L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН 153

Кононова П.А., Селютина О.Ю., Поляков Н.Э. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ С МОДЕЛЬНЫМИ МЕМБРАНАМИ 155

Поляков Н.Э., Селютина О.Ю., Ким А.В., Душкин А.В., Хвостов М.В., Толстикова Т.Г., Власенко Н.Г. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРИРОДНЫХ ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДОВ ИЗ РАСТЕНИЙ СИБИРСКОГО РЕГИОНА КАК СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ 157

Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Хизриева С.С., Борисенко Н.И., Минкин В.И. СУБКРИТИЧЕСКАЯ ВОДА КАК СРЕДА ДЛЯ СИНТЕЗА ФЕНАНТРЕНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ 159

Антипова Е.А., Лейтес Е.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ ТРАВЫ *IRIS HIBRIDA* HORT, *IRIS SIBIRICA* L., *IRIS INSATA* THUNB 161

Курдюков Е.Е., Митишев А.В., Водопьянова О.А., Родина О.П., Шелудякова Ю.Б., Маскалёва Ю.Р. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ В СТЕВИИ ЛИСТЬЯХ 162

Харченко У.В., Арефьева О.Д., Панасенко А.Е., Земнухова Л.А. КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ СОЛОМЫ И ШЕЛУХИ РИСА КАК СОРБЕНТЫ МИКРООРГАНИЗМОВ 164

Ахмедов О.Р., Шомуротов Ш.А., Тураев А.С. ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕКТИНА С ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ГУАНИДИНОВЫМИ ГРУППАМИ 166

Миксон Д.С., Рощин В.И., Ларина К.Ю. ЭФИРНЫЕ МАСЛА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ 168

Адамов Г.В., Сайбель О.Л., Бурова А.Е., Даргаева Т.Д., Логвиненко Л.А., Шевчук О.М. ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПЛОДАХ ВИТЕКСА СВЯЩЕННОГО В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕСТА ЕГО ПРОИЗРАСТАНИЯ 170

Балаева Ш.А., Рамазанов А.Ш. ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА МАСЛА РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ ОТ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПЛОДОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ ЭКСТРАКЦИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА 171

Копытько Я.Ф. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУММЫ УГЛЕВОДОВ В НАСТОЙКАХ ЛАКОНОСА АМЕРИКАНСКОГО (*PHYTOLACCA DECANDRA* L.) 173

Репнин А.Ф., Рощин В.И. СВОБОДНЫЕ КИСЛОТЫ И УГЛЕВОДОРОДЫ КОРНЕЙ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО 175

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

Ефанов М.В., Коньшин В.В., Сартаков М.П. КСАНТОГЕНИРОВАНИЕ ТОРФА МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 177

Дудкин Д.В., Федяева И.М. ОСНОВЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ ЖИДКИХ ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 180

Мамлеева Н.А., Шумянцев А.В., Лунин В.В. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МАСС-СПЕКТРЫ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ОЗОНИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ *POPULUS TREMULA* 182

Бухтояров В.А., Бычков А.Л., Ломовский О.И. ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 184

Кустов А.В., Карелина А.А., Литвинова М.М., Межов В.Г. ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ ВИХРЕВОЙ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЛИНИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 185

Литвинова М.М., Карелина А.А., Кустов А.В., Гончарова Я.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СИЛЫ ИНЕРЦИИ НА ДИАМЕТР ПУЗЫРЯ ПРИ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССАХ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 187

Карелина А.А., Литвинова М.М., Кустов А.В. СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ СМЕСИ НА ВИХРЕВОЙ КОНТАКТНОЙ СТУПЕНИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 190

Стась И.Е., Михейлис А.В. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ 192

Попова Е.А., Стась И.Е. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ПЛЕНОК ХИТОЗАНА 195

Богаткова А.В., Кожухова Н.Ю., Фролов А.С., Войнов Н.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОСОДЕРЖАНИЯ В ГРАВИТАЦИОННО СТЕКАЮЩЕЙ ПЛЕНКЕ ЖИДКОСТИ 197

Шуркина В.И., Марченко Р.А., Алашкевич Ю.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГАРНИТУРЫ С КРИВОЛИНЕЙНОЙ ФОРМОЙ НОЖЕЙ 199

Агеев М.А. КОГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ БУМАЖНОГО ЛИСТА 201

Стась И.Е., Шлюндт И.Ф., Анисимова Е.А. ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ВОДЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ УЛЬТРАВЫСОКИХ ЧАСТОТ НА НАБУХАНИЕ БИОПОЛИМЕРОВ 203

Болотов В.М., Саввин В.М., Комарова Е.В., Воронцов И.Н. ПОЛУЧЕНИЕ САХАРНЫХ КОЛЕРОВ С КОМПЬЮТЕРНЫМ КОНТРОЛЕМ ЦВЕТНОСТИ 205

Антонова В.С., Осовская И.И. ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ 207

Гыргенова Е.А., Гоготов А.Ф., Бабкин В.А. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ВЛАГОСТОЙКОСТЬ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА 209

Ушаков А.В., Алашкевич Ю.Д., Кожухов В.А. ОТДЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА МАССЫ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ 210

Неверова Н.А., Бабкин В.А. РАЗРАБОТКА СУБСТАНЦИИ ВЕТЕРИНАРНОГО ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИСТВЕННИЦЫ 212

Кульченко Я.Ю., Калиникин Д.А., Дейнека В.И. ЭКСТРАКЦИЯ АНТОЦИАНОВ ПОДКИСЛЕННЫМИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ 214

Павлова Л.В., Платонов И.А., Пушкарев Г.А., Мотыжова В.Д., Улитина Л.М. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЙОДА ИЗ ЛАМИНАРИИ ЯПОНСКОЙ (*LAMINARIA THALLI*) СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ 217

Вититнев А.Ю., Алашкевич Ю.Д., Чистова Н.Г., Вититнева Ю.В. ОТДЕЛЬНЫЕ РАЗМЕРНО-КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА ПРИ ЕГО НОЖЕВОМ РАЗМОЛЕ 217

Ситникова А.Е., Шавыркина Н.А., Гладышева Е.К. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДЛЯ БИОСИНТЕЗА БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 220

Ломовский И.О., Макеева Л.А., Ломовский О.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ДИФФУЗИЮ В ПРОЦЕССАХ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ..... 221

Каплёв Е.В., Юртаева Л.В., Фролов А.С. ПАРАМЕТРЫ ТУРБУЛЕНТНОСТИ ПОТОКА ВОЛОКНИСТОЙ СУСПЕНЗИИ 223

Подгорбунских Е.М., Бычков А.Л., Ломовский И.О., Ломовский О.И. ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ СОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТЕПЛОВОЙ ДЕСОРБЦИИ ГАЗОВ..... 226

Воронин И.А., Алашкевич Ю.Д., Решетова Н.С. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ НА УСТАНОВКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНЕРЦИОННЫХ ТЕЛ..... 228

Атаманов А.А., Чеботарев В.В. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПЛОДОВ *SORBUS AUCUPARIA* НА ВЫХОД И СОХРАННОСТЬ БАВ ПРИ ЭКСТРАГИРОВАНИИ 230

Атаманов А.А., Кравченко В.А. ИЗВЛЕЧЕНИЕ АНТОЦИАНОВ ПРИ ЭКСТРАГИРОВАНИИ ПЛОДОВ *SORBUS AUCUPARIA* В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ 232

Атаманов А.А., Кокорин С.А. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПЛОДОВ РЯБИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ 234

Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Ворончихин В.Д., Смирнова М.А. НОВЫЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АНГЕЛИКАЛАКТОНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ..... 235

Земцов Д.А., Фролов А.С., Жукова О.П., Войнов Н.А. ВИХРЕВАЯ ТАРЕЛКА ИСЧЕРПЫВАЮЩЕЙ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ..... 236

Рябцева Т.А., Земцов Д.А. АЛГОРИТМ РАСЧЕТА КОЛОННЫ СО СТУПЕНЯМИ ПЛАСТИН ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕКТИФИКАЦИИ 238

Протопопов А.В., Шумилова Е.Ю., Нещадимова Е.А. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С КРАХМАЛОМ В НЕПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ 240

Протопопов А.В., Никитина Т.В., Шалимова А.И. ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С КАРБАМИДОМ..... 241

Усольцев О.А., Кожухов В.А., Алашкевич Ю.Д. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КАВИТИРОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ..... 242

Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Козырев Н.В., Вакутин А.Г., Сакович Г.В. НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛЕГКОВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ВЗРЫВЧАТЫХ СОСТАВОВ..... 243

Ефрюшин Д.Д., Корнев Д.В., Андреева А.С. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА СИСТЕМОЙ «ПИРИДИН – АЦЕТИЛХЛОРИД»..... 246

Ефанов М.В., Сартаков М.П., Коньшин В.В. БЕНЗИЛИРОВАНИЕ ТОРФА МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ..... 247

Люханова И.В., Алешина Л.А. РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЛАСТЕЙ БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ДЛЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ *MISCANTHUS SACCHARIFLONIS* 250

Романенко А.Ю., Ведерников Д.Н. ТЕНЗО-ИМПУЛЬСНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА БЕРЕЗОВУЮ ДРЕВЕСИНУ В БЕЛОМ ЩЕЛОКЕ 252

Павлов И.Н. ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА ПОСЛЕ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ..... 253

Коршунов А.О., Колчкова Е.С., Лазарев М.А., Радбиль А.Б. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖИРНЫХ И СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ИЗ СЫРОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА 255

Марченко Р.А., Шуркина В.И., Алашкевич Ю.Д. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ПАРАМЕТРА РАБОЧЕГО КОЛЕСА ТУРБИНЫ БЕЗНОЖЕВОЙ УСТАНОВКИ 256

Марченко Р.А., Шуркина В.И., Алашкевич Ю.Д. РАЗРАБОТКА УРАВНЕНИЙ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА БЕЗНОЖЕВОГО РАЗМОЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОДВИЖНОЙ ПРЕГРАДЫ 259

Протопопов А.В., Штепенко Д.Е. МОДИФИКАЦИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА КАРБАМИДОМ 261

Трескова В.И., Шипина О.Т., Хамзина Л.Ф. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 263

Кожухов В.А., Лучинкин С.Г., Алашкевич Ю.Д. ПРИМЕНЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 266

Халиков С.С., Бурлакова С.В., Власенко Н.Г., Чуликова Н.С., Малюга А.А. УНИВЕРСАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕПАРАТОВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ МЕТОДАМИ МЕХАНОХИМИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТИТЕЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ 268

Ефремов А.А., Первышина Г.Г., Ефремов И.А. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИНУЛИНА ИЗ ДИКОРАСТУЩЕГО СЫРЬЯ СИБИРСКОГО РЕГИОНА 269

Mikhailidi A.M., Kotelnikova N.E. ENVIRONMENTALLY FRIENDLY RECYCLING OF PAPER WASTES AS NOVEL CELLULOSE HYDROGELS 271

Mikhailidi A.M., Kotelnikova N.E. VERSATILE AND EFFICIENT FABRICATION OF NANO- AND MICRO- Cu AND Cu_2O PARTICLES ON FLAX FIBERS AND FABRICS USING COPPER SULFATE AND HYDRAZINE SULFATE IN ALKALI MEDIA 273

Морозов С.Ю., Чу Конг Нгьи, Спицын А.А., Пономарев Д.А. СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПАРОГАЗОВОЙ АКТИВАЦИЕЙ РАЗЛИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ 275

Васильева Д.Ю., Зверькова Е.В., Юртаева Л.В. ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ВОЛОКНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ 276

Алашкевич Ю.Д., Юртаева Л.В., Васильева Д.Ю., Решетова Д.Ю., Каретникова Н.В. ПРОЦЕСС РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ В ПОЛУЧЕНИИ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 278

Гончаров А.В., Решетова Н.С., Воронин И.А. ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ НОЖЕЙ РАЗМАЛЫВАЮЩЕЙ ГАРНИТУРЫ НА ОСНОВНЫЕ КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ 280

Медведев Е.А., Рябцева Т.А., Земцов Д.А., Войнов Н.А. СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТНОГО СКИПИДАРА 283

Протопопов А.В., Баев Д.С., Воротникова О.В., Гречко А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В СРЕДЕ НЕПОЛЯРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ 285

Протопопов А.В., Серова Ю.Е. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ ОМЫЛЕНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В СОАПСТОКАХ 286

Осовская И.И., Васильева А.П., Курзин А.В. ИК-СПЕКТРЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГУАРОВОЙ КАМЕДИ 288

Осовская И.И., Горбачев С.А., Химич Н.Н. ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДЫ В СИСТЕМЕ ДИОКСИД ТИТАНА – ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 290

Осовская И.И., Бородина А.М., Демьянцева Е.Ю. КСАНТАНОВАЯ КАМЕДЬ – СВЯЗУЮЩЕЕ В НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ ДРЕВЕСНЫХ ГРАНУЛ 292

Зыкова А.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ БЕРЕЗЫ. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ВЫХОД И СТРУКТУРУ ПОЛИСАХАРИДОВ 294

Скиба Е.А., Овчинникова Е.В., Миронова Г.Ф., Банзаракцаева С.П., Будаева В.В., Чумаченко В.А., Кащеева Е.И. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРЕДОБРАБОТКИ ШЕЛУХИ ОВСА НА КАЧЕСТВО ЭТАНОЛА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ЕГО ДЕГИДРАТАЦИИ В ЭТИЛЕН 296

IV. БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Мамаева О.О., Леконцева И.В., Исаева Е.В. БИОДЕСТРУКЦИЯ ПОСЛЕЭКСТРАКЦИОННОГО ОСТАТКА ПОЧЕК ТОПОЛЯ СИБИРСКИМ ШТАММОМ FP5-15 *FOMITOPSIS PINICOLA* 299

Кащеева Е.И., Скиба Е.А., Золотухин В.Н., Будаева В.В. РЕЦИКЛИЗАЦИЯ РАСТВОРА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ ШЕЛУХИ ОВСА 300

Миронова Г.Ф. ВЛИЯНИЕ АЦЕТАТНОГО БУФЕРНОГО РАСТВОРА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ШЕЛУХИ ОВСА 302

Шубаков А.А., Михайлова Е.А. ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИТНЫХ ГЕЛЕВЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНОВ 304

Голубев Д.С., Гисматулина Ю.А., Гладышева Е.К., Ситникова А.Е., Шавыркина Н.А., Будаева В.В. СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ 306

Шавыркина Н.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЛИЗАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ БИОСИНТЕЗА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ 308

Белашова О.В., Заушинцена А.В., Фотина Н.В. СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЛЛУСЕ *SCUTELLARIA MONGOLICA* K. SOBOL. 310

Феллер Е.Ю., Харитонова Н.В., Сильченко Т.Н., Афаньков А.Н., Коньшин В.В., Ефанов М.В. ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОСТИМУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТОРФА, ОБРАБОТАННОГО ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА 312

Коньшин В.В., Крахмалев В.А., Афаньков А.Н., Гришаева И.Н., Шаньшин Н.В. КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ ИЗ ЛУЗГИ ОВСА И ПОДСОЛНЕЧНИКА, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА 313

Dome K.V., Podgorbunskikh E.M., Bychkov A.L., Lomovsky O.I. MECHANICAL DISORDERING OF STARCH AS A RESULT OF MECHANICAL TREATMENT 314

Плешкова О.Г., Базарнова Н.Г., Микушина И.В., Теплякова Т.В., Щербаков Д.Н. ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНИНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ БАЗИДИАЛЬНОГО ГРИБА *PLEUROTUS OSTREATUS* 317

Дыбалев В.Д., Макеева Е.А., Карпицкий Д.А., Дробышева Е.А., Тихомирова Л.И. СОДЕРЖАНИЕ И НАКОПЛЕНИЕ СУММЫ ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ В БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ СЫРЬЕ *IRIS SIBIRICA* L. 319

Макеева Е.А., Дыбалев В.Д., Карпицкий Д.А., Тихомирова Л.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ СЫРЬЕ *IRIS SIBIRICA* L. СОРТ СТЕРХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 321

Карпицкий Д.А., Тихомирова Л.И. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ БИОТЕХНОЛОГИИ 323

Дробышева Е.А., Кононенко Д.А., Щербакова Л.В. АНАЛИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ *IRIS SPURIA* НА СУММАРНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ФЛАВОНОИДОВ 325

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 327

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

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ПОСЛЕ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Е.А. Петрунина, С.Р. Лоскутов

Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Академгородок, 50/28, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: institute_forest@ksc.krasn.ru, petrunina@ksc.krasn.ru

Целью настоящего исследования являлся сравнительный анализ термических характеристик натуральной коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.) и химически модифицированной коры с катионообменными свойствами после её использования по извлечения катионов меди из водного раствора.

Кору лиственницы модифицировали по методу фенолформальдегидной конденсации с использованием гидроксида натрия, серной и азотной кислот в качестве катализаторов [1]. Термогравиметрия (ТГ/ДТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведен с помощью приборов TG 209 F1 и DSC 204 F1 («NETZSCH», Германия); расчет энергии активации термического разложения экспериментальных образцов в окислительной атмосфере (воздух) сделан по методу Озавы-Флинна-Уолла (ОФУ) [2].

Визуальный контроль образцов модифицированной коры лиственницы, после извлечения меди из водного раствора сульфата меди осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа TM-1000 («HITACHI», Япония) с рентгеноспектральным анализатором SwiftED-TM EDX («Oxford Instruments Analytical Ltd.», Великобритания).

При контактировании с водным раствором сульфата меди модифицированная кора адсорбирует катионы Cu^{2+} (рис. 1). В работах [1, 3] обсуждается ионный обмен как основной механизм сорбции с образованием агрегатов сорбата на активных центрах биосорбента.

В дальнейшем изложении используются следующие обозначения: НКЛ – натуральная кора лиственницы; МКЛ-(СК,АК,ГН) – модифицированная кора в присутствии серной кислоты (азотной кислоты, гидроксида натрия) – биосорбент; МКЛ-СК(АК,ГН)-Cu – биосорбент после контактирования с раствором сульфата меди.

На рисунке 2, в качестве примера, приведены ТГ/ДТГ профили НКЛ, МКЛ-СК и биосорбента МКЛ-СК-Cu после контактирования с водным раствором сульфата меди.

С целью более наглядной и детальной визуализации различий термических характеристик исследованных образцов, на рисунке 3 представлены четвертые производные ДТГ-кривых (d^4(ДТГ)/$dt^4 = f(t)$, t – температура, °C) на примере образцов НКЛ и МКЛ-АК-Cu (другие биосорбенты очень сходны с МКЛ-АК-Cu).

В таблицах 1 и 2 представлены результаты обработки термогравиметрических данных с помощью пакета программ «NETZSCH Proteus Thermal Analysis 4.8.4». Температурный диапазон термического разложения экспериментальных образцов был разбит на отдельные участки между точками перегиба и экстремумов на ДТГ-кривой и на соответствующие им величины потери массы по ТГ-кривой. В таблице 2 приведены температура и величина максимумов скорости потери массы – $ДТГ_{max}$.

Для оценки кинетических различий термодеструции (конверсии) экспериментальных образцов рассчитаны зависимости энергии активации от степени конверсии (α) по изоконверсионной кинетической модели ОФУ [2, 4].

Вид ТГ- и ДТГ-кривых натуральной коры и биосорбентов существенно различается (рис. 2), что обусловлено, по-видимому, каталитическим действием адсорбированной меди. Число температурных интервалов, выделяемых по ДТГ-кривым биосорбентов с помощью пакета программ «NETZSCH Proteus Thermal Analysis 4.8.4» на два меньше, чем для НКЛ. В соответствии с этим изменились показатели потери массы (табл. 1). В температурном диапазоне термодеструкции углеводного комплекса «целлюлозный пик» ДТГ биосорбентов, в среднем, больше в 4,1 раза, соответствующего пика НКЛ (табл. 2). При достижении температуры ~450 °C, неразложившегося биосорбента остается около 13%, а НКЛ – 37%, что указывает на «вовлечение» в термодеструкцию лигнина биосорбентов при более низких температурах, чем лигнина НКЛ.

Температура максимумов и точек перегиба (рис. 3) на ДТГ-кривых биосорбентов с адсорбированной медью, не изменяется в диапазоне (А) (за исключением одной особой точки), в то время как для диапазонов (Б) и (В) она сдвинулась в область боле высоких значений на 5–20 °C по сравнению с НКЛ.

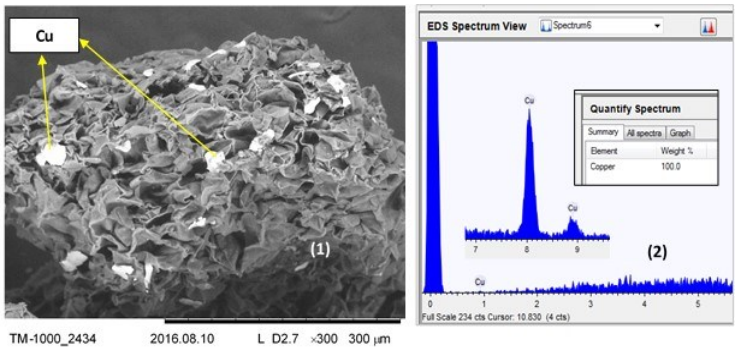


Рис. 1. СЭМ изображение частицы МКЛ-СК-Cu с агрегатами минеральных включений (1) и их энергодисперсионный спектр (2).

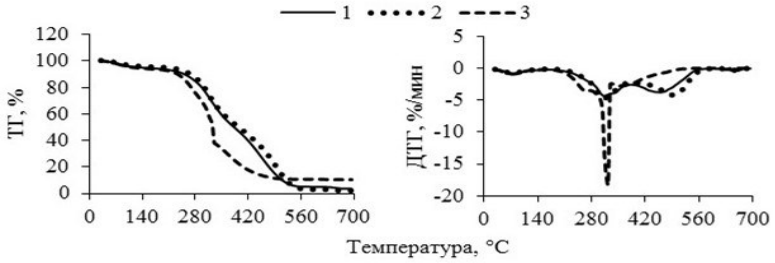


Рис. 2. ТГ/ДТГ профили термодеструкции экспериментальных образцов в окислительной среде (воздух) при нагревании со скоростью 10 °С·мин$^{-1}$: 1 – НКЛ, 2 – МКЛ-СК, 3 – МКЛ-СК-Cu.

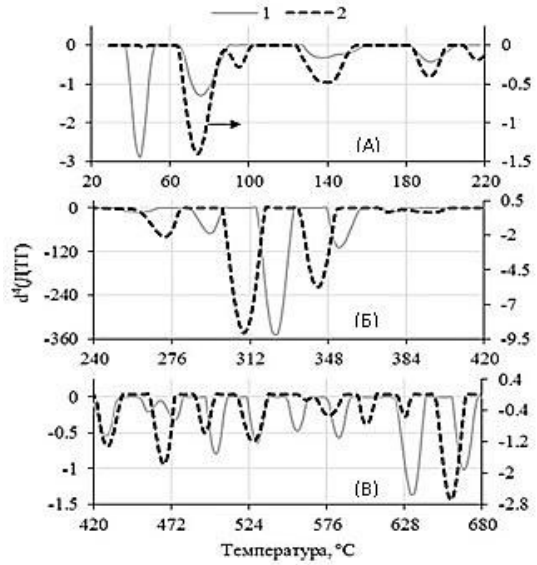


Рис. 3. Зависимость $d^4(\text{ДТГ})/dt^4 = f(t)$ для образцов МКЛ-АК-Cu (1) и НКЛ (2) в температурных диапазонах: (А) – испарения влаги, других летучих соединений и, частичного разложения гемицеллюлоз; (Б) – термодеструкции целлюлозы и, частично, гемицеллюлоз и лигнина; (В) – термического разложения лигнина и окисление образовавшегося угля

Таблица 1. Термическое разложение экспериментальных образцов в окислительной среде: температурные интервалы и соответствующая им потеря массы

Образец	Температурный интервал, °С ***Потеря массы***, %							ОМ, %
НКЛ	29–133 ***4,87***	133–168 ***0,74***	168–335 ***29,99***	335–381 ***14,03***	381–436 ***15,94***	436–578 ***29,58***	578–681 ***1,41***	3.66
МКЛ-СК-Cu	29–165 ***6,40***		165–276 ***16,64***	276–333 ***39,69***	333–544 ***26,80***		586–698 ***0,36***	10,18
МКЛ-АК- Cu	29–166 ***7,04***		166–276 ***18,24***	276–334 ***30,25***	334–553 ***27,17***		579–698 ***0,44***	5,30
МКЛ-ГН-Cu	29–163 ***7,71***		163–267 ***13,78***	267–336 ***45,30***	336–459 ***25,42***	459–523 ***2,04***	588–698 ***0,63***	5,11

Примечание. ОМ – остаточная масса, включающая зольные вещества и недоокисленный уголь.

Таблица 2. Показатели скорости термодеструкции коры лиственницы: температуры максимумов и соответствующие им величины ДТГ при нагревании образца со скоростью 10 °С·мин$^{-1}$ в окислительной среде

Образец	t_{max}	-ДТГ$_{max}$	t_{max}	-ДТГ$_{max}$	t_{max}	-ДТГ$_{max}$	t_{max}	-ДТГ$_{max}$	t_{max}	-ДТГ$_{max}$
НКЛ	77	0,81	–	–	314	4,25	459	3,73	656	0,36
МКЛ-СК-Cu	76	0,88	267	3,62	325	16,58	357	2,77	630	0,16
МКЛ-АК-Cu	77	0,95	261	3,92	326	19,74	374	2,48	632	0,18
МКЛ-ГН-Cu	79	1,00	–	–	328	15,64	369	3,08	636	0,21

Примечание. t_{max} – температура максимума на кривой ДТГ, °С; ДТГ$_{max}$ – скорость потери массы, %·мин$^{-1}$; прочерк означает отсутствие максимума на кривой ДТГ.

О влиянии адсорбированной меди на термическое разложение коры свидетельствует зависимость энергии активации термодеструкции от степени разложения (конверсии) вещества биосорбентов и величина суммарного экзотермического эффекта. Так, E_a для биосорбентов меньше энергии активации термического разложения НКЛ во всем интервале α; зависимость $E_a=f(\alpha)$ для НКЛ антибатна этой зависимости для всех биосорбентов МКЛ-(СК,АК,ГН)-Cu (рис. 4). Наличие экстремумов указывает на двухстадийность процесса термического разложения образов: при $0,1<\alpha<0,5$ происходит преимущественная термодеструкция углеводного комплекса, а при $0,5<\alpha<0,9$ – полифенольного. Величина суммарного экзотермического эффекта термического разложения биосорбентов МКЛ-(СК,АК,ГН)-Cu (по измерениям в опытах ДСК) на 6,6, 21,2 и 47,7% соответственно, меньше, чем для НКЛ.

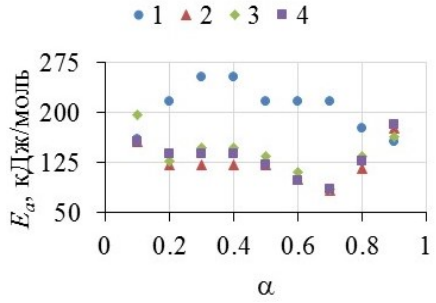


Рис. 4. Зависимость энергии активации от степени конверсии при термическом разложении образцов: 1 – НКЛ, 2 – МКЛ-СК-Cu, 3 – МКЛ-АК-Cu, 4 – МКЛ-ГН-Cu

Резюмируя изложенное отметим, что использование методов ТГ/ДТГ и ДСК является эффективным вариантом идентификации изменения свойств коры *Larix sibirica* Ldb., подвергавшейся химическому модифицированию для использования в качестве катионообменного биосорбента. Результаты анализа «термогравиметрического портрета» и ДСК биосорбентов МКЛ-(СК,АК,ГН)-Cu четко указывают на различия основных параметров протекания термодеструкции – температурных интервалов, энергии активации, стадийности процесса, тепловых эффектов, обусловленных адсорбцией меди.

В исследовании использовались приборы Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Семенович А.В., Шапченкова О.А., Анискина А.А., Лоскутов С.Р. Извлечение катионов Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Pb^{2+}, Ni^{2+} из водных растворов модифицированной корой // Вестник АлтГАУ. 2016. №10. С. 76–81.
2. Ozawa T.A. New Method of Analyzing Thermogravimetric Data // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1965. Vol. 38. N11. Pp. 1881−1886. DOI: 10.1246/bcsj.38.1881
3. Şen A., Pereira H., Olivella M.A., Villaescusa I. Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2015. N12. Pp. 391–404. DOI: 10.1007/s13762-014-0525-z.
4. Tyutkova E.A., Loskutov S.R., Shashkin A.V., Benkova V.E. Thermal analysis of earlywood and latewood of larch (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) found along the Polar tree line. Correlation of wood destruction values with climatic factors // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. Vol. 130. Pp. 1391–1397. DOI: 10.1007/s10973-017-6550-7.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЙ В КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКЕ ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ ОЗОНОМ

Е.М. Бенько[1], Д.Г. Чухчин[2], В.В. Лунин[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1/3, ГСП-1, Москва, 119991 (Россия), e-mail:benko_elena@mail.ru

[2] Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия).

Делигнификация растительного сырья является необходимым технологическим этапом в процессах получения целлюлозы и продуктов на ее основе. Использование для удаления лигнина озонирования имеет ряд преимуществ перед другими методами, что связано с высокой активностью и селективностью озона по отношению к лигнину и экологической безопасностью процесса.

В предыдущих работах [1, 2] исследована делигнификация пшеничной соломы при обработке озоном. Определена оптимальная влажность образца, обеспечивающая максимальную скорость реакции с озоном. Установлена зависимость содержания остаточного лигнина от удельного поглощения озона. Выяснена связь между расходом озона, содержанием лигнина и реакционной способностью предобработанной озоном соломы в процессах ферментативного гидролиза в сахара. Определен оптимальный расход озона в процессе предобработки соломы.

Комплексное изучение процесса озонной делигнификации включает также исследования на клеточном, ультраструктурном и молекулярном уровнях, необходимые для понимания изменений пространственного и временного распределения основных компонентов в клеточных стенках во время предобработки озоном. В настоящей работе проведено изучение структурных изменений пшеничной соломы в процессе озонирования с помощью методов сканирующей электронной микроскопии поперечных сколов.

Исследовали образцы пшеничной соломы (*Tritcum L.*) с размером частиц 0,6–1,0 мм, содержанием лигнина – 20%, целлюлозы – 40%, гемицеллюлоз – 24%. Озонирование проводили в проточном реакторе при комнатной температуре и начальной концентрации озона 50–60 мг/л. Расход озона рассчитывали по зависимостям концентрации озона на входе и выходе из реактора от времени. Озонированные образцы промывали водой и подвергали лиофильной сушке.

Морфологию образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM Sigma VP ZEISS (ускоряющее напряжение 10 кВ, детектор InLens). Влажные образцы соломы помещали в жидкий азот и проводили слом в поперечном направлении. Далее их фиксировали на держателе SEM в вертикальном положении, лиофильно высушивали (Labconco Free Zone 2,5) и проводили напыление. Использовано платино-палладиевое покрытие в соотношении Pt : Pd=80 : 20 толщиной не более 5 нм, полученное с помощью магнетронного напылительного устройства QUORUM Q150T ES.

Измерение диаметра микрофибрилл целлюлозы проводили на полученных изображениях с помощью программы SmartSEM.

Характеристики озонированных образцов пшеничной соломы (время озонирования, количество поглощенного озона и содержание остаточного лигнина) приведены в таблице.

Как показано ранее в [2], на начальном этапе озонирования соломы озон реагирует исключительно с лигнином, как наиболее реакционноспособным компонентом растительной биомассы. Первые 2 экв. O_3/ФПЕ – в расчете на фенилпропановую структурную единицу содержащегося в исходной соломе лигнина – (~2,5 ммоль O_3/г) расходуются практически только на взаимодействие с лигнином. При этом основным направлением реакции озона с лигнином является деструкция ароматических фенилпропановых структурных единиц лигнина с образованием карбоновых кислот, таких как муравьиная, глиоксалевая, уксусная. По мере разрушения лигнина в лигнин – полисахаридной матрице могут происходить структурные изменения и иные процессы, затрудняющие доступ озона к остаточному лигнину. При этих условиях скорость реакции озона с лигнином падает, и озон расходуется на реакции с промежуточными продуктами озонолиза лигнина, а также с другими компонентами растительной биомассы.

Характеристики озонированных образцов соломы (время озонирования, количество поглощенного озона и содержание остаточного лигнина)

№	1	2	3	4	5	6
Время озонирования, мин	0	15	30	50	90	240
Расход озона, ммоль/г	0	0,8	1,8	2,2	3,4	7,0
Содержание общего лигнина	19,3	15,5	10,8	9,3	7,3	6,6

На рисунке 1 приведены микрофотографии исходной и озонированной соломы пшеницы. На поверхности не обработанного озоном образца соломы микрофибриллы целлюлозы трудноразличимы, они погружены в лигнин-гемицеллюлозную массу (рис. 1a). На снимках образца с расходом озона 0,8 ммоль/г (рис. 1b) на поперечном сколе вторичной клеточной стенки со стороны люмена заметно, как в ходе делигнификации микрофибриллы целлюлозы обособляются от лигноуглеводной матрицы. Отчетливо видны полости между микрофибриллами. При этом микрофибриллы со стороны слоя первичной оболочки по-прежнему погружены в лигноуглеводную матрицу. Таким образом, процесс удаления лигнина из клеточной стенки при озонировании, лимитирован топохимическими реакциями и направлен от вторичной к первичной клеточной стенке.

На микрофотографиях обработанной озоном соломы можно наблюдать, как по мере увеличения расхода озона до 0,7 ммоль/г происходит «очищение» микрофибрилл целлюлозы первичной клеточной стенки от лигнина и пектиновых веществ, вплоть до полного удаление межклеточного вещества и разволокнения целлюлозы. В месте локализации пор между целлюлозными фибриллами Р-слоя образуется пространство для свободного проникновения воды и реагентов между соседними клеточными стенками. В некоторых случаях наблюдается отрыв слоя S_1 от клеточной стенки. Клеточные стенки теряют свою жесткость и деформируются. Все анатомические элементы образца отделяются друг от друга легким механическим ударом. происходит. Появляются дополнительные сколы поперечного сечения, характерные для СМФ с низкой молекулярной массой [3].

Изменение диаметра микрофибриллы целлюлозы вторичной клеточной стенки слоя S_2 в процессе делигнификации показано на рисунке 2. Как следует из полученных результатов, обработка соломы озоном приводит к увеличению эффективного диаметра МФЦ от ≤12 нм для исходного образца до 32 нм для озонированного (расход озона 2–3 ммоль/г). Такие изменения могут быть связаны с агрегацией целлюлозных микрофибрилл, вызванной удалением части лигнина и гемицеллюлоз. Адгезия целлюлозных микрофибрилл в растительных клетках вследствие удаления гемицеллюлоз при различных видах обработки описана во многих публикациях [3–5].

По мере увеличения дозы озона до 7 ммоль/г диаметр МФЦ немного уменьшается (до 23 нм), возможно, при высокой степени делигнификации микрофибриллы целлюлозы образуют более компактную структуру [4].

Полученные результаты свидетельствуют о наличии оптимальной степени делигнификации соломы (расход озона 2–3 ммоль/г, содержание лигнина 10%), когда целлюлоза становится более доступной для ферментов в процессах биоконверсии в сахара, что хорошо согласуется с данными работы [1].

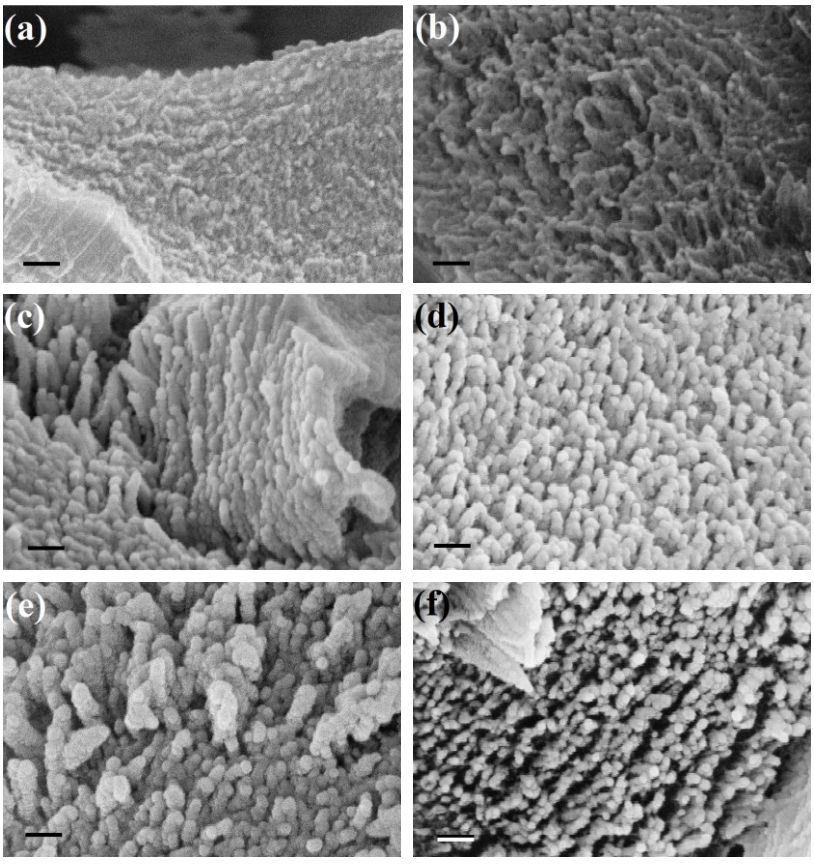


Рис. 1. Целлюлозные микрофибриллы S_2 слоя клеточной стенки ксилемы исходной (a) и озонированной соломы. (b–f) – соломы с расходом озона соответственно: 0,8; 1,8; 2,2; 3,4 и 7,0 ммоль/г. Масштабная линейка 100 нм

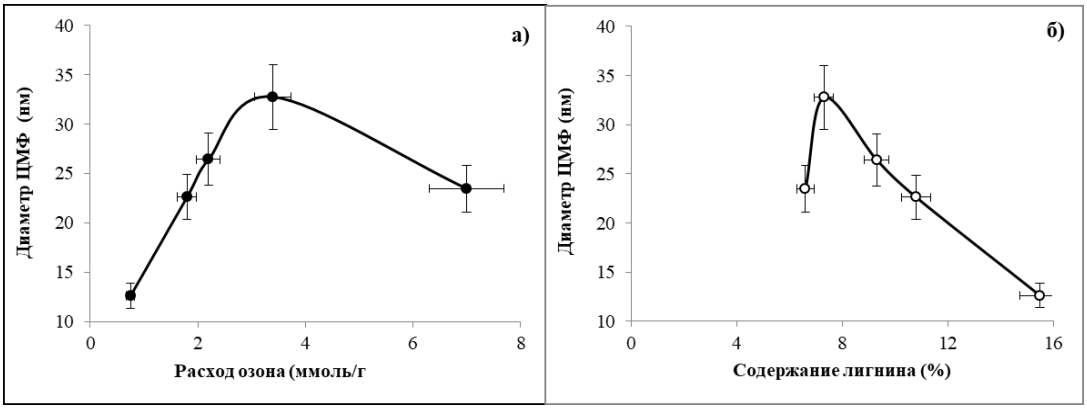


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра микрофибрилл целлюлозы во вторичной клеточной стенке (S_2) от расхода озона (а) и содержания остаточного лигнина (б)

Список литературы

1. Ben'ko E.M., Chukhchin D.G., Lunin V.V. Ozone pretreatment and fermentative hydrolysis of wheat straw // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. Vol. 91. Pp. 2092–2097.
2. 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. 2019. Vol. 93. (accepted for publication).
3. Wan J., Wang Y., Xiao Q. Effects of hemicellulose removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp // Bioresour Technol. 2010. Vol. 101(12). Pp. 4577–4583.
4. Maheswari C.U., Reddy K.O., Muzenda E. Extraction, chemical composition, morphology and characterization of cellulose microfibrils from Ficus Leaves // Journal of Biobased Materials and Bioenergy. 2014. Vol. 8. N4. Pp. 409–414.
5. Pönni R., Galvis L., Vuorinen T. Changes in accessibility of cellulose during kraft pulping of wood in deuterium oxide // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 101. Pp. 792–797.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО В ПРОЦЕССЕ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА КОРЫ СОСНЫ

М.Ю. Белаш, Н.В. Чесноков, Е.В. Веприкова

Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: archimedus2007@yandex.ru

Отходы древесной коры, в том числе и коры сосны, являются ценным воспроизводимым сырьем для получения продуктов с востребованными свойствами [1, 2]. Однако основная часть таких отходов вывозится в отвалы или сжигается, что негативно влияет на окружающую среду. Поэтому задача квалифицированной переработки древесной коры сохраняет свою актуальность. В литературе предложены способы получения из разных видов древесной коры пористых материалов в результате водно-щелочного гидролиза, который проводят 1–2% раствором NaOH при 80–100 °С в зависимости от вида исходного сырья. Получаемые пористые материалы возможно использовать в качестве эффективных энтеросорбентов, в качестве подложки в составе биокомпозитных удобрений, в качестве сорбента для удаления из водных сред примесей металлов [3–5]. Поскольку перспективность применения пористых материалов в различных областях определятся их физико-химическими свойствами, изучение последних является актуальной задачей.

Цель работы состояла в установлении морфологии, структурных характеристик и химико-группового состава пористого материала, полученного в результате водно-щелочного гидролиза коры сосны.

Сырьем для получения пористого материала (ПМ) служила воздушно-сухая кора сосны с размером частиц 1–3 мм. Кору обрабатывали 1,0% водным раствором NaOH при следующих условиях: температура 93±3 °С; продолжительность 1 ч; значение гидромодуля равно 10; непрерывное перемешивание. Промывку ПМ водой и нейтрализацию остатков щелочи раствором 0,1N HNO_3 (значения гидромодулей равны 9 и 7, соответственно) проводили по аналогии с работой [6]. Полученный ПМ сушили до воздушно-сухого состояния при 50±5 °С.

Влагоемкость ПМ определяли по ГОСТ 24160-80. Электронно-микроскопические исследования (РЭМ) проводили на электронном растровом микроскопе ТМ-1000 (HITACHI, Япония). Пористую структуру ПМ исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота в интервале (P/P_o) 0,06–0,99 на анализаторе ASAP 2029 MP–C (Micromeritics, США). Расчет площади поверхности, объема микропор и мезопор проводили по модели BET. Регистрация ИК-спектра ПМ (в матрице KBr) выполнена на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в области 4000–400 $см^{-1}$.

Проведение водно-щелочного гидролиза при вышеуказанных условиях позволило удалить из коры сосны 34,5 мас.% органических веществ, включая различные полифенольные соединения. Удаление щелочерастворимых веществ из пор и капилляров коры приводит к увеличению проницаемости получаемого ПМ для воды, о чем свидетельствует увеличение его влагоемкости до 4,1 г/г (влагоемкость исходной коры равна 2,5 г/г). Данный факт практически значим в случае применения ПМ как подложки в составе биокомпозитных удобрений для нанесения различных веществ, поскольку величина влагоемкости определяет количество введенных методом пропитки в удобрение веществ.

Пористый материал, полученный из коры сосны, сохраняет особенности ее структуры (рис. 1). На РЭМ изображениях коры и ПМ, которые свидетельствуют об их макропористой структуре, были идентифицированы крупные поры и полости размером от 3,75 до 46,57 мкм.

На стенках отдельных крупных пор ПМ выявлено присутствие многочисленных мелких пор размером от 575 нм до 1,77 мкм (так называемые «ситовые поля»), соединяющие их с соседними элементами (рис. 1–2).

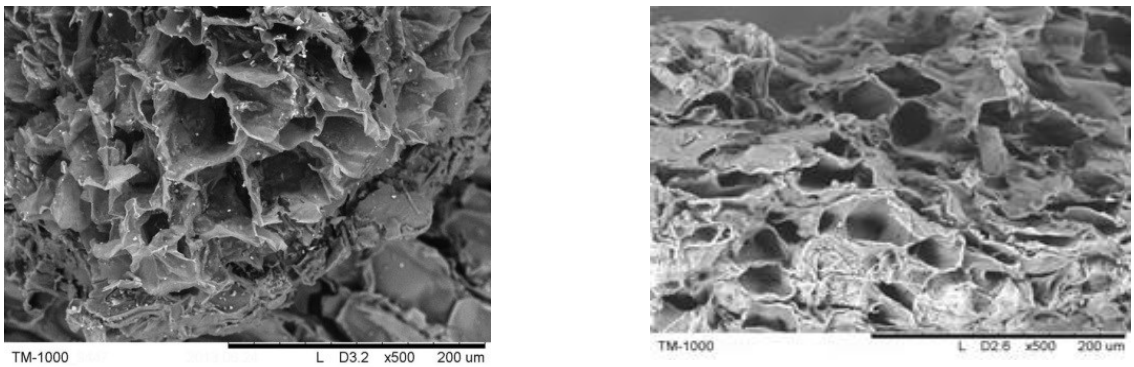
О макропористой структуре ПМ свидетельствует и величина площади удельной поверхности S_{BET} – 0,425 $м^2/г$. Объем микропор для ПМ не превышает $0{,}29\times10^{-4}$ $см^3/г$, объем мезопор существенно больше и составляет $6{,}50\times10^{-4}$ $см^3/г$. Данные по распределению пор в интервале средних размеров 2,02–258,76 нм (рассчитаны по теории BJH) показывают, что наибольший объем в структуре ПМ приходится на поры шириной 48,62 и ≥ 122,29 нм (рис. 2).

Поры такого размера, обеспечивавшие транспорт к более мелким порам, важны как для получения биокомпозитных удобрений методом пропитки ПМ и его применения в качестве сорбента.

В ИК-спектре ПМ из коры сосны, представленном на рисунке 3, присутствует полоса поглощения (п.п.) с максимумом при 3418 $см^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями ОН-групп различного характера. П.п. при 2919 и 2852 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям алифатических CH_3- и CH_2-групп. О преобладании метиленовых групп свидетельствует присутствие в спектре ПМ полос в области 1451–1370 $см^{-1}$.

Полоса при 1737 $см^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями С=О групп в составе, например, кетонов, альдегидов, карбоновых кислот и их функциональных производных. В ИК-спектре идентифицированы п.п. за счет колебаний сопряженных С=С связей ароматических структур (1614 $см^{-1}$) и валентных С-С связей в неконденсированных ароматических соединениях (1513 $см^{-1}$). В спектре ПМ проявляются колебания С-О связей алкиларильных эфиров (1231 $см^{-1}$), первичных, третичных и вторичных спиртовых групп и С-ОН колебаний фенольных гидроксилов (1161–1000 $см^{-1}$). Поглощение в данной области так же может быть обусловлено колебаниями С-О-С связей в циклических и алифатических простых эфирах. П.п. в области волновых чисел 1000–600 $см^{-1}$ может быть обусловлены внеплоскостными деформационными колебаниями С-Н связей различного характера [7].

Благодаря выявленному химико-групповому составу ПМ из коры сосны, удобрение на его основе будет источником ценных органических веществ, поступающих в почву в результате его биоразложения. Кроме того, наличие функциональных групп разной природы может влиять на эффективность сорбции различных веществ из водных растворов, в частности примесей металлов.



1 2

Рис. 1. РЭМ-изображения коры сосны (1) и пористого материала на ее основе (2). Увеличение в 500 раз

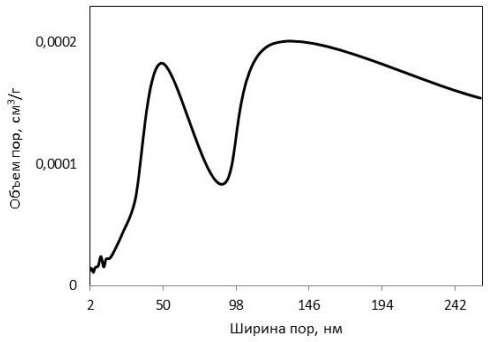


Рис. 2. Распределение пор по размерам в пористом материале из коры сосны (получено методом BJH)

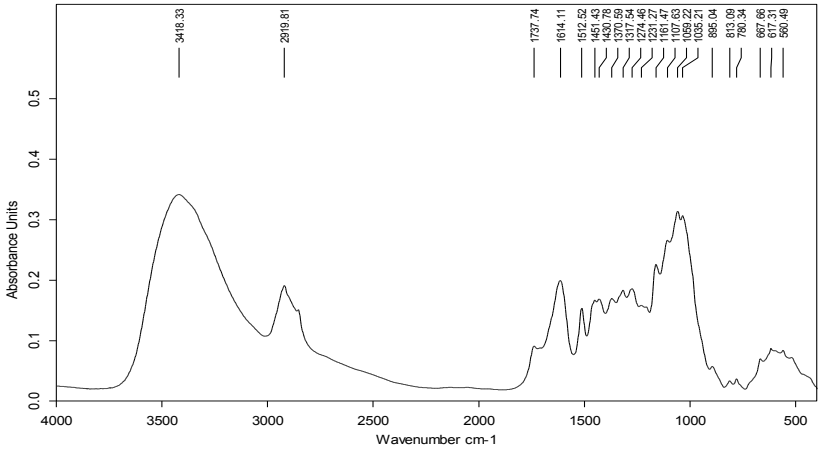


Рис. 3. ИК-спектр пористого материала из коры сосны

Таким образом, водно-щелочной гидролиз коры сосны позволяет получать макропористый материал с высокой влагоемкостью. Присутствие в структуре этого материала пор с размером от 48,62 нм до 1,77 мкм способно обеспечить равномерное распределение веществ, наносимых на пористый материал при его пропитке по влагоемкости. В результате, полученный пористый материал из коры сосны может быть использован в качестве подложки для создания органоминеральных удобрений. Присутствие на поверхности полученного материала функциональных групп, способных к ионному обмену, определяет перспективы его применения в качестве сорбента.

Список литературы

1. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химически продукты из древесной коры: монография. Красноярск: Сиб. фед. ун-т, 2012. 260 с.
2. Pasztory Z., Mohacsine I.R., Gorbacheva G., Borcsok Z. The utilization of tree bark // BioResources. 2016. Vol. 11. N3. Pp. 7859–7888. DOI: 10.15376 /biores.11.3.Pasztory.
3. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Королькова И.В., Мороз А.А., Счисленко С.А., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Изучение сорбционных и лечебно-профилактических свойств энтеросорбента из коры лиственницы // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 201–209. DOI: 10.14258/jcprm.2018012680.
4. Веприкова Е.В., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Структура и сорбционные свойства пористых углеродных сорбентов из коры осины // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 325–333. DOI: 10.14258/jcprm.2019035180.
5. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В. Очистка воды от меди, цинка и свинца сорбентами из луба коры березы // Журнал сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8. №2. С. 202–210. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-2-202-210.
6. Патент №2629264 (РФ). Способ получения органоминеральных удобрений на основе коры березы / Е.В. Веприкова, С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов, Н.В. Чесноков / 2017.
7. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts. John Wiley-Sons, 2004. 347 p.

ИЗМЕНЕНИЕ УЛЬТРАСТРУКТУРЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

А.Л. Бычков[1], Е.М. Подгорбунских[1], Е.И. Рябчикова[2], О.И. Ломовский[1]

[1] Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: bychkov.a.l@gmail.com

[2] Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, пр. ак. Лаврентьева, 8, Новосибирск, 630090 (Россия)

В настоящее время в областях химии, связанных с химической технологией, наблюдается рост интереса к использованию в уже существующих и вновь разрабатываемых технологических процессах возобновляемого сырья – молекул-платформ, получаемых из полимеров природного происхождения. Главными факторами, отвечающими за реакционную способность природных полимеров в гетерогенных реакциях, являются: химический состав; свойства вновь образованной поверхности, являющейся границей раздела «твердое тело–жидкость»; дефектность структуры. Сведения о более тонких структурных изменениях полимеров и их комплексов, также отвечающих за наблюдаемые эффекты, носят отрывочный и несистемный характер.

Целью настоящего доклада было проиллюстрировать изменения в ультраструктуре клеточных стенок растительного сырья, протекающие при механической обработке с различным типом размалывающего действия.

В докладе показано, что обнаруженные морфологические изменения предполагают изменение реакционной способности в последующих гетерогенных процессах, не только благодаря рассмотренному выше увеличению удельной площади поверхности и снижению доли кристаллических участков целлюлозы, но и благодаря ультраструктурным изменениям, таким как перераспределение полимеров по объему частиц, разложение полифенольных макромолекул, образование новой поверхности с иным химическим составом.

Строение клеточных стенок определяет характер процессов, сопутствующих разрушению растительного материала с разным содержанием лигнина. Лигнифицированные клеточные стенки при измельчении фрагментируются на мелкодисперсные частицы, нарушается их тонкая структура. Полученные частицы обладают высокой реакционной способностью благодаря не только повышению площади доступной поверхности, но и разупорядочению структуры. Низколигнифицированные клеточные стенки при сопоставимых механических воздействиях фрагментируются на более крупные частицы. При этом фрагментация не сопровождается значимым нарушением ультраструктуры клеточных стенок. В случае обработки высоколигнифицированных материалов наблюдается перераспределение полифенолов в структуре клеточных стенок, частичное разложение лигнина и образование большого количества пор, обуславливающих высокие значения удельной площади поверхности, не доступной для реагентов из-за ингибирующего слоя лигнина.

ХИМИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ДРЕВЕСНОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ПЛАНТАЦИОННОМ ВЫРАЩИВАНИИ СЕЯНЦЕВ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ

К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.А. Красикова, С.С. Хвиюзов

Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова УрО РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 (Россия), e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

На Европейском Севере России лесовосстановление является одной из важнейших проблем, решение которой может быть достигнуто внедрением и развитием в лесокультурном производстве плантационного выращивания с применением современных видов посадочного материала [1]. Выращивание сеянцев сосны обыкновенной как одной из основных видов лесообразующих пород Севера производят в комплексах с технологией производства посадочного материала с закрытой корневой системой (ПМЗК). Актуальным является изучение устойчивости посадочного материала к факторам окружающей среды после выноса из теплиц на начальной стадии выращивания однолетних сеянцев.

Вопросы выращивания посадочного материала хвойных пород, его морфологии и физиологических показателей были освещены ранее [2, 3]. С химической точки зрения, одними из наиболее информативных индикаторов состояния растительного организма являются вторичные метаболиты - конечные продукты биосинтеза, к которым относится, например, лигнин, синтезируемый из фенольных соединений, характеризующихся повышенной стабильностью структуры [4].

Целью исследования являлось изучение химических маркеров формирования древесного вещества как критериев завершения годичного цикла развития сеянцев сосны обыкновенной при летних сроках посева (2-я ротация) и их готовности к вынесению в открытый грунт при плантационном выращивании.

Материалом для исследования служили образцы сеянцев сосны обыкновенной, выращенные по технологии ПМЗК в Устьянском лесном селекционно-семеноводческом центре в кассетах «Плантек-81» на торфяном субстрате промышленного производства марки АГРОБАЛТ-С с внесением отечественных удобрений 1 раз в месяц.

Определение содержания общих фенольных соединений проводилось колориметрическим методом с использованием реактива Фолина-Дениса на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония) при λ=730 нм. Анализ родственных лигнину мономерных фенолов выполняли с использованием ВЭЖХ системы LC30AD Nexera X2 со спектрофотометрическим детектированием (Shimadzu, Япония).

Для более детального рассмотрения протекающих процессов биосинтеза, было принято условное деление каждого сеянца на части – корень, «стволик» и «хвоя» (рис. 1). Изучение химических маркеров формирования древесного вещества проводили для «стволика» и «хвои».

Основу биомассы растений составляют целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы. Лигнин является основной неуглеводной частью древесины, его наличие характерно для клеточных стенок высших растений. Он выполняет в древесине такие функции как формирование надмолекулярной структуры древесного вещества, повышение устойчивости к повреждениям, защита от действия патогенных микроорганизмов. Лигнин формируется в результате окислительных взаимодействий, при которых мономерные фенольные соединения окисляются до резонансно стабилизированных радикалов, реагирующих между собой. В процессе биогенеза происходит не только структурная, но и функциональная трансформация компонентов, составляющих композицию древесного вещества. На ранних стадиях биологического формирования древесного вещества лигнинные предшественники представляют собой фенольные соединения небольшой молекулярной массы, и их содержание невелико, что подтверждается полученными экспериментальными данными (рис. 2). Наибольшие значения содержания фенольных соединений и, соответственно, более интенсивные процессы биосинтеза и накопления низкомолекулярных фенольных соединений наблюдаются для хвоевой части – ассимиляционного органа растений, где происходит синтез и накопление широкого спектра соединений (вторичных метаболитов), расходуемых в течение многолетних циклов на построение древесной массы растения. В зимний период (105–210 дней) содержание фенольных соединений в «стволиках» снижается в связи с протеканием процессов конденсации, что подтверждается данными метода ИК спектроскопии. На ИК спектрах сеянцев возрастом более 105 дней наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения 1425, 1270 $см^{-1}$ соответствующих колебаниям гваяцильных колец, характерных для лигнинного полимера [5].

С наступлением весенне-летнего периода вегетации (210–365 дней), содержание фенольных соединений в «стволике» снова повышается, происходит их накопление в преддверие будущей лигнификации.

В процессе лигнификации хвойных растений в качестве мономеров - основных участников процесса лигнификации участвуют *n*-гидроксикоричные спирты [6]. По современным представлениям процесс биосинтеза лигнина протекает по свободно радикальному механизму и включает присоединение отдельных феноксильных радикалов к растущему полимеру. При анализе состава фракции фенольных соединений были определены такие соединения как конифериловый и ванилиновый спирт, ванилин, ванилиновая кислота, ацетованилон. Для подтверждения происходящих процессов лигнификации проанализирована динамика изменения содержания конифирилового спирта как предшественника гваяцильных структур лигнина древесины хвойных пород и наиболее представительного фенольного соединения среди определенных в экстракте (рис. 3).



Рис. 1. Сеянцы сосны обыкновенной на хвоевой/стволовой стадии: 1 – корень; 2 – «стволик»; 3 – «хвоя»

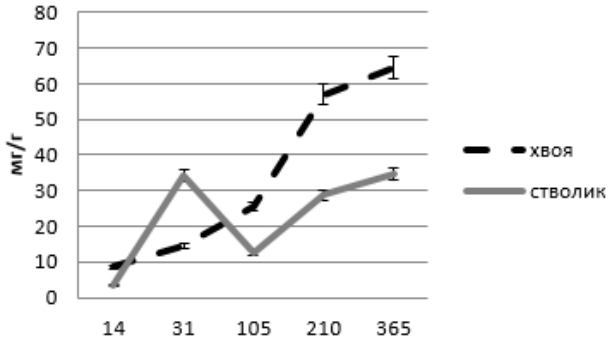


Рис. 2. Динамика изменения общего содержания фенольных соединений в экстрактах сеянцев сосны обыкновенной в годичном цикле

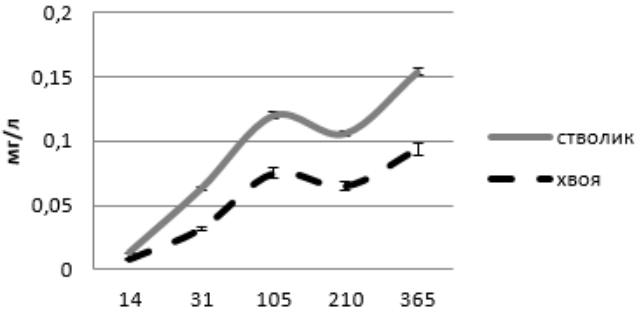


Рис. 3. Динамика изменения содержания кониферилового спирта в экстрактах сеянцев сосны обыкновенной в годичном цикле

Выраженное повышение содержания кониферилового спирта с увеличением количества дней роста сеянца характерно как для «хвои», так и для «стволика» и подтверждает усиление процессов биосинтеза лигнина со временем. Некоторое снижение содержания кониферилового спирта и в «хвое», и в «стволике» наблюдается в точке «210 дней», что обуславливается его расходованием в процессах лигнификации, протекающих в растении в зимний период (январь–февраль). Отмечено нарастание содержания предшественников лигнина в «хвое» и неодревесневших шишках сосны в летний период с последующим их снижением с началом одревеснения побегов.

Таким образом, изучение особенностей биохимических процессов формирования древесной матрицы в условиях плантационного выращивания посадочного материала с закрытой корневой системой показало, что в качестве химического критерия достижения качественных показателей сеянца и стрессоустойчивости к естественным условиям среды при сохранении наследственных свойств может выступать содержание фенольных соединений в «хвое». В момент выноса сеянцев на площадку закаливания происходит адаптация растения к существующему температурному режиму, выраженная в снижении содержания низкомолекулярных фенольных соединений, препятствующих развитию неконтролируемых окислительных процессов при воздействии неблагоприятных условий окружающей среды.

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

Список литературы

1. Маркова И.А. Современные проблемы лесовыращивания. СПб: СПбГЛТА, 2008. 156 с.
2. Якимов Н.И., Крук Н.К., Юреня А.В. Агротехника выращивания сеянцев сосны обыкновенной в условиях закрытого грунта // Труды БГТУ. 2018. №1. С. 25–30.
3. Федотов А.Н., Жигунов А.В. Влияние длины дня на формирование верхушечных почек у однолетних контейнеризированных сеянцев сосны обыкновенной и ели европейской // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2016. Вып. 2015. С. 80–91.
4. Запрометов М.Н. Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993. 272 с.
5. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины (структура, свойства, реакции): пер с англ. М.: Лесная промышленность, 1975. 632 с.
6. Barros J., Serk H., Granlund I., Pesquet E. The cell biology of lignification in higher plants // Annals of botany. 2015. Vol. 7. Pp. 1053–1074.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВАНИЛИНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.Е. Тарабанько, К.Л. Кайгородов, Д.О. Вигуль, Ю.В. Челбина

Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: veta@icct.ru

Среди нерешенных проблем окисления лигнинов в ароматические альдегиды следует отметить очень высокий расход кислорода при окислении лигнинов (более 10 молей на моль ванилина) и, следовательно, щелочи. Расход последней в огромной степени определяет экономичность таких процессов. На образование ванилина используется около 5% поглощаемого кислорода, а основная его часть расходуется на окисление органических соединений реакционной массы в углекислый газ и карбоновые кислоты, которые связывают щелочь и понижают pH системы [1]. Основная задача катализа рассматриваемого процесса – повышение выхода ванилина до уровня селективности нитробензольного окисления во многих случаях решена вполне успешно, а вот работ, направленных на снижение расходов кислорода и щелочи, в литературе практически нет.

Цель настоящей работы заключается в поиске и анализе возможностей снижения расхода основных реагентов, кислорода и щелочи, в процессе окисления хвойной древесины в ванилин и целлюлозу.

Влияние процесса удаления гемицеллюлоз на расход реагентов. Изучен двух-стадийный процесс переработки древесины ее предгидролизом для удаления гемицеллюлоз и последующим окислением получаемой лигноцеллюлозы в ванилин и целлюлозу.

Предгидролиз оказывает сильное влияние на расходы кислорода и щелочи в процессе окисления ЛЦ в ванилин: они снижаются примерно в два раза при переходе от исходной древесины к предгидролизованным образцам. Выход ванилина в расчете на лигнин падает с 20 до 13–14 мас.% с ростом потери массы на стадии предгидролиза от нуля до 18%, но при низкой конверсии гемицеллюлоз (5 мас.% в расчете на древесину) двадцатипроцентный выход ванилина сохраняется.

Влияние предгидролиза на выход целлюлозы и лигнина в процессе окисления лигноцеллюлоз. Проведенное сравнение процессов окисления образцов исходной и предгидролизованной древесины показало, что предгидролиз приводит к росту количества растворившихся лигнина и целлюлозы в процессе окисления в 2–3 раза. Это означает, что кислотно-каталитический гидролиз ведет к деструкции не только гемицеллюлоз, но и целлюлозы и лигнина. В результате количество продуктов гидролиза целлюлозы и лигнина, переходящих в раствор в процессе окисления, может в несколько раз превышать количество гемицеллюлоз, удаляемых на стадии предгидролиза. Важно отметить, что переход целлюлозы и лигнина из предгидролизованных образцов древесины в реакционный раствор на стадии окисления не приводит к заметному усилению вклада побочных реакций окисления с соответствующим им повышением расхода кислорода в расчете на полученный ванилин.

Показано, что нативный лигнин сосны в процессе окисления в ванилин кинетически неоднороден не только в общеизвестном смысле скорости делигнификации. Показано, что структурные единицы лигнина, дающие ванилин при окислении, сосредоточены в быстроокисляющейся фракции лигнина. В результате, на начальном участке окислительной конверсии лигнина (первая фракция лигнина, 30–40%) селективность окисления по ванилину достигает 40–41%, что значительно превышает выход ванилина в процессе нитробензольного окисления (28%). Вторая, менее активная фракция, остаточный лигнин, окисляется значительно медленнее по сравнению с первой, и селективность ее окисления оказывается в разы меньше по сравнению с первой фракцией.

Совокупность полученных результатов показывает, что предгидролиз древесины снижает расход реагентов в процессе ее окисления в основном не в результате удаления гемицеллюлоз, а по иным маршрутам и механизмам, порождаемым процессом предгидролиза.

Причины снижения расхода реагентов в результате предгидролиза. На основе полученных результатов и литературных данных обсуждены четыре гипотезы, объясняющие наблюдаемое снижение расхода реагентов в процессе окисления после предгидролиза древесины:

1. Сокращение расходов кислорода и щелочи вследствие физического удаления гемицеллюлоз.

2. Изменение маршрутов и механизмов окисления лигнина вследствие образования ингибиторов радикально-цепного окисления, возможно, из лигнина древесины, в процессе предгидролиза, приводящее к росту селективности окисления.

3. Процесс кислотного гидролиза гемицеллюлоз сопровождается частичным гидролизом нативного лигнина с образованием активных форм, образующих ванилин с повышенной селективностью и скоростью по сравнению с исходным лигнином.

4. В процессе кислотного предгидролиза происходит расщепление целлюлозы и лигнина с образованием крупных олигомерных частиц, например, коллоидной природы, которые окисляются относительно медленно по сравнению с растворами, образующимися без предгидролиза.

Первая гипотеза оказывается недостаточна для объяснения полученных результатов.

Вторая гипотеза об образовании ингибиторов радикально-цепного окисления в процессе кислотного предгидролиза может быть аргументирована следующими доводами. Рассматривая механизм процесса, следует отметить обнаруженные недавно волюмометрическим методом [2] высокие концентрации гидропероксидов при окислении лигнина в ванилин: их текущая концентрация в ходе окисления может превышать значения, соответствующие 16 мол.% в расчете на фенилпропановую единицу исходного ферментативного лигнина. Следовательно, гидроперекиси могут ускорять как процессы массопереноса кислорода, так и стадии окисления в механизмах образования ванилина. С другой стороны, механизм образования ванилина является радикальным, но не цепным, и с этой точки зрения образование гидроперекисей – побочный процесс, который может снижать селективность окисления.

Проведенные эксперименты по влиянию сиреневого альдегида в качестве ингибитора радикально-цепного окисления показали, что он подавляет образование ванилина в процессе окисления нативного лигнина древесины, и вторая гипотеза, следовательно, несостоятельна.

Третья гипотеза о частичным кислотном гидролизе нативного лигнина с образованием активных форм, дающих ванилин с повышенной скоростью и селективностью по сравнению с исходным лигнином, после дискриминации первых двух гипотез представляется наиболее вероятной.

Мягкие условия кислотного гидролиза лигнина обусловливают разрыв наиболее слабых связей между фенилпропановыми структурными единицами и, следовательно, способствуют образованию неконденсированных растворяющихся в щелочной среде активных частиц, дающих ванилин при окислении с высокой селективностью.

Четвертая гипотеза о кислотно-каталитическом расщеплении целлюлозы и лигнина с образованием микродисперсных или коллоидных частиц также необходима для интерпретации полученных фактов сокращения расходов щелочи и кислорода при очевидном увеличении концентрации растворившихся продуктов окисления целлюлозы и лигнина после предгидролиза древесины.

Дифференциация лигнина в результате кислотно-каталитического гидролиза. Полученные результаты показывают, что основная роль стадии предгидролиза, определяющая снижение расходов щелочи и кислорода, заключается в кислотно-каталитическом гидролизе слабых связей α-O-4 и β-O-4 лигнина. Это расщепление приводит на стадии окисления к растворению быстро и селективно окисляемых в ванилин моно- и олигомерных фрагментов лигнина. Кроме того, после кислотного гидролиза в последующем процессе окисления образуются более тяжелые олигомерные фрагменты лигнина, возможно, коллоидной природы, окисляющиеся сравнительно медленно. При малых загрузках щелочи последняя расходуется полностью на окисление активных форм лигнина, после чего окисление менее реакционноспособных коллоидных форм прекращается вследствие падения pH.

Окисление нативного лигнина без стадии предгидролиза протекает менее селективно по сравнению с гидролизованным лигнином и поэтому требует большего расхода щелочи для полного окисления структур лигнина, образующих ванилин и параллельного окисления структур, образующих побочные продукты.

Выше было отмечено, что нативный лигнин в процессе окисления в ванилин можно рассматривать, как состоящий из двух фракций, и более активная из них дает основную часть ванилина. Полученные результаты указывают на то, что мягкий кислотно-каталитический гидролиз лигнина приводит к дальнейшей дифференциации активной фракции лигнина. Она разделяется на быстро окисляющуюся в ванилин часть и часть, практически неокисляющуюся в условиях дефицита щелочи в реакционной массе.

Целлюлоза, образующаяся на стадии окисления древесины в ванилин в качестве второго продукта, использована для получения композиционных материалов целлюлоза-полиангеликалактон.

Таким образом, проведенное исследование демонстрирует возможность двухступенчатой переработки древесины кислотно-каталитическим предгидролизом и последующим окислением получаемой лигноцеллюлозы в ванилин и целлюлозу. Такой подход позволяет снизить расходы щелочи в 2–5 раз по сравнению с литературными данными до значений 3,7–5,2 кг на кг получаемого ванилина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-43-240003.

Список литературы

1. Tarabanko V.E., Tarabanko N.V. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects // Int. J. of Molecular Sciences. 2017. Vol. 18. P. 2421. DOI:10.3390/ijms18112421.
2. Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Челбина Ю.В., Тарабанько Н.В., Смирнова М.А. Кинетика низкотемпературного окисления ферментативного лигнина сосны (*Pinus silvestris*) в водно-щелочной среде // Химия растительного сырья. 2017. №3. С. 63–70.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

О.И. Ломовский, И.О. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: Lomov@solid.nsc.ru

Разрабатываемые в последние десятилетия технологии переработки и экстракции растительного сырья механохимическими методами направлены в первую очередь на повышение растворимости и биодоступности компонентов растительного сырья.

Выделяемые растворимые олигомеры, мономеры, гликозиды входят в состав клеточной стенки и внутриклеточного содержимого. Большинство полифенольных мономеров и олигомеров внутриклеточного содержимого малорастворимы в воде, однако именно они имеют особое значение для жизнедеятельности человека и животных. Способы экстракции и выделения малорастворимых полифенольных соединений органическими жидкостями в существенной степени решают задачу, но сопряжены с большими материальными, энергетическими, трудовыми затратами и являются источником дополнительных экологических проблем.

Технологии механохимической переработки растительного сырья, основанные на подходах химии твердого тела, в некоторых случаях решают перечисленные проблемы. Основная технологическая операция состоит в механической обработке смесей порошков растительного сырья и специального твердого реагента, химическое взаимодействие с которым обеспечивает образование растворимой формы целевого вещества. Выбор реагента зависит от природы выделяемого целевого вещества и существования у него хорошо растворимых химических форм. Наиболее эффективными являются механохимические технологии, в которых измельчение и химическое превращение объединены в одной операции.

Основное внимание в работе уделялось контролируемому изменению структуры и состава основных полимерных компонентов клеточной стенки растительного сырья механохимическими методами. Показано, что структура твердой фазы растительного сырья имеет первостепенное значение для интенсификации экстракции биологически активных соединений. Изменение строения основных твердых компонентов (целлюлозы, лигнина) в ходе механохимической обработки определяет эффективность выделения биологически активных компонентов растительного сырья.

В результате механохимических исследований показано, что существенную роль при экстракции играет взаимодействие компонентов растительного сырья. Взаимодействие может осуществляться как между компонентами сырья одного типа, так и при механохимических реакциях в смесях порошков растительного сырья, содержащих взаимодействующие компоненты. Определение роли третьих веществ (щелочных и кислотных катализаторов, ферментов, ионов металлов), вводимых для обеспечения взаимодействия таких компонентов и для обеспечения технических свойств конечного продукта, также подлежит рассмотрению.

Несмотря на то, что природа взаимодействия компонентов растительного сырья дискутируется, эффект повышения растворимости многих растительных полифенолов и природного и искусственного происхождения с помощью механохимической обработки активно используется для повышения растворимости и биодоступности медицинских и ветеринарных препаратов. Возможной причиной может являться взаимодействие выделяемых биологически активных веществ фенольной природы с разветвленными олигосахаридами с образованием соединений включения. Альтернативным механизмом взаимодействия низкомолекулярных полифенолов растительного сырья с сахарами может быть реакция гликозилирования с образованием растворимых гликозидов.

Выбор растительного сырья, подходящего для проведения запланированных исследований, осуществлялся на основе имеющихся в настоящее время фактов и представлений о механизмах механического разрушения клеток биологического сырья и возможных механохимических реакциях его компонентов. Основную массу растительного сырья составляют вещества клеточной стенки. Веществ внутриклеточного содержимого по массе порядка нескольких процентов, однако именно они обладают повышенной биологической активностью.

Химический состав стенок клеток включает полисахариды – кристаллическую и аморфную целлюлозу, гемицеллюлозы, полифенол лигнин и его нерегулярные гетерополимеры с углеводами.

Разрушение клеточной стенки в условиях хрупкого или вязко-хрупкого режима приводит к образованию трещин, проходящих через стенки клетки последовательно через участки, обогащенные углеводными и полифенольными компонентами. Следствием является нарушение и дальнейшая аморфизация полимерных углеводов, в присутствии влаги приводящая к гидролизу и формированию повышенного количества гироксильных и альдегидных групп, способных, например, взаимодействовать с солями серебра. Эффект используется для декорирования препаратов разрушенных клеток и выявления мест разрушения клеточных стенок. Обнаруживающиеся разрывы клеток характеризуются повышенной концентрацией таких центров.

Таким образом в результате механического разрушения стенок клеток образуются каналы для транспорта реагентов как в клетку, так и из нее. Поверхность каналов и зоны около них характеризуются повышенной реакционной способностью.

Наиболее часто целевыми выделяемыми из растительного сырья веществами являются полифенолы, в частности, флавоноиды. Часть выбранного сырья содержит повышенные концентрации низкомолекуляных полифенолов кверцетина и дигидрокверцетина, востребованных в различных областях антиоксидантов (софора желтоватая, древесина лиственницы сибирской).

С учётом того, что содержимое клеток чаще всего проявляет кислотные свойства, а выделяемы полифенолы часто плохо растворимы в воде, для их механохимической экстракции используются щелочи.

Для проверки предположения о возможных реакциях взаимодействия компонентов клетки в условиях механической и механохимической обработки выбраны следующие виды воздействия:

– измельчение;

– механическая активация без реагентов,

– механохимическая активация с щелочными реагентами (карбонат, гидрокарбонат, гидроксид натрия),

– механическая активация с кислотными реагентами (аскорбиновая и фосфорная кислоты), поскольку известно, что в присутствии кислот протекает гидролиз гемицеллюлоз;

– механическая активация с низкомолекулярными углеводами (сахарозой), для гликозидообразования в случае недостатка в сырье собственных растворимых углеводов.

Отработана методика определения водорастворимых олигосахаридов и их производных в исходном сырье и продуктах механохимической обработки. Методика основана на водной экстракции водорастворимых веществ, разделении гликопротеинов и олигосахаридов, кислотном гидролизе олигосахаридов и последующем определении свободных моносахаридов, ди- и олигосахаридов методом ВЭЖХ и электрофореза в полиакриламидном геле.

Проведена оценка возможности выделения основных классов низкомолекулярных водорастворимых биологически активных веществ с использованием твердофазных превращений природных макромолекул с основными классами реагентов, используемыми в механохимии растительного сырья – щелочами, кислотами, сахарами.

Измельченные воздушно-сухие корни софоры желтоватой были просеяны через сито и отобрана фракция менее 500 мкм. Образцы измельченных корней подвергали механической активации без добавки и вместе с добавками в реакторах планетарной центробежной мельницы АГО-2 (20g) в течение двух минут. Количество водорастворимых веществ (ВРВ) определяли путем экстракции в аппарате Сокслета.

Исследованы процессы твердофазной механохимической деградации олигосахаридов до простых углеводов. Эксперименты проведены на примере β-глюкана (разветвлённого полимера глюкозы) и β-циклодекстрина (циклического олигосахарида), продукты разрушения которого хорошо исследованы, поскольку это вещество широко используется в фармакологии и пищевой промышленности. Методом гель-электрофореза показано, что в присутствии воды механическая обработка сопровождается деградацией полимеров. Продукты механической активации β-глюкана и β-циклодекстрина аналогичны продуктам его кислотного гидролиза растворами минеральных кислот.

Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что изменение качественного и количественного состава олигосахаридов в водных экстрактах механохимических образцов по отношению к исходному сырью связано с протеканием механохимической деградации легкогидролизуемых полисахаридов с получением полимеров меньшего молекулярного веса.

Исследованы возможные обратные процессы твердофазной механохимической полимеризации углеводов в щелочной среде. К сожалению, о процессах механохимической полимеризации низкомолекулярных углеводов известно гораздо меньше, чем о деполимеризации. Ситуация усложняется наличием в углеводах ряда функциональных групп, по которым может проходить полимеризация. Рассмотрение термодинамики взаимодействия путем моделирования образующихся углеводных структур позволяет ответить на вопрос о том, по каким конкретно функциональным группам углеводов и с какой сравнительной вероятность может идти полимеризация. При получении олигосахаридов взаимодействием моносахаридов необходимо учитывать направление реагирования и получение структуры изомеров с регио- и стереоспецифичность.

Формулировка гипотезы, включающей условия механохимической обработки, при которых протекает взаимодействие между компонентами растительного сырья в твердой фазе.

Разрушение клеточной стенки в условиях хрупкого или смешанного вязко-хрупкого режима приводит к образованию трещин, проходящих через стенки клетки последовательно через участки, обогащенные углеводными и полифенольными компонентами. Следствием является нарушение и дальнейшая аморфизация полимерных углеводов – целлюлозы и гемицеллюлозы, в присутствии влаги приводящая к гидролизу и формированию повышенного количества гироксильных и альдегидных групп, способных, например, взаимодействовать с солями серебра. Эффект используется для декорирования препаратов разрушенных клеток и выявления мест разрушения клеточных стенок. Обнаруживающиеся разрывы клеток характеризуются повышенной концентрацией таких центров.

Образовавшаяся трещина обеспечивает транспорт реагентов как из растворов вне клетки (соль серебра при декорировании, щелочи для реакции нейтрализации кислого внутриклеточного содержимого, кислоты и ферменты для дальнейшей деградации полимерных углеводов, так и выделяемых биологически активные вещества из клетки. Предполагается также, что при транспорте биологически активных веществ внутриклеточного содержимого возможно их взаимодействие с активированными компонентами клеточной стенки.

Переработка растительного сырья осложнена его многоуровневой структурой: органы–ткани–клетки–клеточная стенка. Стандартное измельчение сырья, осуществляемое как подготовка к экстракционным процессам, приводит к получению растительных фрагментов разных размеров и структуры. Компоненты этих фрагментов (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин, экстрактивные вещества, неорганические фазы) различаются по реакционной способности и доступности для экстракции, что определяет необходимость оценки их удельного содержания и локализации в нарушенных фрагментах клетки.

Измельченные и механически активированные образцы софоры содержат в своем составе около 35,0 масс.% водорастворимых веществ. Использование сильных щелочей снижает, а добавка гидрокарбоната натрия увеличивает выход водорастворимых веществ примерно на 9,0 масс.%. Обычно использование более сильной щелочи увеличивает выход водорастворимых продуктов, содержащих полифенолы, за счет образования солевых форм полифенолов. В данном случае основной вклад в увеличение массы экстракта вносит увеличение выхода нефенольных веществ, по-видимому, растворимых сахаридов.

Высокий выход получен при механохимической активации с добавкой кислоты средней силы, остальные добавки увеличивают выход водорастворимых веществ, исследованных образах на 3,3–4,3 масс.%. Известно, что механохимическая обработка в присутствии кислот увеличивает выход растворимых олигосахаридных продуктов гидролиза нерегулярных полисахаридов растений.

Таким образом, показана состоятельность применения на стадии механической обработки добавок, способных взаимодействовать с компонентами растительного сырья с образованием различных водорастворимых форм биологически активных веществ.

В некоторых случаях, в отличие от наиболее часто реализуемых систем, более эффективным оказывается не использование реакций солеобразования в результате кислотно-основных реакций, а реакций активированного кислотного гидролиза полисахаридов с образованием олигосахаридов. Поведение полисахаридов растений в щелочной среде существенно отличается из-за появления принципиально иного механизма их деструкции, приводящего к отщеплению редуцирующих концевых звеньев, то есть к деполимеризации. В щелочной среде деструкция полисахаридов древесины происходит в результате трех процессов: деполимеризации, щелочного гидролиза и окислительной деструкции. Последняя обусловлена остаточным кислородом, неизбежно присутствующим как в реакционной среде, так и в пористой структуре растения. В кислой среде преимущественно происходит деградация полисахаридов с разрывом связей в полимерной цепочке с образованием полисахаридов с меньшим молекулярным весом.

Известно, что взаимодействие нерастворимых биологически активных веществ с олигосахаридами и образование комплексов включения является перспективным способом получения препаратов с увеличенной растворимостью и биологической доступностью. Однако насколько далеко заходит деградация полисахаридов в условиях механохимического воздействия, используемых при механохимической экстракции, остается неясным.

В качестве важного вывода следует отметить: во всех исследованных режимах механохимической обработки процесс деградации до образования смеси моно- и дисахаридов не доходит. Другими словами, образование растворимых сахаридов моно- и дисахаридов и утрата продуктом комплексующих свойств, характерных для олигосахаридов, не происходит.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10200).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ СТЕБЛЕЙ ТОПИНАМБУРА

А.В. Ковехова[1,2], О.Д. Арефьева[1,2], Л.А. Земнухова[2], Е.Е. Коростылева[1], Н.В. Полякова[2]

[1] Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток (Россия), e-mail: kovekhova@mail.ru

[2] Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостоку, 159, Владивосток (Россия)

Топинамбур, или земляная груша, дает большой урожай подземной (клубни) и надземной частей. Благодаря своему химическому составу топинамбур интересен в качестве пищевой и кормовой культуры, а также – сырья

для лечебно-диетических продуктов. Было показано, что из биомассы надземной части топинамбура можно получать биоэтанол [1], стебли использовать для производства глюкозо-фруктозного сиропа и технической целлюлозы [2]. По результатам исследований стебли топинамбура могут быть перспективными сорбентами для удаления загрязнителей различной природы из водных растворов [3].

Наиболее полно изучен химический состав клубней топинамбура, как источника инулина, в отличие от состава стеблей растения. Известно, что органическая составляющая стеблей топинамбура представлена, в основном, веществами углеводной природы [4]. Было показано, что химический состав стеблей топинамбура зависит не только от вегетационного периода [2], но и от части стебля [5]. Сведений о неорганических компонентах, входящих в состав стеблей, в литературе мало [2]. Цель работы – исследовать состав неорганических компонентов в золе и экстрактах стеблей топинамбура.

В качестве объекта исследования использовали образцы стеблей топинамбура (*Helianthus tuberosus*) (ТС), отобранных в Яковлевском районе Приморского края в ноябре 2019 г. Стебли высушивали до воздушно-сухого состояния и измельчали до размера частиц 1–5 мм. В работе был исследован неорганический состав экстрактов из ТС, полученных при разных значениях pH, а также состав зольных остатков.

Экстракцию ТС при разных значениях pH проводили дистиллированной водой, раствором соляной кислоты (0,1 моль/л) или гидроксида натрия (0,1 моль/л) в соотношении Т : Ж=1 : 13 при нагревании до 90 °С в течение 1 ч при перемешивании. Твердый остаток отфильтровывали через фильтровальную бумагу «синяя лента», промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды и высушивали.

Окислительный обжиг проводили в течение 3 ч в муфельной печи при 600 °С. Массовую долю водорастворимой золы определяли в соответствии с ГОСТ 4453-74 [6]. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) в области 400–4000 $см^{-1}$ по стандартным методикам: образцы для записи ИК спектров поглощения готовили прессованием таблеток вещества с KBr. Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в CuK_{α}-излучении. Идентификация фаз в экспериментальных рентгенограммах проведена с использованием программы EVA банка порошковых данных PDF. Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония). Содержание ионов металлов в экстрактах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре AA-6601F (Shimadzu, Япония) в режиме пламенного атомно-абсорбционного анализа.

Результаты исследований показали, что природа экстрагента оказывает значительное влияние на выход экстрактивных веществ из стеблей топинамбура, а также зольных остатков после экстракции. В таблице 1 показано, что наибольший выход водорастворимых веществ (45,1%) достигается действием на измельченные стебли топинамбура 0,1 М раствора гидроксида натрия, а минимальный (31%) – дистиллированной воды. Цвет фильтрата меняется от светло-желтого (кислотный гидролиз) до темно-коричневого (щелочной гидролиз), что очевидно связано с процессом делигнификации и частичным гидролизом гемицеллюлозы и полисахаридов.

Массовая доля золы образцов стеблей, подвергавшихся воздействию воды, кислоты и щелочи изменяется от 0,4 до 2,3% (табл. 1). Наименьшим выходом золы характеризуется образец после кислотного гидролиза.

Содержание ионов металлов, идентифицированных в водных, кислотных и щелочных экстрактах, представлено в таблице 2. Основными ионами, присутствующими в исследуемых экстрактах, являются ионы калия, кальция, натрия, магния и железа. Наибольшее количество металлов экстрагируется соляной кислотой, что согласуется с результатами исследований зольности остатков после экстракции.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа предварительная обработка стеблей водой, соляной кислотой и щелочью влияет на состав золы. Полученные данные свидетельствуют о том, что основными в золе являются соединения калия, кальция, кремния и фосфора. Содержание калия ниже в образцах золы, полученной после предварительной обработки стеблей кислотой и щелочью, а кальция – только после обработки кислотой. Концентрация кремния увеличивается после кислотного гидролиза. Элементный состав образцов золы связан с разной растворимостью их соединений при различных значениях pH.

Таблица 1. Содержание растворимых веществ и зольных компонентов в стеблях топинамбура после экстракции при разных значениях pH

Экстрагент	Выход экстрактивных веществ, %	Цвет фильтрата	Зольность, %	Цвет золы
H_2O	31,0	Светло-коричневый	1,8	Светло-серый
HCl (0,1 М)	42,4	Светло-желтый	0,4	Светло-бежевый
NaOH (0,1 М)	45,1	Темно-коричневый	2,3	Светло-серый

Таблица 2. Содержание ионов металлов в экстрактах их стеблей топинамбура

Экстрагент	Содержание ионов, мкг/л				
	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Fe^{3+}
H_2O	900,0	83,0	19,6	3,86	0,23
HCl (0,1 М)	921,0	377,0	46,7	29,4	12,1
NaOH (0,1 М)	840,0	67,3	21,0	2301,0	0,63

Анализ ИК-спектров образцов золы (табл. 1) показал, что характер расщепления полос зависит от предварительной обработки сырья. Полосы поглощения отвечают валентным (3300–3400 $см^{-1}$) и деформационным (1610–1650 $см^{-1}$) колебаниям адсорбированной воды и связанных ОН-групп. В образцах золы после предварительной обработки стеблей водой и щелочью присутствуют полосы поглощения в области 1470–1460 и 874–872 $см^{-1}$, которые отвечают карбонатным группам. В спектрах образца золы после водной и кислотной обработок стеблей наблюдаются полосы поглощения деформационных (467 $см^{-1}$) и валентных (симметричных и асимметричных) колебаний (798–790 $см^{-1}$ и 11054–1117 $см^{-1}$) силоксановых связей Si-O-Si, в соответствие с [7].

Согласно РФА, образцы золы, полученные после обработки растворителями, находятся в аморфно-кристаллическом состоянии. Идентификация линий показала, что основными соединениями, входящими в состав образцов золы, полученных после обработки стеблей топинамбура водой и кислотой, являются силикаты, а после обработки щелочью – карбонаты, что коррелирует с данными ИК-спектроскопии.

В таблице 3 представлены данные о зольных компонентах исходного образца ТС и его частей: сердцевины и внешней оболочки. Массовая доля золы исходного образца ТС составляет 4,3%, как и в [2].

Таблица 3. Содержание зольных компонентов в разных частях стеблей топинамбура

Объект	Зольность, %	Цвет золы
ТС (исходный образец)	4,3	Серый
ТС (сердцевина)	7,0	Белый
ТС (внешняя оболочка)	3,8	Серый

Зольность сердцевины превышает зольность внешней оболочки почти в 2 раза. Зола сердцевины имеет белый цвет, в отличие от золы общего образца и внешней оболочки, которые окрашены в серый цвет.

Основными элементами в золе являются калий, кальций, фосфор и кремний. В золе внешней оболочки преобладает калий, в золе сердцевины – кальций. Содержание кремния во внешней оболочке в 2,5 раза больше, чем в сердцевине.

В ИК-спектрах всех образцов золы содержат полосы поглощения карбонатных групп (1440–1459 и 871–877 $см^{-1}$) и силоксановых связей (712–707 и 1049–1043 $см^{-1}$). Образцы золы, согласно данным РФА, находятся в аморфно-кристаллическом состоянии. Основными соединениями, входящими в состав золы исходного образца и внешней оболочки, являются силикаты, а в состав сердцевины – силикаты и карбонаты, что согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. Song Y., Wi S.G., Kim H.M., Bae H.J. Celluosic bioethanol production from Jerusalem Artichoke (Helianthus tuberosus L.) using hydrohen porexide-acetic acid (HPAC) pretreatment // Bioresource Technology. 2016. N214. Pp. 30–36.
2. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Дорофеева Л.А., Богданов А.В., Шалина Ж.В. Химический состав вегетативной части топинамбура и ее использование // Лесной журнал. 1997. №4. С. 71–75.
3. Исмоилова М.А., Камилов Х.Ч. Исследование сорбционных свойств стеблей топинамбура // Вестник технологического университета Таджикистана. 2016. №1(26). С. 51–53.
4. Емелина Т.Н., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А. Получение углеводсодержащих субстратов из вегетативной части топинамбура // Химия растительного сырья. 2002. №2. С. 117–119.
5. Чупарина Е.В., Гуничева Т.Н., Белоголова Г.А., Матяшенко Г.В. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для изучения распределений химических элементов в разных частях растений (на примере топинамбура) // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. №4. С. 405–409.
6. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1993. 24 с.
7. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 175 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СЕЯНЦЕВ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ РАЗВИТИЯ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

С.С. Хвиюзов[1], М.А. Гусакова[1], К.Г. Боголицын[1,2]

[1] Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 (Россия), e-mail: khviyuzov.s@yandex.ru

[2] Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб. Сев. Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)

Применение классических методов химического анализа к исследованию компонентного состава растений начальных стадий развития имеет ограничения в связи с незначительной массой и несформировавшейся структурой древесного вещества, что может вызвать ошибки при их определении. Данных недостатков можно избежать, применяя неразрушающий метод ИК-спектроскопии, важнейшим преимуществом которого является возможность проведения комплексного анализа основных компонентов в твердых растительных объектах [1–3].

В качестве объектов исследования были выбраны репрезентативные образцы саженцев сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) возрастом от 14 до 365 дней, выращенных в Устьянском лесном селекционно-семеноводческом центре Архангельской области. ИК-спектры отдельных частей сеянцев сосны – «хвои» и «стволиков», предварительно высушенных лиофильно, были записаны на ИК-Фурье-спектрофотометре IR Prestige 21 («Shimadzu», Япония) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения MIRacle с призмой ZnSe («Pike», США) относительно воздуха, при разрешении 4 $см^{-1}$, диапазон 4000–600 $см^{-1}$, число сканирований 128, функция апподизации SqrTriangle.

Показано, что ИК-спектры исследуемых частей сеянцев – «хвои» и «стволиков» имеют схожий вид и характеризуются набором полос поглощения отдельных компонентов, а также связей между ними. Так, на ИК-спектрах (рис. 1) полоса поглощения при 3420 $см^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями ОН-групп, вовлеченных в водородную связь; 2920 $см^{-1}$ – валентными колебаниями С-Н-связей; 1730 $см^{-1}$ – валентными колебаниями С=О-связей; 1600, 1510 $см^{-1}$ – скелетными колебаниями ароматического кольца; 1462, 1425 $см^{-1}$ – деформационными колебаниями С-Н-связей в метильных, метиленовых группах и в ароматическом кольце; 1270, 1218 $см^{-1}$ – колебаниями ароматических колец с С-О-связями; 1140 $см^{-1}$ – колебаниями С-Н-связей в ароматическом кольце; 1085, 1060, 1035 $см^{-1}$ – валентными колебаниями простых эфирных С-О-С связей [2].

С целью количественной характеристики относительного содержания основных компонентов – лигнина и полисахаридов в исследуемых образцах рассчитаны величины их относительной оптической плотности. Для характеристики относительного содержания углеводной компоненты использована полоса 1060 $см^{-1}$, лигнинной составляющей – 1512 $см^{-1}$, в качестве внутреннего стандарта выбрана полоса 2920 $см^{-1}$. Изменение содержание карбонильных групп оценено по интенсивности полосы поглощения 1734 $см^{-1}$ [1–3]. Оптические плотности определены относительно базовой линии, которую проводили по волновым числам 4000, 3700, 2400, 1800, 900 $см^{-1}$ с помощью программы IRSolution. Величины относительной оптической плотности К рассчитаны по формуле:

$$K = \frac{D_к}{D_{ст}}$$

где $D_к$ – оптическая плотность характеристической полосы поглощения компонента; $D_{ст}$– оптическая плотность внутреннего стандарта.

Изменение величин относительной оптической плотности лигнинного ($К_{1512}$) и углеводного ($К_{1060}$) компонентов для исследуемых объектов представлены на рисунке 2.

В исследуемых образцах при переходе от начальной стадии к сформированному годичному слою (365 дней) наблюдается возрастание содержания углеводного и ароматического компонента, характеризуемых величинами $К_{1060}$ и $К_{1512}$, при этом характер изменения полосы, соответствующей углеводной компоненте, выражен наиболее ярко. Это отмечается как для «хвои», так и для «стволика», что свидетельствует о различиях интенсивности процессов биосинтеза основных компонентов и транспорта первичных метаболитов из хвои – ассимиляционного органа.

Для «хвои» наибольшее относительное содержание углеводной составляющей наблюдается при окончании вегетационного периода (105 дней), в интервал с 105 по 270 дней, приходящийся на осенне-зимний период, изменения оказываются минимальными. Наибольшие изменения в содержании ароматических соединений наблюдаются в начальный период онтогенеза с 14 по 31 день, а также в период со 105 по 270 день.

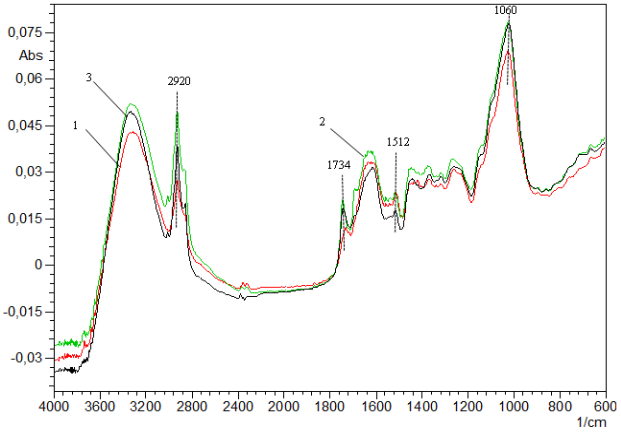
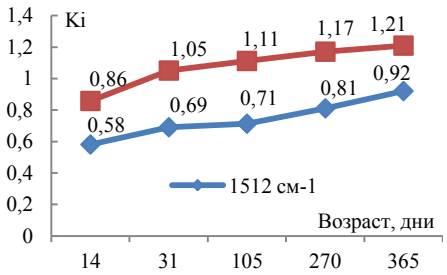
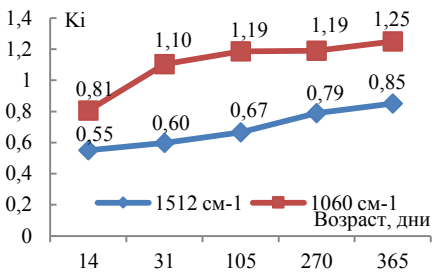


Рис. 1. Пример ИК-спектров «хвои» сеянцев сосны (1 – 31, 2 – 105, 3 – 365 дней)



«хвоя»



«стволик»

Рис. 2. Изменение величин K_{1060} и K_{1512} образцов «хвои» и «стволиков» сеянцев сосны

В образцах «стволиков» увеличение содержания углеводов отмечено к окончанию вегетационного периода (105 дней) и в сформированном годичном слое (365 дней). В динамике изменения содержания ароматического компонента наибольшие изменения наблюдаются в осенне-зимний период со 105 по 210 день развития растений. При этом незначительные изменения величин K_{1512} в стволовой части в интервале с 14 по 31 день свидетельствуют, что процессы накопления низкомолекулярных фенольных соединений – предшественников лигнина, в начальный период онтогенеза происходят преимущественно в «хвое» растений. Таким образом, полученные нами данные показывают, что на ранних стадиях развития растений, как в «хвое», так и в «стволовой» части наиболее выраженные изменения наблюдаются для углеводной составляющей, что свидетельствует об опережающем биосинтезе углеводной составляющей.

Среди компонентов растительной ткани ароматические соединения за счет наличия сопряженных гидроксильных групп в пропановой цепи способны участвовать в реакциях полимеризации с образованием простых эфирных связей и с образованием карбонильных структур. Согласно данным [1] в макромолекуле хвойного лигнина простая эфирная связь β-O-4 является наиболее распространенной между отдельными фенилпропановыми единицами. Интенсивность процессов образования карбонильных групп с участием ароматических структур охарактеризована по изменению значений относительной оптической плотности C=O связей (K_{1734}). При этом составляющую, относимую к ароматическим соединениям, оценивали по параметру K_{1734}/K_{1512} (рис. 3).

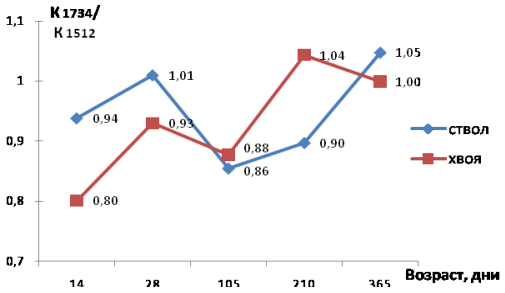


Рис. 3. Изменения соотношения величин оптической плотности K_{1734}/K_{1512} в годичном цикле для сеянцев сосны

Для сеянцев сосны в течение формирования первого годичного слоя изменения величин $К_{1734}/К_{1512}$ оказываются невыраженными, что свидетельствует о незначительных процессах образования карбонильных групп с участием ароматических структур. Однако, бóльшие значения соотношения $К_{1734}/К_{1512}$ для «хвои» относительно «стволиков» наблюдаются в образцах возрастом 105 и 270 дней, отобранных в осенне-зимний период. Это свидетельствует об увеличении интенсивности окислительных процессов в «хвое» при действии пониженных температур [4]. Относительно меньшие изменения величины $К_{1734}/К_{1512}$ для стволовой части, вероятно, обусловлены протеканием преимущественно полимеризационных процессов с участием фенольных соединений. Таким образом, методом ИК-спектроскопии проведена оценка интенсивности процессов биосинтеза основных компонентов растительной ткани и показан опережающий биосинтез углеводной составляющей на начальных стадиях развития высших растений.

Исследование выполнено в рамках научного проекта ФНИ 2018-2020 г. «Физико-химические, генетические и морфологические основы адаптации растительных объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» № гос. рег. АААА-А18-118012390231-9 с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА РАН).

Список литературы

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. М., 2010. 492 с.
2. Pandey K.K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy // Journal of Applied Polymer Science. 1999. N71. Pp. 1969–1975.
3. Хвиюзов С.С., Боголицын К.Г., Гусакова М.А. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК-спектроскопии // Фундаментальные исследования. 2015. №9(1). С. 87–90.
4. Загоскина Н.В., Бурлакова Е.Б. Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты. М., 2010. 400 с.

КАРБОНИЗИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ПОДСОЛНЕЧНИКА

А.В. Ковехова[1,2], О.Д. Арефьева[1,2], Л.А. Земнухова[2]

[1] Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток (Россия), e-mail: kovekhova@mail.ru

[2] Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостоку, 159, Владивосток (Россия)

В настоящее время в мире существует множество проблем, связанных с состоянием окружающей среды, например, загрязнение атмосферы и гидросферы. Одним из наиболее эффективных методов их очистки является адсорбция углеродными сорбентами. Для производства сорбентов используется растительное сырье, в том числе отходы растениеводства, например, шелуха риса и гречихи, лузга подсолнечника, скорлупа кокоса и грецкого ореха, а также другие материалы органического происхождения [1].

Лузга (шелуха, плодовая оболочка) является доступным отходом с невысокой стоимостью. Большое количество лигнина и целлюлозы в ее составе, которые поддаются модификации для придания сорбционных свойств сырью, дают возможность рассматривать его для получения углеродных сорбентов [2].

Цель работы – исследовать состав и свойства карбонизированных продуктов из плодовых оболочек подсолнечника.

В качестве объекта исследования использовали плодовые оболочки подсолнечника (г. Барнаул, урожай 2017 г.). Лузгу измельчали, для исследования использовали фракцию с размером частиц 1–2 мм (ПШн). Далее измельченную лузгу обрабатывали органическими растворителями – смесью спирт : толуол (1 : 1) или последовательной обработкой смесью спирт : толуол (1 : 1) и ацетоном (ПШн-2, ПШн-3) (табл. 1). Экстракцию органическими растворителями проводили в соотношении Т : Ж=1 : 6 на кипящей водяной бане в течение 1 ч без перемешивания. Твердый остаток отфильтровывали через фильтровальную бумагу «синяя лента», высушивали и обжигали в алюминиевых конвертах при 400 °С в течении 2 ч со скоростью нагрева 10 °С/мин [3]. Исследованные образцы представлены в таблице. Эти же образцы промывали дистиллированной водой, так как они окрашивали водные растворы, контролируя цветность на спектрофотометре при длине волны 413 нм, которые обозначены как ПШо-1, ПШо-2, ПШо-3.

Определение массовой доли водорастворимой золы, pH водной вытяжки, а также сорбционной активности образцов по метиленовому голубому и метиленовому оранжевому проводили в соответствии с ГОСТ 4453-74 [4]. Сорбционную активность образцов по йоду определяли по ГОСТ 6217-74 [5], по цианокобаламину – по [6]. Содержание ионов Co(II) и Ni(II) в растворах определяли по методикам, разработанным для портативного спектрофотометра DR2700-01B1 (Hach, Германия) [7]. Насыпную плотность образцов измеряли по ГОСТ 8269.0-97 [8].

Обозначения и условия получения сорбентов

Шифр образца	Схема получения
ПШн-1	Обжиг при 400 °С в течении 2 ч
ПШн-2	Экстракция органических веществ смесью спирт : толуол=1 : 1 в течение 1 ч, далее обжиг при 400 °С в течении 2 ч
ПШн-3	Последовательная экстракция органических веществ смесью спирт : толуол=1 : 1 (1 ч) и ацетоном (1 ч), далее обжиг при 400 °С в течении 2 ч
ПШо-1	Обжиг при 400 °С в течении 2 ч, обработка дистиллированной водой при 90 °С
ПШо-2	Экстракция органических веществ смесью спирт : толуол=1 : 1 в течение 1 ч, обжиг при 400 °С в течении 2 ч, обработка дистиллированной водой при 90 °С
ПШо-3	Последовательная экстракция органических веществ смесью спирт : толуол=1 : 1 (1 ч) и ацетоном (1 ч), обжиг при 400 °С в течении 2 ч, обработка дистиллированной водой при 90 °С

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) в области 400–4000 $см^{-1}$ по стандартным методикам: образцы для записи ИК спектров поглощения готовили прессованием таблеток вещества с KBr. Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония).

Выход углеродсодержащих материалов из подсолнечной шелухи после обжига в алюминиевых конвертах составил 36,3–37,1% от массы сырья. Обработка плодовых оболочек подсолнечника органическими растворителями не оказала влияния на выход углеродных материалов после обжига при 400 °С.

По данным энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии преобладающими элементами во всех образцах сорбентов являются K, Mg, Ca, S, Si и P. В незначительных количествах (менее 1%) в образцах обнаружены также – Fe, Cu, Zn, Rb и Sr.

Согласно результатам ИК-спектроскопии, строение отмытых и не отмытых углеродных материалов, полученных из плодовых оболочек подсолнечника, сходно между собой. В ИК-спектрах всех образцах присутствуют полосы поглощения с максимумами в области валентных 3420–3434 $см^{-1}$ и деформационных 1590–1607 $см^{-1}$ колебаний адсорбированной воды и связанных ОН-групп. В области ~1600 $см^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения деформационных колебаний ароматического кольца, в области 1100–1300 $см^{-1}$ – полосы поглощения СО-групп простых и сложных эфиров. Полосы поглощения с максимумами в области 2850–2920 $см^{-1}$ отвечают валентным, в области 1431–1439 $см^{-1}$ – деформационным колебаниям алифатических CH_2- и CH_3-групп.

Значения pH водной вытяжки не отмытых сорбентов (ПШн-1, ПШн-2, ПШн-3) находятся в пределах 7,7–7,8, отмытых – в пределах 6,4–6,6. Уменьшение значения данного показателя связано с экстракцией катионов щелочных металлов, содержащихся в большом количестве в плодовых оболочках подсолнечника [9], при обработке их водой в раствор.

Исследование содержания водорастворимых веществ в образцах показало, что при их кипячении в течение 2 ч водорастворимые примеси лучше удаляются из образца, полученного экстракцией органическими растворителями (9,0–9,78%), чем из образцов, полученных термическим обжигом (8,2%). Значение насыпной плотности образцов уменьшается после обработки их водой с 180–183 $кг/м^3$ до 150–157 $кг/м^3$, что, по-видимому, связано с изменением их морфологии.

Сорбционные свойства исследованы для образцов ПШо-1-3, водные экстракты которых не окрашиваются (см. выше). Наибольшей сорбционной емкостью по метиленовому синему характеризуется образец, полученный только термической обработкой (55 мг/г) (ПШо-1), а наименьшей – образец после последовательной экстракции органическими растворителями (30 мг/г) (ПШо-3). Сорбционная активность углеродных материалов по метиловому оранжевому находится в диапазоне от 19,6 (ПШо-1) до 23,0 (ПШо-3) мг/г.

Адсорбционная емкость образцов по йоду увеличивается после экстракции органическими веществами: 42% – для ПШо-2, 45% – для ПШо-3. Низкая поглотительная способность ПШо-1 (33%), связана с присутствием в данном образце, органических веществ, которые затрудняют образование пористой структуры.

Исследуемые сорбенты не обладают сорбционной активностью по отношению к цианокобаламину (витамин B_{12}), что указывает на неразвитую пористую структуру и наличие пор небольших размеров. Молекула B_{12} имеет разветвленное строение и большой объем (V=2980 $Å^3$) [10], поэтому слабо удерживается на поверхности исследуемых углеродсодержащих материалов.

Полученные сорбционные материалы проявляют сходную адсорбционную емкость по ионам никеля (II) и кобальта (II). Степень извлечения ионов никеля составила 36–38%, ионов кобальта – 29–31%. Известно, что эффективность адсорбции по ионам тяжелых металлов зависит от кислотности среды. Значения pH водных вытяжек данных сорбентов – 6,4–6,6 что обусловлено наличием групп кислотного характера на поверхности образцов (карбоксильных, фенольных, гидроксильных). Поэтому, по-видимому, основной механизм сорбции катионов никеля и кобальта – это ионный обмен с катионами водорода поверхностных функциональных групп [11].

Таким образом, результаты исследования показали, что для извлечения низкомолекулярных загрязнителей из водных растворов можно использовать карбонизированные образцы плодовых оболочек подсолнечника, отмытые водой для удаления красящих компонентов, не применяя обработку органическими растворителями.

Список литературы

1. Арефьева О.Д., Панасенко А.Е., Ковехова А.В., Макаренко Н.В., Борисова П.Д., Земнухова Л.А. Состав, строение и свойства продуктов переработки отходов производства риса // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018. Курск, 2018. С. 174–176.
2. Ямансарова Э.Т., Громыко Н.В., Абдуллин М.И., Куковинец О.С., Зворыгина О.Б. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению к органическим и неорганическим примесям // Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21. №2. С. 314–318.
3. Arnal P.M. Baking sunflower hulls within an aluminum envelope in a common laboratory oven yields charcoal // MethodsX. 2015. N2. Pp. 198–203.
4. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1993. 24 с.
5. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 9 с.
6. Маркелов Д.А. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов // Химико-фармацевтический журнал. 2008. №7. С. 30–33.
7. DR 2700™ Portable Spectrophotometer. Methods/Procedures / Hach Company [Электронный ресурс]. URL: http://www.hach.com/dr-2700-portable-spectrophotometer-with-lithium-ion-battery/product-downloads?id=7640439008&callback=bc
8. ГОСТ 8269.0-97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ методы физико-механических испытаний. М.: Издательство стандартов, 1998. 51 с.
9. Ковехова А.В. Особенности химического состава плодовых оболочек подсолнечника и продуктов их переработки: автореф. дис…кан-та хим. наук. Владивосток, 2015. 19 с.
10. Ланин С.Н., Рычкова С.А., Виноградов А.Е., Вирясов М.Б., Востров И.А., Шаталов И.А. Сорбция водорастворимых витаминов на сорбентах различной природы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. №2. С. 179–195.
11. Солдатов А.И. Изучение возможности целевого формирования центров основного характера на углеродной поверхности // Вестник Южно-Уральского гос. университета: Химия. 2008. С. 105–110.

АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД, ПОРАЖЕННЫХ СИБИРСКИМ ШЕЛКОПРЯДОМ

О.А. Акентьева, Ю.А. Амбросович

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: julija-76@mail.ru

Древесина является ценным, а главное возобновляемым сырьем для получения многих ценных продуктов народного хозяйства. Химическая переработка древесины охватывает целлюлозно-бумажное, лесохимическое и гидролизное производства, а также быстро развивающееся производство древесных пластиков. Древесная целлюлоза также служит основным сырьем для производства искусственных волокон и находит все большее применение для изготовления пластических масс, целлофана, лаков, пленок и т. д.

Древесина, не прошедшая по своим качественным показателям из-за несоответствия ГОСТу, либо ТУ называется просто «низкокачественная древесина». Основной процент выбраковки (около 85%) обусловлен наличием в массе древесины гнили, остальные 15% выбраковки приходятся на искривления, расслоение структуры, сучковатость, поражение вредителями и др.

Сибирский шелкопряд (*Dendrolimus superans sibiricus* Tschetv.) считается одним из самых опасных первичных стволовых вредителей хвойных лесов. За прошедшее столетие в результате деятельности сибирского шелкопряда погибло более 13 млн. га таежных лесов, что почти в пять раз превосходит аналогичный ущерб от остальных хвоегрызущих видов. Даже частичное усыхание пораженных хвойных деревьев приводит к замещению их лиственными породами, что ухудшает качественный и химический состав древостоя.

Проведенные ранее исследования [1, 2] показали, что отродившиеся гусеницы повреждают около 20 видов хвойных пород из родов *Abies* (пихта), *Larix* (лиственница), *Pinus* (сосна), *Picea* (ель); среди видов *Pinus* предпочитает хвою кедровых сосен (подрод *Haploxylon*, секция *Cembrae*), хвоей сосны обыкновенной и ели гусеницы сибирского шелкопряда питаются крайне неохотно. Предпочитает лиственницу, кедр, пихту. По данным источника 1september.ru, по питательности для гусениц на первом месте стоит хвоя лиственницы, затем пихты, хвоя

кедра занимает лишь третье место. Поэтому в лиственничных лесах плодовитость и энергия размножения бабочек наибольшая, а в кедровых – средняя. При питании хвоей ели и сосны происходит быстрое измельчение особей, падение плодовитости и выживаемости.

Цель наших исследований – установить влияние изменения химического состава хвойных пород древесины поврежденных сибирским шелкопрядом.

Для исследования была выбрана древесина средней части стволов модельных деревьев сосны обыкновенной с усыханием 12 лет, а также древесина здоровой сосны обыкновенной, не подвергшейся воздействию сибирского шелкопряда. Выбранные образцы деревьев к моменту усыхания имели приблизительно один возраст (35–37 лет), одно место произрастания.

С увеличением продолжительности усыхания в собственно древесине начинает происходить биохимическое изменение, которое можно наблюдать по изменению химического состава. Наибольший интерес для предприятий по химической переработке древесины представляют: трудногидролизуемые (основное содержание которых составляет целлюлоза), легкогидролизуемые (преимущественно состоящие из гемицеллюлоз) полисахариды. Не маловажным фактором остается и содержание лигнина, который негативно сказывается на извлечении, а также физико-механические показатели получаемой технической целлюлозы.

В ходе исследования была изучена динамика изменений химического состава пораженного дерева по сравнению со здоровой древесиной. Результаты приведены в таблице.

Содержание основных веществ [3]

Показатели	Здоровая древесина	Пораженная древесина
Влажность,%	6,8	5,3
Вещества, экстрагируемые горячей водой,%	2,3	1,1
Трудногидролизуемые вещества, целлюлоза,%	47,5	42,3
Легкогидролизуемые вещества,%	22,8	25,4
Лигнин Класона,%	24,7	21,2

Как видно из таблицы все показатели древесины снижаются, кроме легкогидролизуемых веществ. Пониженное содержание трудногидролизуемых и повышенное содержание легкогидролизуемых полисахаридов в древесине пораженной сибирским шелкопрядом в сравнении со здоровой древесиной можно объяснить деструкцией части трудногидролизуемых полисахаридов и переходом их в легкогидролизуемые. Несмотря на процесс деструкции, изменения химического состава и ослабления связей между древесинными компонентами содержание лигнина остается на достаточно высоком уровне 21,2%.

Таким образом, можно предположить, что изменение химического состава в дальнейшем повлияет на выход целлюлозы и на ее физико-механические показатели. Установленные особенности физико-химических свойств и статистически обоснованные значения выхода целлюлозы позволят дать оценку древесному сырью различной технической годности и сортности. При дифференцированном подходе к выбору древесного сырья возможно получение сульфатной целлюлозы с повышенным выходом и прочностными показателями.

Список литературы

1. Мос эко-сервис [Электронный ресурс]. URL: https://mosecoservice.ru/
2. Хвойные [Электоронный ресурс]. URL: http://hvoinie.ru/
3. Епифанцева Н.С., Симкин Ю.Я. Оценка качества древесины лиственниц, пораженных сибирским шелкопрядом, как сырья для углежжения // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2009. №5. С. 120–127
4. Технология целлюлозно-бумажного производства. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. СПб., 2003. Т. 2. 633 с.

ВЛИЯНИЕ ПРЕПАРАТА ЭКО-СТИМ НА БИОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ЗЕРНА ПШЕНИЦЫ

Е.В. Калюта[1], М.И. Мальцев[1], В.И. Маркин[2]

[1]Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский,98, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: kalyuta75@mail.ru

[2]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)

Введение. При производстве и первичной переработке лесохозяйственного и сельскохозяйственного сырья образуются побочные продукты - органические отходы растениеводства. Это древесные опилки, солома и ботва

с полей, листья и ветки плодовых деревьев, шелуха от переработки готовой продукции и многое другое. При механической очистке зерна на элеваторах образуются большие объёмы негодных отходов (полова, пыль зерновая, соломистые частицы и т.п.). Лишь малую долю этих отходов используют на корм скоту либо оставляют в полях для удобрения. Большинство видов растительного мусора сжигают или хранят на свалках до их естественного разложения. Предприятия не могут использовать их по прямому назначению (в силу специфики каждого отдельного производства), поэтому львиная доля мусора оказывается на свалках.

Одним из возможных путей решения данной проблемы является карбоксиметилирование органических отходов растениеводства с получением водорастворимых полимерных продуктов, обладающих комплексом полезных свойств, в т.ч. способностью регулировать рост и развитие растений. На основе этих исследований разработан инновационный препарат Эко-Стим (ТУ 928900-005-02067818-2015), а авторским коллективом ученых Алтайского государственного университета и Алтайского государственного аграрного университета установлено, что его можно применять в качестве регулятора роста различных сельскохозяйственных культур и структурообразователя почвы [1–4]. В настоящее время регуляторы роста рассматриваются как экологически чистый и экономически выгодный способ повышения урожайности сельскохозяйственных культур, позволяющий полнее реализовывать потенциальные возможности растительных организмов. Таким образом, изучение влияния регуляторов роста на урожайность и собственно качество урожая с учетом конкретных почвенно-климатических условий является актуальным.

Цель нашего исследования – изучение влияния препарата Эко-Стим на урожайность и биохимические показатели качества зерна пшеницы Омская 36.

Объекты и методы исследований. Препарат Эко-Стим получали на основе опилок древесины сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*) в реакторе РВПЭ-0.2 (ООО «ЮВС», Обнинск) [4]. Его химический состав определяли по методикам, приведенным [5, 6], биохимические показатели качества зерна – по ГОСТ 9353-2016 (Пшеница. Технические условия).

Действие препарата Эко-Стим изучали в виде раствора с концентрацией 0,165%. Данным препаратом обрабатывали семена пшеницы на площади 10 га в день посева. Расчетная доза препарата – 330 г на 200 кг зерна. В качестве сравнения использовали препарат Барьер Колор, действующее вещество которого (по ИСО) – тебуконазол – относится к химической группе триазолов, обладает профилактическим и лечебным системным действием. Производственные испытания проводили на территории АО «Кипринское» Шелаболихинского района. Учет урожайности проводили методом прямого комбайнирования.

Результаты исследований. По данным химического анализа изучаемый препарат имеет растворимость в воде 46,6%, содержание карбоксиметилированной целлюлозы 32,4%, карбоксиметилированного лигнина – 16,5%.

Исследования по изучению действия препарата Эко-Стим при предпосевной обработке семян на рост и развитие яровой пшеницы сорта Омская 36 показали, что биопрепарат оказывает влияние на ростовые процессы и урожайность изучаемой сельскохозяйственной культуры.

В условиях АО «Кипринское» получена достоверная прибавка урожайности 0,34 т/га, что выше контрольного варианта на 21%. При использовании протравителя Барьер Колор урожайность повышается на 11% относительно контрольного варианта и составляет 1,79 т/га (табл. 1).

В соответствии с ГОСТ 9353-2016 качественными показателями для зерна яровой пшеницы, по которым определяются класс и закупочная цена, являются типичный состав, состояние, запах, цвет, массовая доля глютена (группа белков, содержащихся в злаковых культурах), качество клейковины, число выпадения, стеклообразность, характер, наличие примесей и пророщенных зерен. Класс зерна (а, следовательно, его стоимость) главным образом зависит от содержания белка и клейковины. Содержание белка должно быть на уровне 11–17%. При увеличении содержания белка более 17–19% и снижении менее 11% качество хлеба ухудшается. Наличие клейковины определяет качество выпечки муки, получаемой из зерна пшеницы. Так, по ГОСТ 9353–90, зерно: высший класс должен содержать 36% клейковины; 1-й – 32%; 2-й – 28%; 3-й – 23% и 4-й – 18%. Под натурой понимают массу 1 л зерна. Она косвенно характеризует степень его налива и созревания, а также пищевую ценность. Для пшеницы этот показатель колеблется в пределах 700–840 г/л. Из высоконатурного зерна получают больше муки и меньше отрубей.

Наши исследования показали, что предпосевная обработка семян инновационным препаратом Эко-Стим положительно влияет на качество зерна яровой пшеницы (табл. 2).

Таблица 1. Влияние биопрепарата Эко-Стим на урожайность яровой пшеницы

Вариант	Урожайность	
	т/га	%
Контроль	1,61	–
Эко-Стим	1,95±0,34	21
Барьер Колор	1,79±0,18	11
$НСР_{05}$	0,17	

Таблица 2. Влияние биопрепарата Эко-Стим на биохимические показатели зерна яровой пшеницы

Вариант	Белок, %	Клейковина, %	Натура, г/л
Контроль	16,02	32,54	790,84
Эко-Стим	17,49	36,63	796,35
Барьер Колор	17,21	35,15	786,74

При использовании препарата Эко-Стим и фунгицида Барьер Колор улучшается качество зерна яровой пшеницы. Белок повышается на 1,5 %, клейковина на 4%, натура увеличивается на 6 г.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования по изучению препарата Эко-Стим свидетельствуют о целесообразности использования инновационного регулятора роста для предпосевной обработки семян с целью повышения урожайности и биохимических показателей качества зерна пшеницы Омская 36 в условиях Алтайского края.

Работа выполнена с привлечением средств бюджета Алтайского края – гранта для разработки качественно новых технологий, создания инновационных продуктов и услуг в сферах переработки и производства пищевых продуктов, фармацевтического производства и биотехнологий (приказ Управления Алтайского края по пищевой, перерабатывающей, фармацевтической промышленности и биотехнологиям от 01.06.2020 №24).

Список литературы

1. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И., Верещагина Т.В., Жилина И.Н., Уткова Е.А., Борисова Г.И., Семенков А.А. Росторегулирующие полимерные композиции на основе химически модифицированного растительного сырья для выращивания овощных культур, производимых тепличными технологиями // Вестник алтайской науки. 2013. №1. С. 39–42.
2. Мальцев М.И., Калюта Е.В., Маркин В.И., Катраков И.Б. Применение химически модифицированного растительного сырья в качестве структурообразователей почвы // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 355–362.
3. Мальцев М.И., Кароннов А.А., Калюта Е.В., Неверова А.М., Панина А.Э. Исследование карбоксиметилированного растительного сырья в качестве регуляторов роста яровой пшеницы // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2018. №5 (163). С. 12–17.
4. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Применение инновационных препаратов Эко-Стим в качестве регуляторов роста сельскохозяйственных культур // Химия растительного сырья. 2016. №2. С. 145–152.
5. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 411 с.
6. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. Изучение влияния предобработки на карбоксиметилирование древесины березы в среде изопропилового спирта // Пластические массы. 1998. №7. С. 31–34.

ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ КАК РЕЗУЛЬТАТ ДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПОЛЯ

К.В. Колесова, В.И. Маркин, Б.П. Шипунов

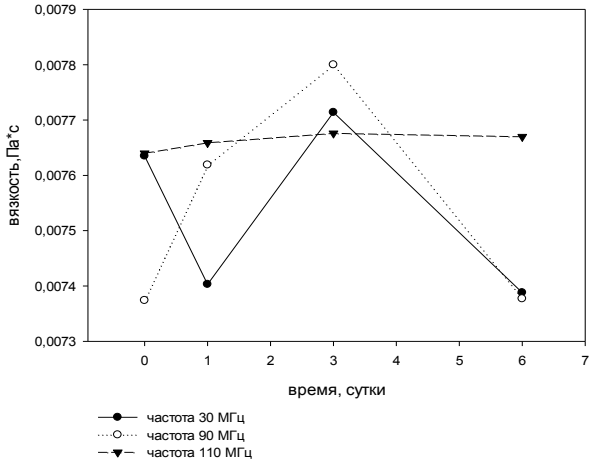
Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: nice.kseshka@mail.ru

Вязкость водных растворов органических веществ определяется числом и силой межмолекулярных взаимодействий. Можно выделить три основные составляющие: вода-вода, вещество-вещество и вода вещество. Среди органических веществ следует выделить те, у которых взаимодействие вода-вещество выражено наиболее сильно. К таким веществам относятся углеводы, содержащие большое число гидроксильных групп. Этими же взаимодействиями обусловлена их высокая растворимость. Изучение реологических свойств полимеров, таких как агар-агар [1] выявили сложную зависимость вязкости от параметров раствора: концентрации, температуры, режима измерения. Кроме этого получены и результаты о влиянии высокочастотного электромагнитного поля на кинетику мутаротации глюкозы, как факт изменения свойств растворителя [2]. Это послужило поводом к изучению изменения реологических свойств растворов глюкозы как результат полевого воздействия. Однако в данном случае целью исследования являлось не столько количественная оценка эффекта воздействия высокочастотного (ВЧ) поля, сколько изменение эффекта во времени после полевого воздействия.

Методика измерения вязкости подробно описана в [1]. Методика полевого воздействия описана в [2]. Предварительные исследования показали, что оптимальная концентрация раствора составляет 20%. Деионизованная вода, после выдержки в ВЧ поле при определённой частоте в течение 1,5 ч разделялась на несколько порций.

Одна порция использовалась сразу для приготовления раствора и измерения его вязкости через 1, 3 и 6 суток. Для воздействия на воду были выбраны частоты 30, 90 и 110 МГц. Выбор частот основывался на многочисленных более ранних исследованиях, где отмечалось и максимальное, и минимальное воздействие ВЧ поля на свойства водных систем.

На рисунке приведены результаты измерения вязкости растворов глюкозы, которые приготовлены с использованием воды, подвергшейся воздействию ВЧ поля разной частоты и выдержанной после полевого воздействия разное время. Отчётливо наблюдается индивидуализация частоты полевого воздействия как величине отклика, так и изменение эффекта от времени выдержки после воздействия. Полученные данные вполне объясняют невоспроизводимость количественного отклика полевого воздействия как для разных частот, так и в случае проведения эксперимента в разное (неконтролируемое) время после ВЧ полевого воздействия, что подробно обсуждалось в работе [3]. Для всех частот наблюдается трёхсуточный максимум. Хотя для частоты 110 МГц он выражен очень слабо. В то же время за наблюдаемый период для этой частоты релаксация свойства так и не наступила. Можно высказать предположение, объясняющее такое поведение воды, основываясь на данных, что вода имеет многоуровневое строение, в которое включены системы с разной степенью организации: от одиночных молекул, до кластеров размером 0,1 мм [4].



Зависимость вязкости раствора глюкозы от времени выдержки воды после воздействия поля для разных частот. Температура 25 °С. Концентрация D-глюкозы 20%. Скорость сдвига 1000 $с^{-1}$

Наблюдаемое изменение вязкости растворов связано изменением сил взаимодействия вода-вода, вода-молекула глюкозы либо в сторону упрочнения связи молекул воды, либо воды и глюкозы. Изменения во времени, вероятно, связаны с тем, что поле инициирует перестройку внутренней структуры водной сетки, которая переходит в метастабильное состояние в случае частот 30 и 90 МГц и размывается тепловым движением в противоположность результату действия частоты 110 МГц, где образуется новая устойчивая организация.

Список литературы

1. Шипунов Б.П., Коптев В.И., Маркин В.И. Особенности реологии растворов агар-агара // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 53–60.
2. Рябых А.В. Шипунов Б.П. Кинетика мутаротации глюкозы. Влияние полевого воздействия // Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования сборник трудов конференции. Барнаул, 2017. С. 16–20.
3. Шипунов Б.П. Структурная организация и гомогенное равновесие в водных растворах. Влияние электромагнитного поля. Саарбрюкен: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 104 с.
4. Пеньков Н.В., Швирст Н.Э., Яшин В.А, Фесенко Е.Е. Расчёт доли свободных молекул воды в водных растворах с помощью спектрального анализа // Биофизика. 2013. Т. 58 (6). С. 942–946.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТРОПИЧЕСКИХ ПОРОД РАСТЕНИЙ

Х.М. Кхоа, М.И. Макаров, Е.О. Окулова, Я.В. Казаков

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: hoangminhkhoa.vfu@gmail.com

Растительная биомасса сырьевой базой для целлюлозно-бумажной промышленности. Поскольку это возобновляемый ресурс, он важен как для экономики, так и для окружающей среды. В ситуации постоянного поиска

новых источников растительного сырья, большое значение имеют нетрадиционные источники биомассы, среди которых особое место занимает древесина быстрорастущих тропических растений.

При рассмотрении тропических растений в качестве источника биомассы особое внимание следует обратить на бамбук, акацию и эвкалипт, которые являются одними из наиболее распространенных видов растений в Юго-Восточной Азии. Поэтому они являются одним из самых популярных биологических ресурсов в регионе.

Основной причиной, по которой они привлекают внимание производителей, являются их высокие темпы роста (это одни из самых быстрорастущих растений на земле) и их химический состав, подходящий использования этой древесины в целлюлозно-бумажной промышленности.

Поскольку они не являются обычными культурами в Российской Федерации, они и не используются в качестве сырья для производства целлюлозы. Тем не менее, это важный ресурс для производства биомассы для целлюлозно-бумажной промышленности в странах Юго-Восточной Азии.

Ранее было проведено много официальных исследований и опубликованы свойства различных видов бамбука, акации и эвкалипта [1, 2]. Тем не менее, исследования были в основном сосредоточены на изучении физических и механических свойств древесины, а работ по исследованию химического состава тропической древесины применительно к целлюлозно-бумажной промышленности недостаточно.

С учетом их благоприятных химических свойств, сегодня необходимо изучить опыт разных стран в использовании тропических растений, а также установить целесообразность и практичность производства. Поэтому мы провели исследование особенности химического состава древесины и целлюлозы из трёх древесин тропических пород бакмбук *Bambusa blumeana*, акация *Acacia hybrid* и эвкалипт *Eucalyptus globulus*.

Исследования химических свойств целлюлозы тропических растений по сравнению с целлюлозой лиственных пород проводились с использованием лабораторных образцов, полученных из древесины. Исследуемая древесина распределялась в прутах длиной 20–23 см и толщиной 1,5–2,0 см. Образцы были разобраны и поперечно разрезаны на бруски длиной 2,5 см. Опилки собирали при поперечной распиловке высушенной древесины, отсортировали на сите 0,25 мм, а затем использовали для изучения химического состава древесины.

Результаты анализа химического состава древесины тропических и северных пород представлены в таблице 1.

Древесина тропических пород имеет более низкое содержание целлюлозы, чем в хвойных и лиственных породах, по содержанию лигнина бамбук ближе к данным по хвойной древесине, а акация и эвкалипт – к березе. Тропические породы, особенно бамбук, имеют повышенное содержание водорастворимых веществ и повышенную зольность. Содержание пентозанов у акации и эвкалипта несколько выше, чем у березы, а у бамбука находится на промежуточном уровне. Таким образом, бамбук, акация и эвкалипт по своему химическому составу подходят для использования в целлюлозно-бумажной промышленности, однако, как сырье, имеет свои особенности и требует особого подхода.

При получении целлюлозы из бамбука, акации и эвкалипта в лабораторных условиях проводили сульфатную варку в автоклавной системе CAS 420. Система управляется с помощью программы HMI. Сульфатная варка проведена при следующих условиях: гидромодуль 3; расход активной щелочи 17% Na_2O от массы древесины; конечная температура варки 160 °С; общая продолжительность варки достигает 5 ч, включая подъем температуры в течение 90 мин.

Результаты сульфатной варки древесины бамбука, акации и эвкалипта представлены в таблице 2. Целлюлоза из бамбука имеет пониженный выход, целлюлоза акации – повышенный, что связано с особенностями химического состава древесины.

Различное содержание экстрактивных, и гемицеллюлоз приводит к разной величине выхода и содержанию лигнина, оцениваемому по числу каппа целлюлозы. Повышенное содержание водорастворимых веществ и повышенная зольность бамбука приводят к пониженному выходу и низкому содержанию сухих веществ в черном щелоке. Различный состав гемицеллюлоз у бамбука, акации и эвкалипта приводит к различному компонентному составу полуфабрикатов.

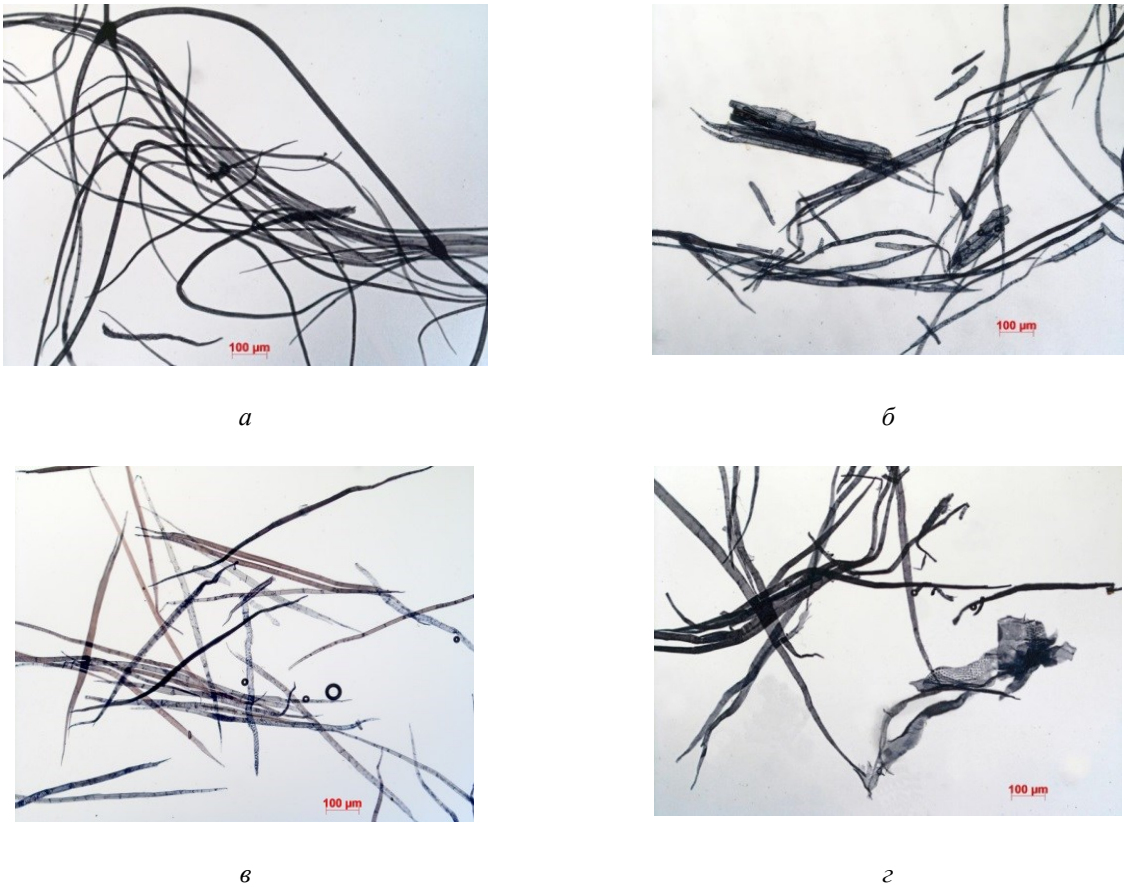
Микроскопические исследования образцов полученной целлюлозы проведены на исследовательском моторизованном микроскопе высокого разрешения для исследования целлюлозы и бумаги «ImagerM2m Carl Zeiss» при увеличении 100^x (рис.).

Таблица 1. Химический состав древесины тропических и северных пород

Компонент	Содержание, % от массы абсолютно сухой древесины				
	Бамбук	Акация	Эвкалипт	Береза [3]	Сосна [3]
Целлюлоза	45,3	47,8	45,1	50,0	52,0
Лигнин	26,8	18,0	19,8	19,5	28,0
Пентозаны	16,4	27,5	29,2	25,0	8,0
Вещества, растворимые в горячей воде	8,6	3,0	3,1	1,8	1,1
Вещества, экстрагируемые органическими растворителями	1,10	1,96	1,54	2,7–3,7	4,0–6,0
Зольность	0,91	0,73	0,23	0,35	0,28

Таблица 2. Результаты сульфатной варки целлюлозы

Параметр	Бамбук	Акация	Эвкалипт
Выход целлюлозы, %	39,4	56,0	48,5
Количество непровара, %	2,1	1,1	0,5
Общий выход, %	41,5	57,1	49,0
Число Каппа целлюлозы	36,5	46,0	33,5
Содержание сухих веществ в черном щелоке, г/л	208	222	235



а *б*

в *г*

Микрофотографии целлюлозных волокон: *а* – бамбук; *б* – акация; *в* – эвкалипт; *г* – лиственная

Из рисунка хорошо видны визуальные отличия в морфологии образцов тропических пород по сравнению с северными лиственными и хвойными: волокна целлюлозы из бамбука – длинные, тонкие и сильно изогнутые, с гладкой поверхностью; волокна из акации и из эвкалипта – короткие и тонкие, хорошо видны места локальных изломов и повреждений, а также сосуды – характерные элементы лиственных пород.

Таким образом, по результатам сравнительных испытаний установлены характерные отличия в компонентном составе тропических пород бамбука и акации в сравнении с традиционно применяемым в ЦБП эвкалиптом, которые в значительной степени определяют выход и компонентный состав целлюлозы их них. По содержанию лигнина бамбук ближе к хвойной древесине, а акация и эвкалипт – к березе. Тропические породы, особенно бамбук, имеют повышенное содержание водорастворимых веществ и повышенную зольность.

Установленные отличия в компонентном составе древесины тропических пород приводят к различным результатам сульфатной варки древесины этих пород, и, следовательно, необходимости учета обнаруженных особенностей при разработке технологии их химической переработки. Дальнейшие исследования в этом вопросе позволят получить количественные параметры, регулирующие технологические параметры при получении целлюлозы для отбелки и небеленой целлюлозы для картона.

Работа выполнена на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке МинобрнаукиРоссии.

Список литературы

1. Кхоа Х.М., Масленникова А.А., Окулова Е.О., Казаков Я.В. Получение и свойства целлюлозы из бамбука // Химия и химическая технология переработки растительного сырья. Минск, 2018. С. 151–155.

2. Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е., Геньш К.В., Кушнир Е.Ю., Базарнова Н.Г. Состав и свойства древесины и целлюлозы тропических пород растений // Химия растительного сырья. 2013. №1. С. 15–28.
3. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. Сырьё и производство полуфабрикатов. Ч. 1. Производство полуфабрикатов. СПб.: Изд-во ГЛТА, 2002. Т. 1. 432 с.
4. Кхоа Х.М., Макаров М.И., Окулова Е.О., Казаков Я.В. Особенности химического состава древесины и целлюлозы из тропических пород // Физикохимия растительных полимеров. Архангельск, 2019. С. 226–229.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ОПАДА ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ И ЛУЗГИ ГРЕЧИХИ В КАЧЕСТВЕ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА ОВСА

К.Д. Кузнецова-Стечкина[1], Е.В. Калюта[1], В.И. Маркин[2]

[1] Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский, 98, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: kalyuta75@mail.ru

[2] Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049(Россия)

Введение. Алтайский край – один из важнейших сельскохозяйственных регионов Российской Федерации. Здесь производиться треть всего зерна. Земли сельскохозяйственного назначения в нашем крае занимают 11,5 млн га, в том числе сельскохозяйственные угодья – 10,6 млн га, из них пашня – 6,6 млн га (это самая большая площадь пашни в РФ). Главные культуры, возделываемые в крае, зерновые: яровая и озимая пшеница, овес, ячмень, озимая рожь, кукуруза, а также крупяные культуры просо и гречиха. Овес имеет высокое пищевое и кормовое достоинство. В Алтайском крае площадь посева этой культуры составляет около 600 тыс. га [1].

Во все времена актуальной задачей сельского хозяйства является увеличение урожайности культур, в том числе с помощью применения регуляторов роста растений. В настоящее время авторским коллективом ученых АГАУ и АГУ активно ведутся исследования по разработке технологии применения новых безопасных и эффективных биопрепаратов ЭКО-СТИМ (ТУ 928900-005-02067818-2015). Их получают путем химической обработки различных отходов растительного происхождения (опилок древесины, опада листьев тополя, соломы однолетних растений, половы овса, лузги подсолнечника и др.) [2–5]. При этом одновременно решается серьезная проблема утилизации отходов АПК.

Цель работы – изучить влияние продуктов карбоксиметилирования опада листьев тополя и лузги гречихи в качестве регуляторов роста овса.

Объекты и методы исследований. Биопрепараты получали на основе опада листьев тополя (NaКМТ) и лузги гречихи (NaКМЛ) в реакторе РВПЭ-0.2 (ООО «ЮВС», Обнинск). Их химический состав определяли по стандартным методикам [6].

Изучали действие свежеприготовленных препаратов, а также после однократного и двукратного замораживания их при -25 °С с интервалом в две недели. Ростостимулирующую активность изучали следующим образом. В простерилизованные при 135°С чашки Петри на фильтровальную бумагу раскладывали по 20 зерен овса сорта Айвери и заливали 10 мл препарата. Наблюдали за прорастанием семян в течение 8 сут., затем из каждого варианта отбирали по 10 среднестатистических растений. Ростостимулирующую активность препаратов оценивали по всхожести семян и длине первого листочка. В качестве контроля использовали дистиллированную воду.

Результаты исследований. По данным химического анализа изучаемые препараты имеют следующий состав (табл. 1).

Исследования по изучению действия продуктов карбоксиметилирования опада листьев тополя и лузги гречихи на прорастание семян овса показали, что все биопрепараты оказывают влияние на всхожесть и ростовые процессы изучаемой сельскохозяйственной культуры. Результаты представлены в таблице 2 и рисунках 1–2.

Заключение. Установлено, что продукты карбоксиметилирования опада листьев тополя и лузги гречихи проявляют росторегулирующие свойства по отношению к овсу сорта Айвери. Процессы заморозки – оттаивания не снижают росторегулирующее действие изучаемых биопрепаратов. Изученные системы позволяют повысить всхожесть семян овса на 5–10%, увеличить длину корня в 2–3,2 раза и стебля в 2,6–3,8 раза по сравнению с контролем.

Таблица 1. Состав продуктов карбоксиметилирования различных видов растительного сырья

Вид сырья	Свойства продуктов карбоксиметилирования			
	КМГ, %	КМ лигнин, %	КМ целлюлоза, %	КМГ в КМ целлюлозе, %
Лузга гречихи	17,6±0,5	7,3±0,5	9,8±0,2	12,2±0,3
Листовой опад тополя	35,8±0,5	13,5±0,4	14,0±0,2	23,5±0,2

Таблица 2. Росторегулирующая активность продуктов карбоксиметилирования опада листьев тополя и лузги гречихи по отношению к овсу сорта Айвери

Препарат	Раствор	Всхожесть, %	Длина корня, см	Длина стебля, см
NaKMЛ	Без заморозки	81	6,7±0,3	5,8±0,4
	Одна заморозка	77	6,9±0,2	6,9±0,2
	Две заморозки	80	9,0±0,3	9,2±0,3
NaKMТ	Без заморозки	75	5,6±0,5	5,0±0,3
	Одна заморозка	75	5,4±0,4	4,9±0,2
	Две заморозки	80	6,7±0,3	7,3±0,3
Контроль		70	2,8±0,3	1,9±0,2

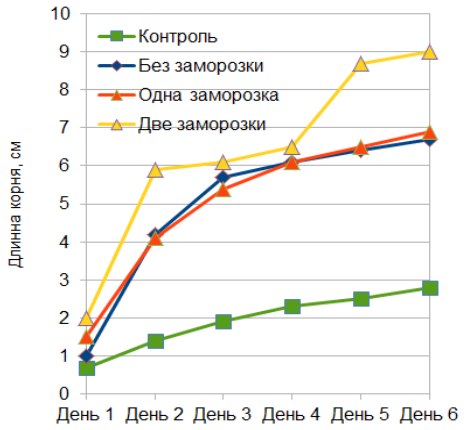


Рис. 1. Динамика прорастания семян овса (препарат NaKMЛ)

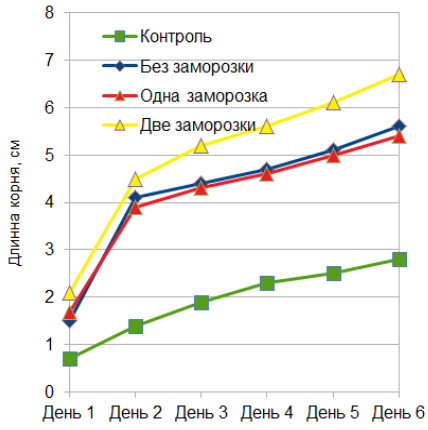


Рис. 2. Динамика прорастания семян овса (препарат NaKMТ)

Список литературы

1. Стрижова Ф.М., Царёва Л.Е. Биологические особенности и технология возделывания основных полевых культур в Алтайском крае // Учебное пособие АГАУ. 2006. С. 124.
2. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. Изучение влияния предобработки на карбоксиметилирование древесины березы в среде изопропилового спирта // Пластические массы. 1998. №7. С. 31–34.
3. Мальцев М.И., Калюта Е.В., Маркин В.И., Катраков И.Б. Применение химически модифицированного растительного сырья в качестве структурообразователей почвы // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 355–362.
4. Мальцев М.И., Кароннов А.А., Калюта Е.В., Неверова А.М., Панина А.Э. Исследование карбоксиметилированного растительного сырья в качестве регуляторов роста яровой пшеницы // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2018. №5(163). С. 12–17.
5. Калюта Е.В., Маркин В.И., Мальцев М.И. Влияние условий хранения на свойства водных растворов карбоксиметилированного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2018. №4. С. 309–317.
6. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Применение инновационных препаратов Эко-Стим в качестве регуляторов роста сельскохозяйственных культур // Химия растительного сырья. 2016. №2. С. 145–152.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ И СОСНЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Е.Ю. Кушнир, Н.Г. Базарнова, Т.С. Геньш, К.В. Геньш

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

В настоящее время актуальной проблемой химической переработки растительного сырья является разработка экологически приемлемых способов получения целлюлозы, обеспечивающих эффективное удаление лигнина без проведения дополнительных стадий химической обработки. Один из путей решения данной проблемы основан на химической обработке растительного сырья высокоэффективными делигнифицирующими реагентами с применением физических воздействий, интенсифицирующих процессы окислительной и гидролитической

деструкции растительных полимеров. В качестве такого решения авторами настоящей работы ранее предложен способ окислительно-гидролитической обработки растительного сырья с применением надуксусной кислоты (НУК) и микроволнового излучения (МВИ), позволяющий получать целлюлозу с различными характеристиками [1, 2]. Разработанный способ основан на одновременном протекании окислительной и гидролитической деструкции растительных полимеров пероксидными (НУК, H_2O_2) и кислотными (H_2SO_4, CH_3COOH) компонентами делигнифицирующих растворов.

В настоящей работе исследовано влияние состава и расхода многокомпонентных растворов НУК на характеристики гидролизованной целлюлозы, полученной из древесины осины (*Populus tremula* L.) и сосны (*Pinus sylvestris* L.) под воздействием МВИ.

В качестве изменяемых параметров эксперимента были выбраны концентрация H_2SO_4 в растворах НУК (0,1–0,7 моль/дм^3), жидкостный модуль (10–50) и продолжительность окислительно-гидролитической обработки древесины под воздействием МВИ (1–2 ч). НУК получали, смешивая 50% раствор H_2O_2 с CH_3COOH в мольном соотношении 1 : 1,2, и разбавляли до предполагаемой концентрации 15%, одновременно внося необходимое количество концентрированной H_2SO_4. Измельченную древесину в виде опилок с размерами 0,315–0,630 мм обрабатывали растворами НУК различного состава при нагреве прерывистым воздействием МВИ с частотой 2450 МГц в прямоугольном резонаторе с мультимодовым распределением электромагнитной энергии. Полученный остаток отфильтровывали, промывали горячей дистиллированной водой, высушивали сначала на воздухе, а затем до постоянной массы. Выход образцов гидролизованной целлюлозы рассчитывали в % от абсолютно сухой древесины (а.с.д.), среднюю степень полимеризации ($СП_{ср}$) определяли по ГОСТ 25438-82, индексы упорядоченности – по методу Нельсон и О'Коннора [3].

В результате проведенного исследования показано, что с увеличением концентрации H_2SO_4 в растворах НУК от 0,1 до 0,7 моль/дм^3 происходит закономерное увеличение скорости кислотного гидролиза полисахаридов, приводящее к получению гидролизованной целлюлозы с меньшими значениями выхода и $СП_{ср}$ при заданных значениях жидкостного модуля и продолжительности окислительно-гидролитической обработки древесины. При этом колебания начальных концентраций НУК в пределах 8–15% и H_2O_2 в пределах 7–10% при всех изученных концентрациях H_2SO_4 не оказывают существенного влияния на динамику уменьшения выхода и $СП_{ср}$ гидролизованной целлюлозы в течение второго часа окислительно-гидролитической обработки под воздействием МВИ. Установлено, что в условиях микроволнового нагрева уменьшение жидкостного модуля от 50 до 10, соответствующее уменьшению расхода растворов НУК на единицу массы древесины в 5 раз, приводит к увеличению степени превращения пероксидных соединений в реакциях окисления компонентов древесины, что делает возможным уменьшение затрат на реагенты.

Показано, что во всем диапазоне изученных концентраций H_2SO_4 уменьшение жидкостного модуля от 50 до 17 и 10 приводит к замедлению динамики уменьшения выхода и $СП_{ср}$ гидролизованной целлюлозы в процессе окислительно-гидролитической обработки древесины под воздействием МВИ. При заданных значениях концентрации H_2SO_4 и продолжительности окислительно-гидролитической обработки древесины выход образцов гидролизованной целлюлозы, полученных при разных значениях жидкостного модуля, отличается на 2–4%, тогда как разница значений $СП_{ср}$ составляет 40–180 глюкопиранозных единиц в зависимости от продолжительности обработки и концентрации H_2SO_4 в растворах НУК. Полученные данные свидетельствуют о различной выраженности влияния уменьшения жидкостного модуля на скорость гидролиза гликозидных связей в мезоморфных и паракристаллических участках надмолекулярной структуры целлюлозы в диапазонах концентраций H_2SO_4 0,1–0,3 и 0,5–0,7 моль/дм^3 в течение второго часа окислительно-гидролитической обработки под воздействием МВИ.

В различных условиях окислительно-гидролитической обработки древесины осины и сосны растворами НУК под воздействием МВИ получены образцы гидролизованной целлюлозы, по характеристикам соответствующие порошковой целлюлозе (ПЦ) высокого и нормального выхода и микрокристаллической целлюлозе (МКЦ). Оптимальными условиями получения ПЦ высокого и нормального выхода с $СП_{ср}$ 400–560 являются концентрация H_2SO_4 0,1 моль/дм^3 и продолжительность обработки, равная: 1 ч при жидкостном модуле 50, 1–1,5 ч при жидкостном модуле 17 и 1–2 ч при жидкостном модуле 10. Оптимальным условиям получения ПЦ нормального выхода с $СП_{ср}$ 300–400 соответствуют концентрация H_2SO_4 0,3–0,5 моль/дм^3 и продолжительность обработки, равная: 1 ч при жидкостном модуле 50 и 1–1,5 ч при жидкостном модуле 17 и 10. Образцы ПЦ высокого и нормального выхода характеризуются значениями индекса упорядоченности в пределах 0,62–0,71. При этом явно выраженной корреляции между значениями индекса упорядоченности образцов ПЦ и условиями окислительно-гидролитической обработки древесины не выявлено.

Образцы МКЦ, полученные в различных условиях окислительно-гидролитической обработки древесины осины и сосны под воздействием МВИ, характеризуются значениями $СП_{ср}$ в пределах 160–280 и индекса упорядоченности в пределах 0,63–0,74. Наиболее оптимальным условиям получения МКЦ соответствует жидкостный модуль 50; при этом продолжительность окислительно-гидролитической обработки древесины составляет: 1,5–2 ч при концентрации H_2SO_4 в пределах 0,3–0,5 моль/дм^3 и 1–2 ч при концентрации H_2SO_4 0,7 моль/дм^3. При

жидкостном модуле 17 минимальная продолжительность окислительно-гидролитической обработки древесины, необходимая для получения МКЦ, составляет 2 ч при концентрации H_2SO_4 в пределах 0,3–0,5 моль/дм^3 и 1,5–2 ч при концентрации H_2SO_4 0,7 моль/дм^3. При жидкостном модуле 10 получение МКЦ возможно лишь при концентрации H_2SO_4 в пределах 0,5–0,7 моль/дм^3 и минимальной продолжительности окислительно-гидролитической обработки древесины, равной 2 ч; концентрация H_2SO_4 0,3 моль/дм^3 в этих условиях не обеспечивает уменьшение $СП_{ср}$ гидролизованной целлюлозы ниже 300–320.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлены оптимальные условия получения гидролизованной целлюлозы с различными характеристиками из древесины осины и сосны с применением многокомпонентных растворов НУК и МВИ. Показана возможность увеличения производительности исследованного процесса получения ПЦ и МКЦ и уменьшения затрат на реагенты за счет уменьшения жидкостного модуля.

Список литературы

1. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Выделение целлюлозы из древесины под воздействием микроволнового излучения // Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы: материалы I Всероссийской научно-технической конференции (г. Рубцовск, 23–25 ноября 2011 г.). Рубцовск, 2011. С. 16–19.
2. Кушнир Е.Ю., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г. Получение микрокристаллической целлюлозы из древесины с использованием надуксусной кислоты и микроволнового излучения // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: материалы XXVIII Международной научно-технической конференции «Реактив-2014» (г. Уфа, 23–25 сентября 2014 г.). Уфа: Издательство «Реактив», 2014. С. 23–25.
3. Nelson M.L., O'Connor R.T. Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part II. A New Infrared Ratio for Estimation of Crystallinity in Celluloses I and II // Journal of Applied Polymer Science. 1964. Vol. 8. N3. Pp. 1325–1341.

РАЗЛИЧИЯ В ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЧАСТЕЙ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Д.Н. Ведерников, Л.Л. Леонтьев, О.А. Ерегина, М.Н. Кунцова, А.П. Любавина, А.И. Фурин

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: dimitriy-4@yandex.ru

Введение. Хорошо известно, что береза часто имеет ложное ядро разного вида. В этой работе мы продемонстрируем различия в элементах березовой древесины с ложным центральным ядром свето-коричневого цвета. Именно из-за цвета, а не из-за механических свойств, эта часть дерева не используется в ряде областей промышленности [1]. Предполагается, что образование ложного ядра происходит из-за отмирания сучков и не связано с развитием грибов [2, 3]. Оно образуется через 10–12 лет после очищения от сучков ствола [4]. Но до настоящего времени нет единого определенного мнения на причины образования ложного ядра у разных пород.

Механические показатели древесины при переходе в ложное ядро снижаются не значительно [2]. Наш интерес к этому явлению связан с тем, что при распиловке ствола березы с ложным ядром, механические свойства древесины на границе ложного ядра явно отличались от других зон.

Цель работы – выяснить потенциальные различия в механических свойствах и химическом составе разных зон ствола: заболони (З), ложного ядра (ЛЯ) и границы ложного ядра (Г).

Методическая часть. Для анализа были отобраны спилы трех пушистых берез *Betula pubescens* Ehrh., произраставшей на границе Новгородской и Ленинградской областей. Возраст березы – около 60 лет. Спилы делались на высоте 1,5 м от нижнего края комля. Диаметр спилов – 31 см, диаметр ложного свето-коричневого ядра – 13 см.

Для механических испытаний также были заготовлены отрубки, из которых были выпилены образцы для механических испытаний по ГОСТ 16483.10-73 и ГОСТ 16483.17-81. Для химического анализа были приготовлены опилки размера 0,25–0,50 мм из щепы спилов. Все работы проводились с воздушно-сухой древесиной.

Обсуждение результатов. Химические составы образцов различны (табл.1). Наибольшие различия наблюдаются в количестве веществ, экстрагируемых водой, этанолом и щелочью. Отмечается, что в переходной зоне наблюдается активность ферментов, приводящих к образованию не лигнина, а других фенольных соединений [5].

Различия в механических свойствах оказались видны при испытании на сжатие вдоль волокон (табл. 2). Определенная по Бринеллю твердость границы ядра по тангециальному срезу была также больше твердости заболони – 39,38 и 30,25 Н/мм^2, соответственно. Отличались и плотности образцов у Г – 588,43 кг/м^3, у З – 541,61 кг/м^3. Отличались, соответственно, и насыпные веса. В цилиндр на 10 мл помещались образцы древесины размером 0,25–0,5 мм: Г – 2,00 г, З – 1,64 г и ЛЯ – 1,88 г. То есть граница значительно тяжелее.

Таблица 1. Химический состав анатомических элементов березы пушистой

Показатель	З	Г	ЛЯ
Экстрактивные вещества, экстрагируемые:			
хлористым метиленом	1.1	2.4	1.8
этанолом	2.1	8.7	6.7
горячей водой	2.5	6.4	4.3
1% раствором NaOH	18.5	21.9	19.8
Вещества, выпадающие в осадок из раствора щелочи при подкислении	2.0	4.9	4.4
Целлюлоза	42.2	40.8	41.6
Пентозаны	18.3	18.4	19.2
Легкогидролизуемые полисахариды	27.0	27.8	27.3
Лигнин после экстракции 1% раствором NaOH	19.2	20.7	20.3
Кислоторастворимый лигнин после экстракции щелочью	0.76	0.76	0.76
Зольность	0.26	0.34	0.45

Таблица 2. Предел прочности при сжатии вдоль волокон различных частей древесины в пересчете на 12% влажность

№ Образца	Предел прочности в МПА		
	З	Г	ЛЯ
1	50.4±0.1	54.7±0.1*	48.0±1.5
2	50.1	54.3	48.6
3	50.1	54.5	47.6

* В испытаниях участвовали образцы размером 2×2×3 см, поэтому неизбежно захватывались смежные зоны

Выводы. Заболонь, ложное ядро и граница ложного ядра березы пушистой различаются по химическому составу и механическим свойствам. Причинами изменения механических свойств границы ложного ядра может быть дополнительное отложение экстрактивных веществ в полостях клеток при изоляции зоны заболони.

Список литературы

1. Рыкунин С. Н., Каптелкин А.А. Влияние ложного ядра березы на объемный выход ламелей из заболонной зоны для клееного щита // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2019. №6. С. 202–212.
2. Алексеева Л.Г. Природа и хозяйственное значение ложного ядра березы // Сборник работ по защите леса. М., 1957. Вып. 1. С. 65–71.
3. Алексеева Л.Г. Типы ложного ядра березы // Лесной журнал. 1958. №6. С. 13–23.
4. Синадский Ю.В. Береза и ее вредители. М., 1973. 218 с.
5. Эверт Р.Ф. Анатомия растений Эзау. Меристемы, клетки и ткани растений: строение, функции и развитие. М., 2015. 600 с.

ИЗУЧЕНИЕ ЭКЗОСОМ ФЛОЭМЫ ЕЛИ

Н.А. Шутский, Д.Г. Чухчин, К.С. Болотова, С.А. Покрышкин, Е.В. Новожилов

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Наб. Сев. Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: nikitashutskijj@rambler.ru

Известно, что клетки эукариот секретируют три первичных класса внеклеточных везикул: экзосомы, микровезикулы и апоптотические тела. Это сферические двуслойные фосфолипидные частицы, в которых присутствуют биоактивные молекулы такие, как ДНК, РНК, белки и липиды. Именно благодаря им происходят процессы взаимосвязи всех клеток организма [1–3].

Большое внимание в настоящее время уделяется экзосомам млекопитающих, но физиологичкская роль растительных экзосом остается неясной. Предположено, что слияние мультвезикулярных тел с плазматической мембраной приводит к выделению мелких пузырьков во внеклеточные пространства высших растений. Экзосомы растений могут обеспечить безопасный перенос и хранение биоактивных молекул. Также растительные экзосомы могут участвовать в защитных реакциях на атаки патогенов, значительно повышая секрецию клеток [3, 4].

Растительные экзосомы обнаруживаются в апопластических жидкостях, но как экзосомы проходят через клеточную стенку растения, остается неясным [5]. Фруктовые соки, выделенные из съедобных растений, являются хорошим источником экзосомальных частиц. Кроме фруктовых соков, они встречаются в листьях и различных тканях стеблей и ветвей. Ранее экзосомы были выделены из внеклеточной жидкости семян подсолнечника, используя процедуру центрифугирования [4].

В ксилеме и флоэме ели и березы были обнаружены экзосомы, размер которых варьируется от 50 до 150 нм [1]. Они располагались группами на поверхности вторичной стенки клеток (рис. 1). Целью данного исследования является разработка методов выделения экзосом из вторичной флоэмы ели *Pícea ábies.*

Свежеспиленную ель *Picea abies* (диаметр ствола 135 мм, N 64.46°, E 40.94°) разделяли на чурки и с помощью ножа аккуратно удаляли слой корки. Затем снимали слой вторичной флоэмы (луб), нарезали на отдельные фрагменты, которые помещали в емкость и подвергали действию жидкого азота. Далее кусочки флоэмы переносили в камеру дробления режущей мельницы для измельчения. Полученный материал в виде порошка собирали и лиофильно высушивали до абсолютно сухого состояния. Экстракт флоэмы готовили путем добавления к 100 мг а.с. флоэмы 1 мл 0,1 М ацетатного буферного раствора (pH 5,0) и интенсивно перемешивали в течение 30 мин. Методом центрифугирования (центрифуга 5804R (Eppendorf, Germany), отделяли надосадочную жидкость (экстракт флоэмы). Фракцию, содержащую экзосомы, выделяли из экстракта флоэмы эксклюзионной ВЭЖХ на хроматографе «Dionix Ultimate 3000» (Thermo Fisher Scientific, USA). Колонка BioSep-SEC-S2000 с размерами пор 12,5 нм.

Далее пробу концентрировали методом центрифугирования при 14000 об./мин и температуре 4 °С в пробирках Viva spin (GE Healthcare Life Sciences, USA) с мембраной 5000 MWCO, вместимостью 2 мл. Затем пробу помещали на скол слюды и после высыхания сканировали. Методом атомно-силовой микроскопии (микроскоп Multimod 8 (Bruker AXS, Germany) определяли модуль упругости частиц, содержащихся в экстракте.

Анализы экстракта флоэмы ели представлены на рисунке 2. Первый пик, выходящий за пределы фракционирования (с 12 по 13 мин – выделенный на рисунке 2А) и содержащий частицы размером больше или равным 12,5 нм (диаметр пор колонки) отделяли, что позволило очистить пробу от свободных белков, таннинов и низкомолекулярных частиц.

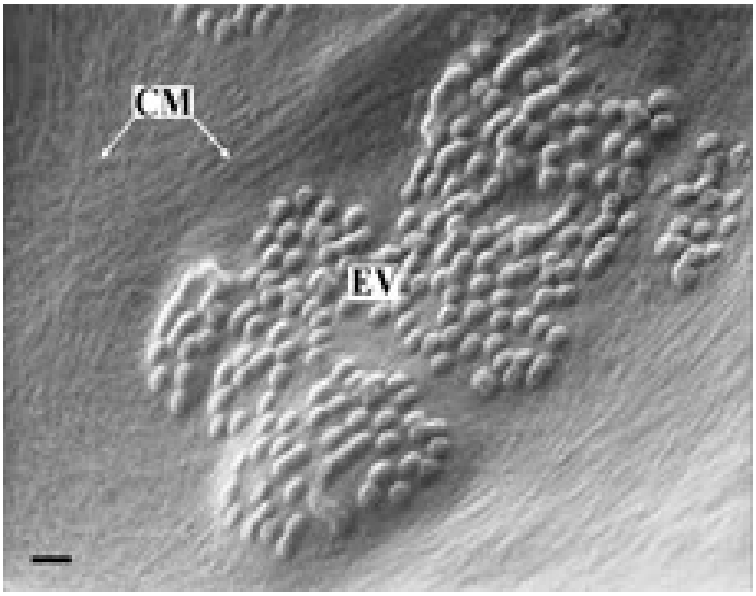
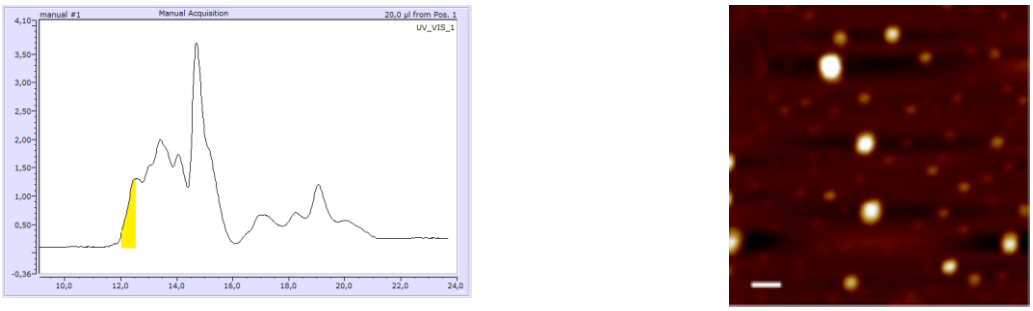


Рис. 1. Изображение экзосом: CM – целлюлозные микрофибриллы на поверхности вторичной клеточной стенки, EV – экзосомы (внеклеточные везикулы), масштабная линейка – 100 нм



А *Б*

Рис. 2. Анализ экстракта флоэмы ели: *А* – хроматограмма экстракта; *Б* – снимок первой фракции экстракта атомно-силовой микроскопии, масштабная линейка – 100 нм

На снимках частиц первой фракции ВЭЖХ флоэмы видны круглые частицы двух размеров: мелкие 25–60 нм (предположительно, лигноуглеводные комплексы (ЛУК) и более крупные частицы с размерами 80–110 нм, характерными для экзосом.

При измерении механической жесткости частиц (рис. 3) установлено, что в образце присутствовали частицы двух видов: частицы с малым диаметром и высокой упругостью и частицы с большим диаметром и низкой упругостью. Это косвенно подтверждает наше предположение о том, что первые являются ЛУК, а вторые – экзосомами.

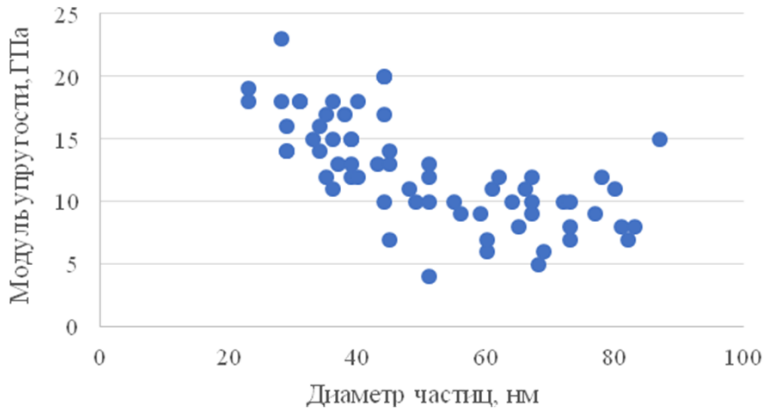


Рис. 3. Зависимость размера частиц от модуля упругости

Анализы методом ГХ-МС проводили на газовом хроматограф-масс-спектрометре QP2010Plus (Shimadzu, Japan), оснащенном пиролизером EGA/PY-3030D (Frontier Lab, Япония). Разделение осуществлялось на капиллярной колонке HP-5ms (Agilent, USA), 30 м × 0,25 мм, с толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм. Контроль работы хроматограф-масс-спектрометра, а также обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения GCMSSolution (Shimadzu, Japan). Пиролиз производился при температуре 500 °С с криофокусировкой продуктов пиролиза.

При проведении пиролитической ГХ-МС первой фракции экстракта флоэмы было определено наличие ацетамида, что является непосредственным доказательством наличия белка в образце. Также, определение линолевой кислоты может свидетельствовать о фосфолипидах. При помощи энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (Oxford 80 мм^2 Instruments plc, UK) был установлен элементный состав первой фракции экстракта. Одним из элементов являлся фосфор, присутствие которого может свидетельствовать о наличии фосфолипидного слоя.

Присутствие фурфурола и левоглюкозана в пробе экстракта флоэмы ели позволяет судить о наличии углеводов, а благодаря гваяцильным соединениям – о присутствии компонентов лигнина, а, следовательно, с учетом размеров частиц 25–60 нм речь может идти о лигноуглеводных комплексах.

Таким образом установлено, что наличие во флоэме ели наночастиц разных размеров, состава и свойств. На основании проведенных исследований сделан вывод, что частицы размерами 25–60 нм относятся к ЛУК, подобных тем ЛУК, которые обнаружены ранее в ксилеме [6], а более крупные частицы с размерами 80–110 нм являются экзосомами. Дальнейшие исследования будут направлены на выделение отдельно каждой из указанных групп наночастиц для их более полной характеристики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-04-00457. Использовано оборудование ЦКП НО «Арктика» САФУ.

Список литературы

1. Chukhchin D.G., Bolotova K., Sinelnikov I., Churilov D., Novozhilov E. Exosomes in the phloem and xylem of woody plants // Planta. 2020. Vol. 251. N12. Pp. 1–14. DOI: 10.1007/s00425-019-03315-y
2. Herman E.M., Lamb C.J. Arabinogalactan-rich glycoproteins are localized on the cell surface and in intravacuolar multivesicular bodies // Plant Physiol. 1992. Vol. 98. Pp. 264–272.
3. Novozhilov E., Bolotova K. The physiological roles of the plant exosomes // 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019. 2019. Vol. 19. N6.1. Pp. 1003–1010. DOI: 10.5593/sgem2019/6.1/S25.129
4. Regente M., Pinedo M., Elizalde M., de la Canal L. Apoplastic exosome-like vesicles: a new way of protein secretion in plants? // Plant Signal Behav. 2012. Vol. 7. Pp. 544–546. DOI: 10.4161/psb.19675
5. Regente M., Corti-Monzon G., Maldonado A.M., Pinedo M., Jorrin J., de la Canal L. Vesicular fractions of sunflower apoplastic fluids are associated with potential exosome marker proteins // Febs. Lett. 2009. Vol. 583. Pp. 3363–3366. DOI: 10.1016/j.febslet.2009.09.041
6. Bogolitsyn K.G. et al. Juniper wood structure under the microscope // Planta. 2015. Vol. 241. N5. Pp. 1231–1239. DOI: 10.1007/s00425-015-2252-1

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВОДОРАСТВОРИМОГО ЛИГНИНА В ПРОДУКТАХ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

А.А. Гайдукова, П.В. Колосов, В.И. Маркин

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

Химическое модифицирование растительного сырья давно изучается в АлтГУ на кафедре органической химии. На сегодняшний день подробно изучена реакция карбоксиметилирования древесины, которая является одним из ключевых направлений химической переработки вторичного растительного сырья. Благодаря полученным водорастворимым продуктам, которые содержат эфиры всех главных компонентов древесины и обладают рядом ценных свойств, нашли новые сферы использования целлюлозы и лигнина [1, 2].

Продукты карбоксиметилирования растительного сырья применяются в качестве стимулятора роста растений, как реагент для приготовления промывочных жидкостей и получения клея [1, 3, 4].

Лигнин наиболее трудно утилизируемая составная часть древесины. В последнее время его часто используют в качестве сорбентов для очистки вод и топлива. Поэтому его количественное определение содержания в растворимой части модифицированных продуктов является серьезной проблемой [5, 6].

В работе использовались образец карбоксиметилированной древесины и купраксамлигнин с характеристиками, представленными в таблице 1.

Таблица 1. Свойства объектов исследования

Образец	КМГ, %	Растворимость,%
КМД	12,6±0,4	26±1
Купраксамлигнин	11,4±0,5	15±1

Для разработки методики использовали метод УФ-спектроскопии, так как соединения, поглощающие в УФ-области с большой интенсивностью, часто могут быть определены даже при низкой концентрации. Лигнин представляет ароматическую часть в составе древесины, активно поглощает излучение в УФ-диапазоне, поэтому продукты модифицирования лигнина возможно анализировать методом УФ-спектроскопии.

УФ-спектры и оптическую плотность исследуемых растворов регистрировали на спектрофотометре Cary 60 UV-Vis. Обработку данных проводили в программном обеспечении CaryWin UV. Опорный спектр регистрировали относительно растворителя – дистиллированной воды. Использовали кварцевую кювету с шириной поглощающего слоя 10,01 мм.

Продукт карбоксиметилирования древесины сосны растворяли в дистиллированной воде, отфильтровывали нерастворившуюся часть, затем из фильтрата отгоняли растворитель на ротационном испарителе. Полученный твердый остаток водорастворимых веществ КМД массой 1 г растворяли в 100 мл воды и из полученного раствора готовили стандартные растворы с концентрациями: 7,2; 5; 3,2; 2,6; 2; 1,6; 1 и 0,5 мг/мл. Затем регистрировали УФ-спектры, полученных растворов и определяли оптическую плотность при длине волны 276 нм (рис. 1). По полученным данным построена зависимость оптической плотности растворов водорастворимого КМД от концентрации (рис. 2).

В результате калибровки получили уравнение $A=0{,}0012+0{,}1646\times C$. Коэффициент корреляции составил 0,9997.

Для изучения количественного определения модифицированного лигнина в продуктах карбоксиметилирования построена зависимость оптической плотности растворов модифицированного лигнина в воде от концентрации.

Растворяли карбоксиметилированый купроксамлигнин в воде, отфильтровывали нерастворившуюся часть и испаряли воду на ротационном испарителе. Из полученного твердого остатка водорастворимого купроксамлигнина готовили стандартные растворы с концентрацией: 1; 0,72; 0,5; 0,32 и 0,25 мг/мл, по которым регистрировали УФ-спектры (рис. 3) и строили калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации растворов водорастворимого карбоксиметилированного лигнина (рис. 4).

В результате калибровки получили уравнение $A=0{,}007+0{,}56281\times C$. Коэффициент корреляции составил 0,9809.

Оценку точности полученных калибровок проводили на других продуктах карбоксиметилирования древесины сосны ($КМД_1$ и $КМД_2$). Готовили растворы, отфильтровывали нерастворимую часть. Полученные растворы разбавляли в 50 раз и регистрировали УФ-спектры (рис. 5), по которым определяли оптическую плотность при λ=276 нм.

Результаты расчета концентраций $КМД_1$ и $КМД_2$ приведены в таблице 2.

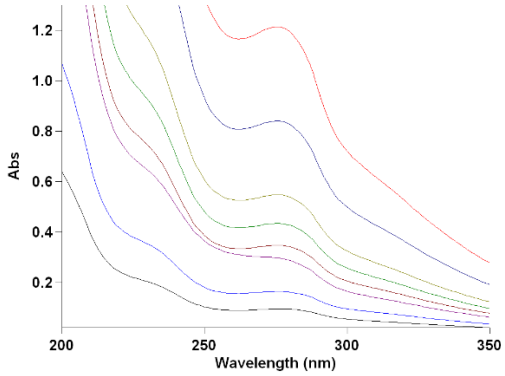


Рис. 1. УФ-спектры растворов КМД в воде

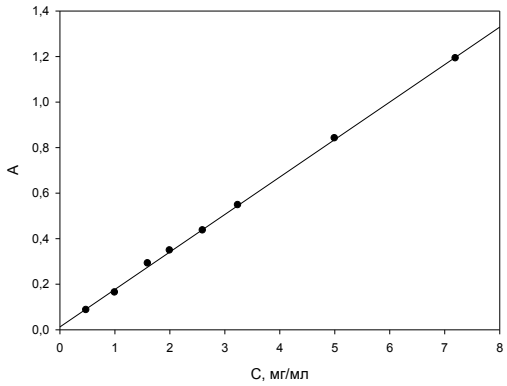


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов КМД в воде от концентрации при λ=276 нм

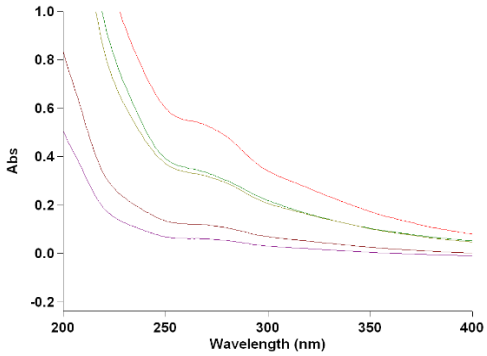


Рис. 3. УФ-спектры растворов карбоксиметилированного лигнина в воде

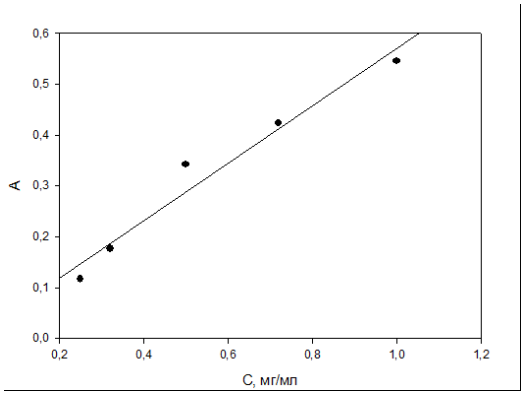


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов карбоксиметилированного лигнина в воде от концентрации при λ=267 нм

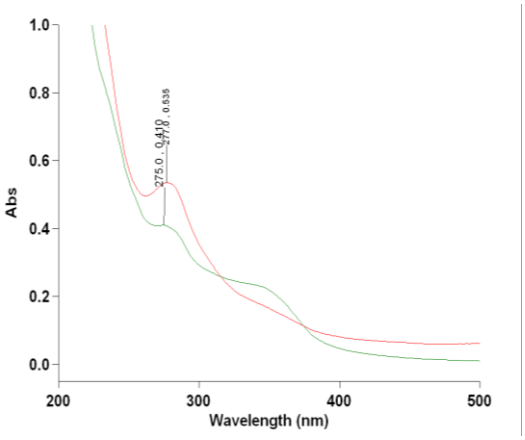


Рис. 5. УФ-спектры растворов $КМД_1$ и $КМД_2$

Таблица 2. Расчет концентраций $КМД_1$ и $КМД_2$

Образец	Концентрация водорастворимого КМД, мг/мл	Концентрация водорастворимого карбоксиметилированного лигнина, мг/мл	Концентрация водорастворимого КМД, определенная гравиметрическим методом, мг/мл
$КМД_1$	120	36	125
$КМД_2$	155	47	160

Таким образом, показано, что результаты определения водорастворимой КМД, полученные методом УФ-спектроскопии и гравиметрическим методом сходятся, погрешность определения лежит в пределах 3–4%. Оценить точность определения содержания водорастворимого лигнина в составе КМД на данном этапе не представляется возможным, в связи с высокой его растворимостью.

Список литературы

1. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И. Химическое модифицирование древесины // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII. №3. С. 108–115.
2. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. Изучение влияния предобработки на карбоксиметилирование древесины березы в среде изопропилового спирта // Пластические массы. 1998. №7. С. 31–34.
3. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И., Верещагина Т.В., Жилина И.Н., Уткова Е.А., Борисова Г.И., Семенков А.А. Росторегулирующие полимерные композиции на основе химически модифицированного растительного сырья для выращивания овощных культур, производимых тепличными технологиями // Вестник алтайской науки. 2013. №1. С. 39–42.
4. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И. Применение инновационных препаратов Эко-Стим в качестве регуляторов роста сельскохозяйственных культур // Химия растительного сырья. 2016. №2. С. 145–152.
5. Шиманская Е.И., Степачева А.А., Луговой Ю.В. и др. Переработка лигнина и лигнин-содержащего сырья в жидкие топлива // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. №5. С. 99–101.
6. Минаевская Л.В., Щеголихина Н.А. Лигнин в качестве сорбента при очистке промышленных сточных вод // Химия и химическая технология. 2012. №10. С. 114–116.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

А.Э. Паршина[1], К.Г. Боголицын[1,2], Л.А. Алешина[3]

[1] Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: a.parshina@narfu.ru

[2] Институт экологических проблем Севера, ФИЦКИА УрО РАН, Набережная Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 (Россия)

[3] Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, 185035 (Россия)

Целлюлоза является важным компонентом бурых водорослей. В виду отличий от целлюлоз высших растений, а также особенностей биосинтеза, ее называют специальным термином «альгулеза».

Известно, что водорослевой комплекс ферментов, ответственный за синтез целлюлозных цепей, имеет линейную форму в отличие от розеточной у высших растений. Данная особенность проявляется в форме микрофибрилл водорослей – они имеют ленточную структуру и, как правило, обладают большей степенью кристалличности. Волокна водорослевой целлюлозы более тонкие и мелкие, что позволяет формировать сложные пористые структуры. Данные особенности макроструктуры делают водорослевую целлюлозу интересным объектом исследования для дальнейшего установления структурных характеристик на микро-уровне.

Таким образом, целью данной работы является исследование структурных особенностей целлюлозы бурых водорослей Белого и Желтого морей в составе белково-полисахаридного комплекса методом рентгеновской дифракции.

В качестве объектов исследования использовали воздушно-сухие бурые водоросли шести видов. *Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum* (*Fucaceae*), *Laminaria digitata*, *Laminaria saccharina* (*Laminariaceae*) отобраны в ходе комплексной научно-исследовательской экспедиции Арктического плавучего университета летом 2015 г. в акватории Соловецких островов в Белом море. Образцы *Ecklonia cava* и *Undaria pinnatifida* (*Laminariaceae*) отобраны осенью 2019 г. в акватории о. Джеджу, Желтое море.

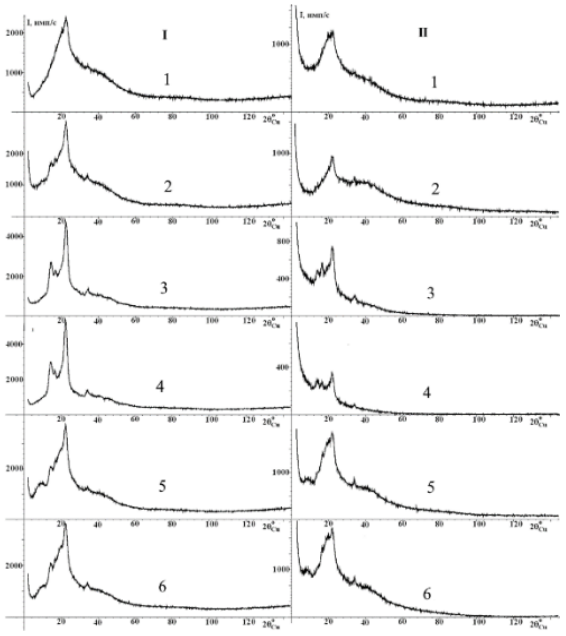
Белково-полисахаридный комплекс (БПК) выделяли согласно схеме, предложенной авторами. На первой стадии водоросли подвергались сверхкритической флюидной экстракции углекислым газом для удаления липидно-пигментного комплекса с использованием этанола в качестве сорастворителя. Параметры экстракции: 80 °С, 300 атм, 1 ч, скорость подачи CO_2 6 мл/мин, этанола 0,6 мл/мин. Далее обезжиренную массу подвергали экстракции 0,1 Н HCl при 60 °С, 1 : 20, три раза по 1 ч, 1,5% Na_2CO_3 при 50 °С, 1 : 20 дважды по 1 ч и водой при температуре 60 °С, 1 : 30, шесть раз по 30 мин для максимального удаления из биомассы водорастворимых компонентов, а также альгиновых кислот.

Для установления структурных особенностей целлюлозы бурых макрофитов, образцы БПК подвергались рентгенографическим исследованиям на дифрактометре ДРОН-6 на монохроматизированном кристалле пиролитического графита в Cu-Kα излучении в интервале углов рассеяния от 2 до 145° с шагом 0.05°. Для определения

состава и соотношения кристаллических фаз использовали метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов по методу Ритвельда. Степень кристалличности образцов рассчитывали методом Руланда.

Результаты. На рисунке приведены кривые распределения интенсивности рассеяния для исследованных образцов белково-полисахаридных комплексов, отснятых в геометриях на отражение и прохождение (просвет).

Наиболее диффузной является рентгенограмма образца *F. vesiculosus,* тогда как на остальных более четко прослеживается отражение (200) целлюлозы 1β при значении угла рассеяния 2θ~22,5°. Сравнение рентгенограмм этих образцов с рентгенограммой хлопковой целлюлозы показало, что в образцах *L. digitata* и *L. saccharina* наблюдаются также линии (11$\bar{0}$) и (110).



Рентгенограммы образцов БПК: 1 – *F.vesiculosus*; 2 – *A.nodosum*; 3 – *L.digitata*; 4 – *L.saccharina*; 5 – *E.cava*; 6 – *U.pinnatifida*. I – отражение, II – просвет

Считается, что высшие растения синтезируют целлюлозу, кристаллизующуюся в виде фазы 1β, тогда как более простые организмы (бактерии и водоросли) богаты метастабильной фазой 1α. Тем не менее, существуют исследования, подтверждающие, что однозначно нельзя утверждать преобладание фазы 1α в водорослевой целлюлозе [1, 2].

Размеры кристаллитов целлюлозы 1β во всех образцах исследованных белково-полисахаридных комплексов бурых водорослей близки по величине и составляют 155–174 Å.

Особенность образцов БПК (кроме *L.digitata* и *L.saccharina*) в том, что их СК, рассчитанные из рентгенограмм, отснятых в геометриях на просвет и отражение, резко различаются, что может быть признаком несформировавшихся целлюлоз, а также материалов с анизотропной структурой.

Наличие в БПК целлюлозы 1β установлено и охарактеризовано, но однозначно гарантировать наличие в них целлюлозы II все-таки нельзя. Возможно, это фаза, дающая дифракционную картину, подобную таковой для целлюлозы II, то есть изоструктурное ей соединение иного химического состава [3].

Таблица 1. Концентрации фаз целлюлозы в образцах БПК, %

	F.vesiculosus		*A.nodosum*		*L.digitata*		*L.saccharina*		*E.cava*		*U. pinnatifida*	
	отр	пр	отр	пр	отр	пр	отр	пр	отр	пр	отр	пр
1α	–	–	5,7	–	5,9	2,7	13,3	15,8	–	–	–	–
1β	55,8	67,9	60,3	48,9	94,1	97,3	86,7	84,2	73,5	41,2	71,8	30,3
ЦII	44,2	32,1	34,0	51,1	–	–	–	–	26,5	58,8	28,2	69,7

Таблица 2. Степень кристалличности образцов БПК, %

Образцы БПК	*F.vesiculosus*	*A.nodosum*	*L.digitata*	*L.saccharina*	*E.cava*	*U.pinnatifida*
СК, % отр	14	26	52	55	23	22
СК, % пр	7	4	54	63	9	8

Выводы. Бурые водоросли Белого и Желтого морей в составе белково-полисахаридных комплексов содержат целлюлозу со степенью кристалличности 54–59%, с преобладанием кристаллической фазы 1β, размер кристаллитов составляют 155–174 Å. Полученные данные о структуре целлюлозы бурых водорослей поспособствуют развитию направления получения функциональных сорбционных препаратов на основе целлюлозы макрофитов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 0793-2020-0005.

Список литературы

1. Siddhanta A.K. et al. Profiling of cellulose content in Indian seaweed species // Bioresour. Technol. 2009. Vol. 100. N24. Pp. 6669–6673.
2. Siddhanta A.K. et al. The cellulose contents of Indian seaweeds // J. Appl. Phycol. 2011. Vol. 23, N5. Pp. 919–923.
3. Bogolitsyn K.G. et al. Isolation and structural characterization of cellulose from Arctic brown algae // Chem. Nat. Compd. 2017. Vol. 53. N3. Pp. 533–537.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ЛИГНИНОВ

И.В. Соколова[1], А.А. Солоха [1], С.Б. Селянина [2]

[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия), e-mail: sokolova@phys.tsu.ru;

[2]Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 (Россия)

Растительная масса, ресурсы которой весьма разнообразны, – постоянно возобновляемый источник органического сырья [1]. Однако известные технологии химической переработки растительного сырья малоэффективны и наносят ущерб окружающей среде. В настоящее время развиваются исследования в области создания новых технологий переработки растительного сырья с использованием современных физико-химических методов [2, 3]. Исследования различных путей превращения лигнина весьма актуальны и важны с практической точки зрения. Однако лигнин – один из наиболее сложных для изучения объектов, так как является полифункциональным сетчатым полимером нерегулярного строения и содержит различные функциональные группы (гидроксильные, метоксильные, карбонильные, карбоксильные и др.) [4]. Обращает на себя внимание высокое содержание метоксильных групп, чем объясняется низкая гидрофильность лигнина. В свободном состоянии присутствует до 10% гидроксильных групп, имеются также карбоксильные группы, примерно одна группа на каждые 40 атомов углерода.

Сложные и глубоко идущие превращения лигнина, сочетающие в себе деструктивные и конденсационные процессы, приводят к постепенной трансформации его химической структуры в гуминовые вещества. Устойчивость части лигноуглеводных связей к гидролитическим воздействиям способствует образованию не только каркасной, но и периферической части гуминовых кислот, образующейся из полиозных фрагментов. В настоящее время в литературе отсутствует однозначное определение лигнина, как химического соединения [2], что существенно затрудняет изучение его свойств.

Методы УФ-спектроскопии и флуоресценции являются перспективными и высокочувствительными методами для изучения свойств лигнина и его производных.

Целью работы являлось изучение спектров поглощения и флуоресценции образцов лигнинов, отобранных в Архангельской области и описанных в таблице.

Характеристика исследованных образцов лигнинов и гуминоподобных соединений

Образец	Место отбора	Способ выделения	Концентрация раствора, г/л
Образец №1 – лигносульфонат	ОАО «Соликамскбумпром»	Образец выделен из производственных щелоков ОАО «Соликамскбумпром» методом упаривания под вакуумом	5
Образец № 2 – сульфатный лигнин	Архангельск	Сульфатная варка в лабораторных условиях по типовому режиму обессмоленного образца древесины ели	5
Образец № 3 – ГФК торфа	Иласский болотный массив (Месторождение брусовица)	Экстракция образца торфа 0,1 н р-ром NaOH с гидромодулем 1:50 при комнатной температуре в течение 24 ч	5
Образец № 4 – гуминоподобная чаговая кислота	Архангельская область, Онежский р-н	Экстракция образца чаги горячей водой (90 °С) с гидромодулем 1:50 и настаивание при комнатной температуре в течение 24 ч	5
Образец № 5 – щелочной экстракт гидролизного лигнина	Архангельская область, Онежский р-н, Промотвал Онежского гидролизного завода	Экстракция образца гидролизного лигнина 0,1 н р-ром NaOH с гидромодулем 1:50 при комнатной температуре в течение 24 ч	5

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре СМ2203 (фирма «Solar», Беларусь). Длина оптического пути кюветы в случае измерения поглощения составляла 10 мм, флуоресценции 2 мм. Спектры поглощения регистрировали в обычном режиме в интервале 200–500 нм. Спектры флуоресценции регистрировали также в обычном режиме в интервале 330–650 нм. Ширина щелей монохроматора составляла 5 мм. Полученные спектральные данные обрабатывали с помощью пакета программ OriginLab. Проведено сравнение спектральных свойств образцов со спектрами гуминовой кислоты (ГК) фирмы «Fluka».

Спектры поглощения лигнинов имеют интенсивный максимум в коротковолновой области от 203 до 208 нм. Наиболее интенсивным поглощением обладает образец №2, но и его интенсивность существенно меньше образца

ГК фирмы «Fluka», полученного из бурого угля. Его спектр сдвинут в более длинноволновую сторону, по сравнению с остальными образцами. Наименее интенсивно поглощение образца №4. Наблюдается зависимость от степени разбавления образца.

Что касается спектров флуоресценции, то по спектрам видно, что ГК фирмы Fluka имеет максимум свечения в области 440–500 нм. Спектры флуоресценции остальных образцов имеют максимум в области 450–530 нм.

При изучении образцов было обнаружено, что их спектры поглощения лежат в интервале длин волн от 220 до 540 нм, а флуоресценции – в интервале длин волн от 300 до 650 нм. Образец №1 – лигносульфонат обнаруживает наиболее интенсивную флуоресценцию по сравнению с другими образцами, а флуоресценция образца №2, напротив, наиболее слабая.

Обнаружена зависимость спектров флуоресценции исследованных образцов от длины волны возбуждения флуоресценции. Этот факт свидетельствует о том, при изменении длины волны возбуждения флуоресценции мы поставляем световую энергию к различным флуорофорам лигнина. Каждый изученный образец лигнинов имеет свои спектральные характерные особенности, обусловленные сложностью строения изучаемых объектов. Следовательно, спектральные методы можно применять для более глубокого изучения строения и свойств лигнинов, а также для их классификации.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0033 и гранта РФФИ № 18-05-60151 Арктика.

Список литературы

1. Кузнецов Б.Н. Актуальные направления химической переработки возобновляемой растительной биомассы // Химия уст. разв. 2011. Т. 19. С. 77–85.
2. Худошин А.Г., Митрофанова А.Н., Лунин В.В. Превращения и реакционная способность лигнина при озонировании в водной среде // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. №3. С. 429–434.
3. Дудкин Д.В., Змановская А.С. Химические превращения лигнина торфа, подвергнутого сонолизу в водно-щелочных средах // Химия уст. разв. 2016. Т. 24. С. 23–27.
4. Физическая химия лигнина / под ред. К.Г. Боголицина, В.В. Лунина. М., 2010. 459 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

А.А. Корчагина[1], Ю.А. Гисматулина[1], В.В. Будаева[1], В.Н. Золотухин[1], Н.В. Бычин[2], Г.В. Сакович[1]

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

[2]Федеральный научно-производственный центр «Алтай», ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия)

Целлюлоза является одним из наиболее востребованных полимеров, используемых при изготовлении широкого спектра продуктов гражданского и оборонного назначений. На качество получаемых эфиров целлюлозы, в частности нитратов целлюлозы (НЦ), влияние оказывает не только степень очистки целлюлозы, но и ее морфологические особенности [1].

Одним из самых популярных и универсальных методов исследований, позволяющих оценить морфологическую структуру целлюлозы, является растровая электронная микроскопия (РЭМ) [2]. Микроскопическое исследование позволяет дать глубокую оценку виду целлюлозных волокон, особенностям их структуры, форме и размерам, а также наличию включений не волокнистого характера. Имея представление о морфологической структуре целлюлозы можно заранее спрогнозировать эффективность ее дальнейшей модификации в НЦ, а также оценить физико-механические свойства конечного материала.

Ежегодно ввиду дефицита традиционных источников целлюлозы (хлопка и древесины), используемых в производстве НЦ, прослеживается тенденция к пополнению перечня альтернативных источников сырья. В работах зарубежных и отечественных исследователей предлагаемая для модификации в НЦ целлюлоза из нетрадиционного сырья в первую очередь характеризуется описанием морфологической структуры в сравнении с элитной хлопковой целлюлозой (ХЦ) [3–7]. Но отсутствуют данные о морфологической структуре новых образцов целлюлозы: выделенной из *Miscanthus giganteus* (М) сорта «КАМИС» [8] и синтетической целлюлозы (СЦ) [9].

Цель данной работы – исследование морфологических особенностей целлюлозы из альтернативных источников сырья методом РЭМ и сравнение их с промышленной ХЦ.

В качестве объектов исследования использовали образец целлюлозы, выделенный авторским азотнокислым способом из М сорта «КАМИС», и образец СЦ, предоставленный авторами патента [9]. Образец СЦ получен

методом электрополимеризации из водного раствора глюкозы в присутствии в качестве каталитически активного вещества вольфрамово-ванадиевую гетерополикислоту 1–12 ряда, имеющую химическую формулу $H_6[PW_{10}V_2O_{40}]$. В качестве контрольного образца был использован образец промышленной ХЦ, предоставленный Бийским химическим комбинатом (арбитраж БХК, 2007 г.). Показатели качества образцов целлюлозы были определены по стандартным методикам [10].

Для исследования морфологии поверхности и размеров волокон образцов целлюлозы применялся сканирующий электронный микроскоп JEOL GSM-840 (Япония). На образцы, приклеенные электропроводящим клеем к предметному столику микроскопа, предварительно напылялось Ag методом вакуумного напыления. Толщина слоя Ag 1–5 нм. Режимы работы микроскопа: ускоряющее напряжение $U_{уск}$=10кВ, ток зонда микроскопа $I_{зонда}=6\times10^{-10}$А, рабочее расстояние W_d = 39 мм. Образцы исследовались в диапазоне увеличений от ×100 до ×10000 раз.

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Обсуждение результатов. В таблице представлены показатели качества образцов целлюлозы из М сорта «КАМИС» и СЦ в сравнении с промышленной ХЦ [1].

Из представленных в таблице данных следует, что образец целлюлозы, выделенный из М сорта «КАМИС» азотнокислым способом по м.д. α-целлюлозы – 96,0% и СП – 1350 сопоставим с образцом промышленной ХЦ, хотя уступает ей по суммарной м.д. нецеллюлозных компонентов – 3,32%. СЦ, в отличие от целлюлозы из М и ХЦ характеризуется более высокой м.д. α-целлюлозы – 99,4% с суммарной м.д. нецеллюлозных компонентов – 0,42%. СП образца СЦ практически в 3 раза превышает значение СП для ХЦ.

На рисунке представлены электронные микрофотографии образцов целлюлозы из М сорта «КАМИС», СЦ и промышленной ХЦ.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что целлюлоза, выделенная из М сорта «КАМИС» (рис. а) представляет собой смесь преимущественно неоднородных трубкообразных волокон диаметром 10–30 мкм, переплетенных в «пучок». Из микрофотографии следует, что некоторые волокна трубкообразной формы изогнуты и перекручены. Также в образце присутствуют единичные волокна, в виде тонких лент шириной до 40 мкм и толщиной 2–5 мкм. Часть плоских волокон имеют перфорированные края. Поверхность волокон преимущественно гладкая.

СЦ (рис. б) представляет собой уплощенные длинные волокна, некоторые из которых продольно перекручены. В отличие от волокон целлюлозы из мискантуса сорта «КАМИС», волокна СЦ более однородны по толщине – 10–20 мкм и не переплетены между собой. Поверхность волокон гладкая. При увеличении ×2000 на боковой поверхности волокон СЦ можно увидеть сетку микротрещин длинной до 5 мкм и шириной до 0,2 мкм. Это результат взаимодействия электронного пучка микроскопа с материалом образца, термический разогрев внешней поверхности волокна. На поверхности волокон наблюдаются единичные частицы неправильной формы размером до 0,5 мкм.

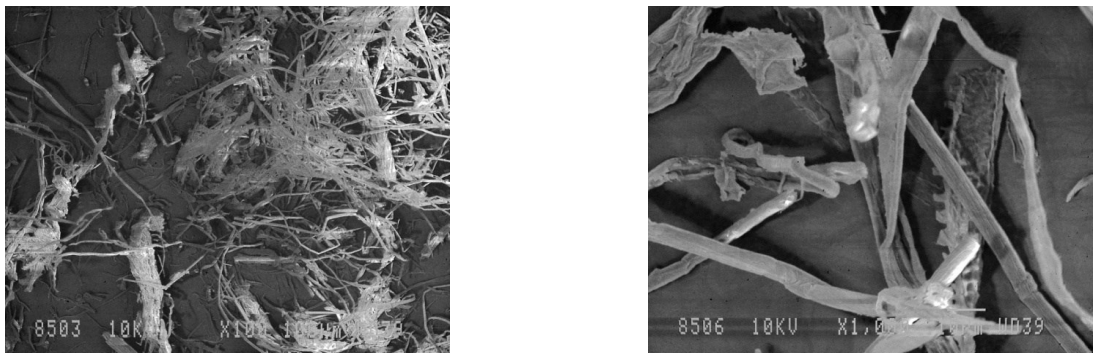
Волокна промышленной ХЦ (рис. в) представлены в виде скрученных длинных волокон, напоминающих «макароны» толщиной 20–30 мкм. Также в образце присутствуют единичные волокна, в виде лент из 2–3-х моноволокон шириной до 30 мкм и толщиной 10 мкм. ХЦ в отличие от целлюлозы из мискантуса по форме и размерам волокон имеет более однородную структуру без посторонних включений не волокнистого типа. Поверхность волокон ХЦ гладкая. На поверхности волокон наблюдаются единичные частицы неправильной формы размером до 1 мкм.

Таким образом, с помощью метода РЭМ получено общее представление о морфологической структуре образцов целлюлозы из различных источников сырья. Установлено, что по форме и размерам целлюлозных волокон, наиболее однородным по сравнению с промышленной ХЦ является образец СЦ. Учитывая морфологические особенности строения волокон, а также показатели качества СЦ можно заключить, что она является перспективной основой для получения высококачественных НЦ.

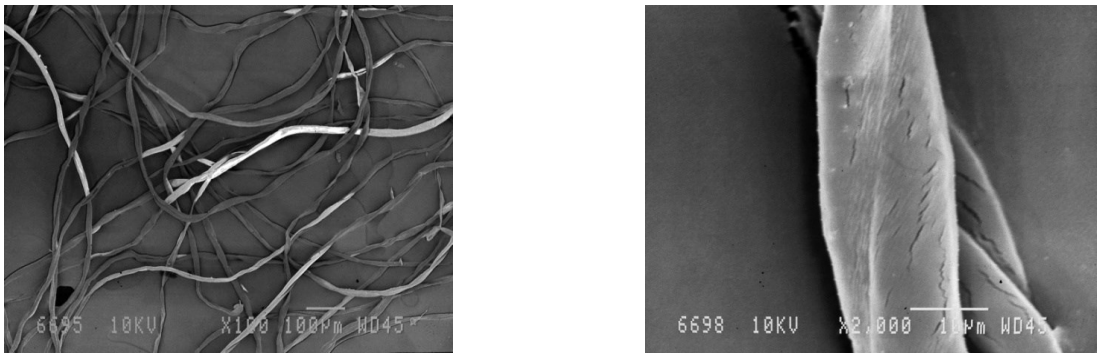
Показатели качества образцов целлюлозы из М сорта «КАМИС» и СЦ в сравнении с промышленной ХЦ [1]

Наименование образца	М.д.*, %				СП
	α-целлюлозы	золы	кислотонерастворимого лигнина	пентозанов	
Целлюлоза из М сорта «КАМИС»	96,0	0,19	1,19	1,94	1350
СЦ	99,4	0,24	–	0,17	3140
Промышленная ХЦ	97,0	0,15	0,20	0,50	1080

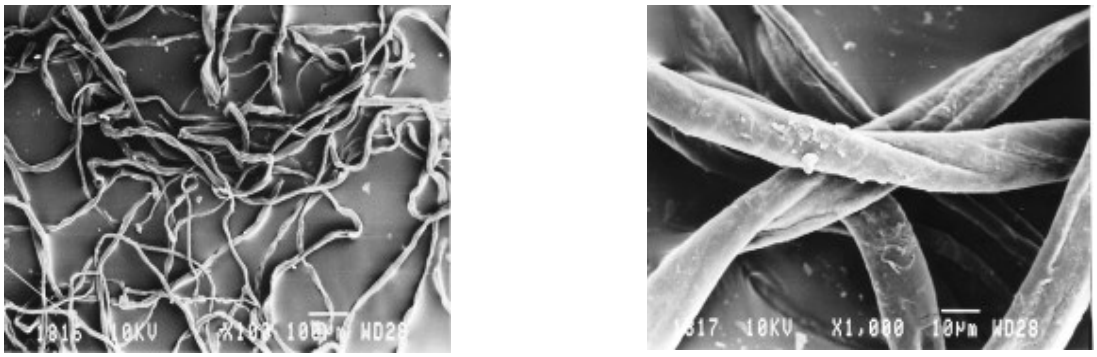
Примечание: * – в пересчете на абсолютно сухое сырье (а.с.с.); СП – степень полимеризации; м.д. – массовая доля.



а



б



в

Микрофотографии образцов: а) целлюлозы из М сорта «КАМИС»; б) СЦ; в) промышленной ХЦ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00699.

Список литературы

1. Лен в пороховой промышленности / под. ред. С.И. Григорова. М., 2015. 348 с.
2. Venkateshaiah A., Padil V.V., Nagalakshmaiah M., Waclawek S., Cerník M., Varma R.S. Microscopic techniques for the analysis of micro and nanostructures of biopolymers and their derivatives // Polymers. 2020. Vol. 12 (3). 512. DOI: 10.3390/polym12030512.
3. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Chelouche S., Derradji M., Bessa W., Mezroua A. A Promising energetic polymer from posidonia oceanica Brown Algae: synthesis, characterization, and kinetic modeling // Macromolecular Chemistry and Physics. 2019. Vol. 220. N22. 1900358. DOI: 10.1002/macp.201900358.
4. Trache D., Khimeche K., Mezroua A., Benziane M. Physicochemical properties of microcrystalline nitro-cellulose from alfa grass fibres and its thermal stability // Therm. Anal. Calorim. 2016. Vol. 124 (3). Pp. 1485–1496.
5. Сакович Г.В., Будаева В.В., Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А. Перспективы нитратов целлюлозы из нетрадиционного сырья для взрывчатых составов // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 259–268.
6. Денисова М.Н., Огиенко А.Г., Будаева В.В. Исследование структур мискантуса, гидротропной целлюлозы и нитратов, полученных из нее // Химия растительного сырья. 2012. №4. С. 19–27.
7. Корчагина А.А., Денисова М.Н., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Синтез производных гидротропной целлюлозы // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22. №5. С. 461–468.
8. Государственный реестр селекционных достижений [Электронный ресурс]. URL: http://reestr.gossortrf.ru/reestr/culture/1092.html
9. Патент № 2663434 (РФ). Способ получения синтетической целлюлозы / А.К. Терехов, С.А. Радин. – 2018.
10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.

ИЗУЧЕНИЕ ЭТАНОЛЛИГНИНОВ МЕТОДОМ ^{31}Р-ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

М.А. Лутошкин, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: maximsfu@yahoo.com

Лигнины – группа природных полимеров, имеющих сложную аморфную структуру, состоящую из фенилпропановых фрагментов, хаотично сшитых между собой С-С- и С-О-связями. В растительных клетках лигнин функционирует в качестве биологического барьера и «клея» для связывания между собой гемицеллюлоз и целлюлозы. Хотя лигнин имеет большой потенциал в качестве возобновляемого источника топлива и ароматических химических веществ, технологии его переработки менее развиты, чем полисахаридов. В настоящее также новых областей их применения. Одной из форм переработки и модификации лигнинов является теломеризация с 1,3-бутадиеном.

В данной работе применялся классический метод фосфорилирования лигнинов (рис.) для исследования распределение ОН-групп в исходных этаноллигинах и их продуктах каталитической модификации.

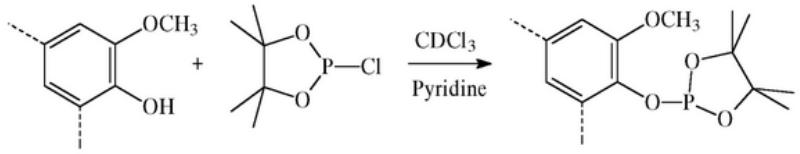


Схема взаимодействия ОН-групп лигнинов с фосфорилирующим агентом

В реакции теломеризации с 1,3-бутадиеном использовали четыре типа органосольвентных этанол-лигнинов (осиновый, пихтовый, сосновый и березовый) и крафт-лигнин. Все лигнины были завлечены этанолом при температуре 180 °С и давлении не более 5 атм. Реакцию теломеризации осуществляли в водном растворе NaOH при температуре от 70 до 90 °С без и в присутствии катализатора в различной атмосфере при давлении 3–5 атм. В качестве катализатора был выбран комплекс ацетата палладия (II) с натриевой солью сульфатированного трифенилфосфина. Все процессы проводили в течение 2 ч. Продукты реакции осаждали 1М раствором HCl, центрифугировали и промывали.

Было найдено что все лигнины содержат от 3,6 до 4,8 ммоль/г ОН-групп. Самыми реакционноспособными в реакциях теломеризации оказываются алифатические гидроксилы, а самым реакционноспособными лигнином является осиновый.

ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ КАК РЕЗУЛЬТАТ ДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПОЛЯ

К.В. Колесова, Б.П. Шипунов, В.И. Маркин

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: nice.kseshka@mail.ru

Вязкость водных растворов органических веществ определяется числом и силой межмолекулярных взаимодействий. Можно выделить три основные составляющие: вода-вода, вещество-вещество и вода вещество. Среди органических веществ следует выделить те, у которых взаимодействие вода-вещество выражено наиболее сильно. К таким веществам относятся углеводы, содержащие большое число гидроксильных групп. Этими же взаимодействиями обусловлена их высокая растворимость. Изучение реологических свойств полимеров, таких как агар-агар [1] выявили сложную зависимость вязкости от параметров раствора: концентрации, температуры, режима измерения. Кроме этого получены и результаты о влиянии высокочастотного электромагнитного поля на кинетику мутаротации глюкозы, как факт изменения свойств растворителя [2]. Это послужило поводом к изучению изменения реологических свойств растворов глюкозы как результат полевого воздействия. Однако в данном случае целью исследования являлось не столько количественная оценка эффекта воздействия высокочастотного (ВЧ) поля, сколько изменение эффекта во времени после полевого воздействия.

Методика измерения вязкости подробно описана в [1]. Методика полевого воздействия описана в [2]. Предварительные исследования показали, что оптимальная концентрация раствора составляет 20%. Деионизованная вода, после выдержки в ВЧ поле при определённой частоте в течение 1,5 часа разделялась на несколько порций. Одна порция использовалась сразу для приготовления раствора и измерения его вязкости через несколько суток. Для воздействия на воду были выбраны частоты 30, 60, 90 и 200 МГц. Выбор частот основывался на многочисленных более ранних исследованиях, где отмечалось и максимальное, и минимальное воздействие ВЧ поля на свойства водных систем и обусловлен техническими возможностями.

На рисунках приведены результаты измерения вязкости растворов глюкозы, которые приготовлены с использованием воды, подвергшейся воздействию ВЧ поля разной частоты и выдержанной после полевого воздействия разное время. Отчётливо наблюдается однонаправленное изменение частоты полевого воздействия как в величине отклика, так и изменение эффекта от времени выдержки после воздействия. Полученные данные вполне объясняют невоспроизводимость количественного отклика полевого воздействия как для разных частот, так и в случае проведения эксперимента в разное (неконтролируемое) время после ВЧ полевого воздействия, что подробно обсуждалось в работе [3]. Для частоты 30 МГц наблюдается 11 суточный максимум изменения, для 60 трёхсуточный минимум. для частот 90 и 200 МГц минимальное значение наступает только на 20-е сутки. В то же время за наблюдаемый период для всех частот релаксация свойства так и не наступила.

Учитывая результаты, приведённые в работе [1], проведено сопоставление вязкости для других скоростей сдвига.

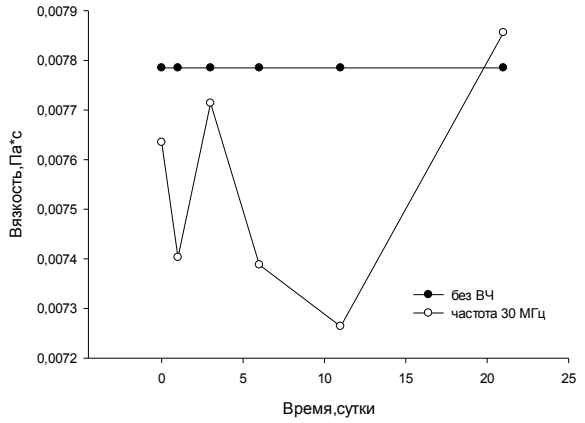


Рис. 1. Зависимость вязкости от времени выдержки воды после воздействия поля. Частота 30 МГц. Температура 25 °С. Скорость сдвига 1000 $с^{-1}$.

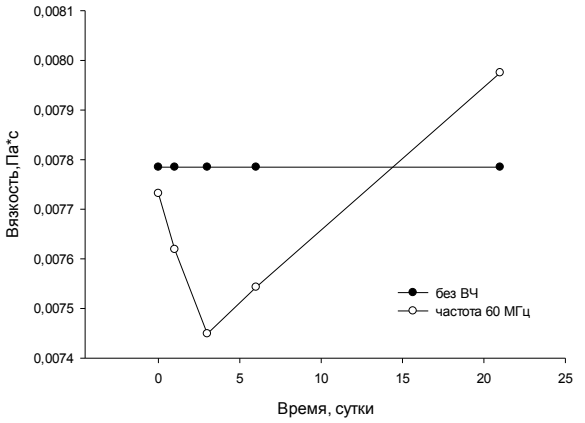


Рис. 2. Зависимость вязкости от времени выдержки воды после воздействия поля. Частота 60 МГц. Температура 25 °С. Скорость сдвига 1000 $с^{-1}$.

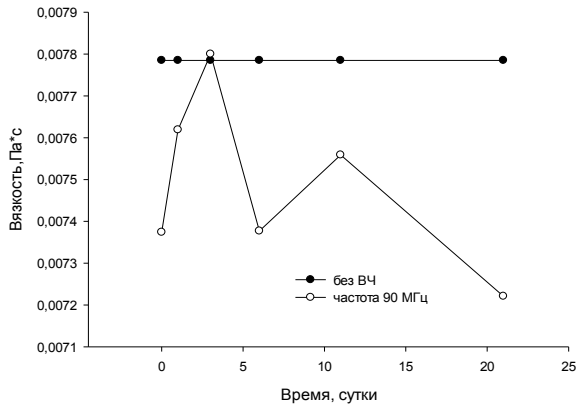


Рис. 3. Зависимость вязкости от времени выдержки воды после воздействия поля. Частота 90 МГц. Температура 25 °С. Скорость сдвига 1000 $с^{-1}$.

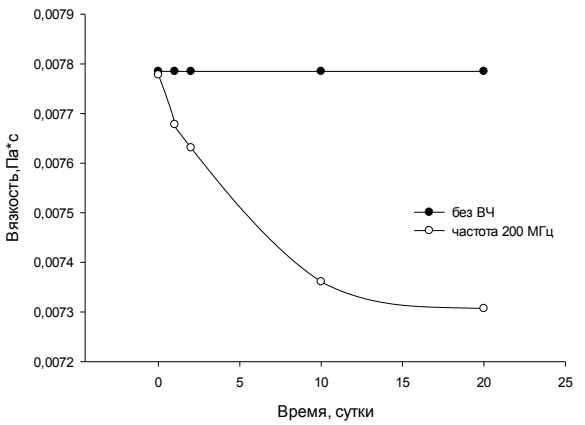


Рис. 4. Зависимость вязкости от времени выдержки воды после воздействия поля. Частота 200 МГц. Температура 25 °С. Скорость сдвига 1000 $с^{-1}$.

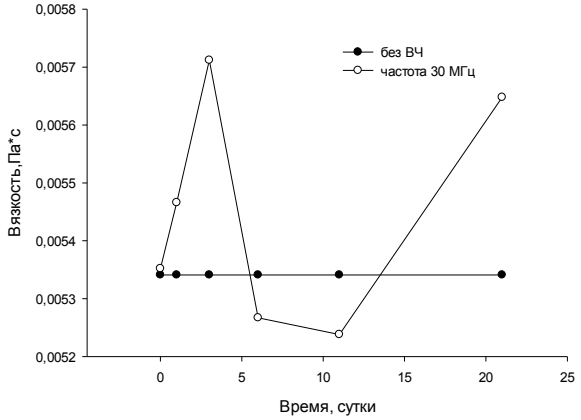


Рис. 5. Зависимость вязкости от времени выдержки воды после воздействия поля. Частота 30 МГц. Температура 25 °С. Скорость сдвига 500 $с^{-1}$.

На рисунке 5 приведена зависимость для частоты 30 МГц и скорости сдвига 500 $с^{-1}$, которая ярко иллюстрирует тот факт, что вязкость является сложной функцией от скорости сдвига и не всегда может однозначно характеризовать силы межмолекулярного взаимодействия между молекулами растворителя и растворёнными молекулами, в частности, таких, как глюкоза, содержащей несколько гидроксильных групп, реализующих сетку водородных связей.

Таким образом, оценивать изменения в свойствах растворов таких веществ как глюкоза следует учитывая все факторы: как воздействия при измерении, так и при протекании внутренних процессов без очевидного внешнего воздействия. Можно высказать предположение, объясняющее такое поведение воды, основываясь на данных, что вода имеет многоуровневое строение, в которое включены системы с разной степенью организации: от одиночных молекул, до кластеров размером 0,1 мм [4]. Наблюдаемое изменение вязкости растворов связано изменением сил взаимодействия вода-вода, вода-молекула глюкозы либо в сторону упрочнения связи молекул воды, либо воды и глюкозы. Изменения во времени, вероятно, связаны с тем, что поле инициирует перестройку внутренней структуры водной сетки, которая переходит в метастабильное состояние в случае частот 30и 90 МГц и размывается тепловым движением в противоположность результату действия частоты 110 МГц, где образуется новая устойчивая организация. В случае воздействия поля частотой 200 МГц процесс, инициированный полем, затрагивает те структурные элементы, которые являются зародышами новой организационной системы и развиваются в течение длительного времени однонаправленно.

Список литературы

1. Шипунов Б.П., Маркин В.И., Коптев В.И. Особенности реологии растворов агар-агара // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 53–60.
2. Рябых А.В. Шипунов Б.П. Кинетика мутаротации глюкозы. Влияние полевого воздействия. Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования сборник трудов конференции. Барнаул, 2017. С. 16–20.
3. Шипунов Б.П. Структурная организация и гомогенное равновесие в водных растворах. Влияние электромагнитного поля. Саарбрюкен (Saarbrücken): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014, 104 с.
4. Пеньков Н.В., Швирст Н.Э., Яшин В.А, Фесенко Е.Е. Расчёт доли свободных молекул воды в водных растворах с помощью спектрального анализа // Биофизика. 2013. Т. 58, №6. С. 942–946.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОГО ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ ИЗЛУЧЕНИИ

Д.А. Муравьева, В.И. Маркин, П.В. Колосов, М.Ю. Чепрасова

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

Ранее установлено, что карбоксиметилирование растительного сырья можно осуществить различными способами [1]. Наиболее изучен суспензионный метод проведения реакции в среде различных растворителей при традиционном нагреве [1, 2]. Однако, в последние годы проведен ряд работ, показывающих возможность

успешно карбоксиметилировать растительное сырье в среде различных растворителей при микроволновом излучении (МВИ). При этом общая продолжительность процесса сокращается более чем в 200 раз [3]. Было установлено, что продукты карбоксиметилирования растительного сырья обладают сорбционными свойствами по отношению к тяжелым металлам и нефти [4, 5].

Цель настоящей работы – исследовать сорбционные свойства карбоксиметилированной древесины сосны, полученной под воздействием микроволнового излучения.

Какрбоксиметилирование древесины сосны в среде воды и определение карбоксиметильных групп проводили по методикам, приведенным в работе [6].

Содержание карбоксиметильных групп (КМГ) и растворимость продуктов карбоксиметилирования в воде в зависимости от мощности микроволнового излучения, продолжительности предварительной обработки щелочью и карбоксиметилирования приведены в таблице 1.

Как следует из полученных данных, увеличение мощности и продолжительности реакции способствует повышению содержания КМГ.

Образец, с содержанием КМГ 34,6% исследован в качестве сорбента тяжелых ионов Fe^{3+} и нефти. Результаты исследования приведены в таблице 2. Для сравнения в таблице также приведены данные по древесине сосны.

Образец карбоксиметилированной древесины сорбирует до 41,5% ионов железа из раствора с концентрацией ионов Fe^{3+} 0,4 мг/мл.

Далее этот же образец использовали для сорбции нефти. Наибольшая нефтеемкость наблюдается для образца подвергнутого карбонизации без доступа воздуха при 800 °С. При этом данный сорбент обладает магнитными свойствами и его можно легко с помощью магнита собрать с поверхности воды. Также следует отметить, что образец КМД после карбонизации имеет почти в два раза более высокую удельную поверхность, по сравнению с карбонизированной древесиной.

Таблица 1. Содержание в опилках сосны карбоксиметильных групп, полученных под воздействием микроволнового излучения

Продолжительность МВИ, сек		Мощность МВИ, Вт	Содержание КМГ, %	Растворимость, %
I стадия	II стадия			
20	20	210	8,7	40
20	20	210	13,7	41
30	30	700	27,0	44
30	40	700	34,6	45

Таблица 2. Сорбционные характеристики образца древесины, карбоксиметилированной под воздействием МВИ (КМД) (КМГ – 34,6%)

Образец	Количество сорбированного железа (III), мг/л	Доля сорбированных ионов железа (III) из раствора, %	Нефтеемкость, г/г		$S_{уд}$, $м^2/г$
			до карбонизации	после карбонизации	
КМД	8,3	41,5	6,75	7,33	12,6
Древесина сосны	–	–	3,9	4,5	6,5

Таким образом, карбоксиметилированную древесину, полученную с использованием микроволнового излучения можно с успехом использовать в качестве комплексного сорбента тяжелых металлов и нефти.

Список литературы

1. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Колосов П.В., Катраков И.Б., Калюта Е.В., Чепрасова М.Ю. Методы получения лигноуглеводных композиций из химически модифицированного растительного сырья // Российский химический журнал. 2011. Т. 55. № 1. С. 4–9.
2. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика. Барнаул, 2010. 167 с.
3. Маркин В.И., Чепрасова М.Ю., Базарнова Н.Г. Основные направления использования микроволнового излучения при переработке растительного сырья (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. №4. С. 21–42.
4. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Юсупов В.Р., Генералова Е.Н. Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины сосны, модифицированной раствором формальдегида в щелочной среде // Химия растительного сырья. 2009. № 3. С. 39–42.
5. Маркин В.И., Курланова С.В., Ильичева Т.Н., Базарнова Н.Г., Колосов П.В. Биоразлагаемые сорбенты нефти // Биотехнология и общество в XXI веке. Сборник статей Международной научно-практической конференции. Барнаул, 2015. С. 207–209.
6. Чепрасова М.Ю., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Коталевский И.В. Карбоксиметилирование древесины под воздействием микроволнового излучения в среде различных растворителей // Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 77–80.

II. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА *PHLOMOIDES KAUFMANNIANA*

М.Т. Мурадов[1], А.М. Каримов[2], Х.М. Бобакулов[2], Э.Х. Ботиров[3]

[1] Наманганский государственный университет, ул. Уйчи, 316, Наманган, 716001 (Узбекистан)

[2] Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 77, Ташкент, 100170 (Узбекистан)

[3] Сургутский государственный университет, ул. Ленина, 1, Сургут, 628412 (Россия), e-mail: botirov-nepi@mail.ru

Флора Узбекистана насчитывает 4344 вида, из которых 238 относятся к семейству Lamiaceae [1]. *Phlomoides kaufmanniana* (Regel) Adylov, Kamelin & Makhm. (*Eremostachys kaufmanniana Regel),* сем. *Lamiaceae* – встречается в Туркестанском, Нуратау, Зеравшанском и Гиссарском хребтах, Кугитанге и Зиадин-Зирабулакских горах, где растет на глинистых, глинисто-щебнистых склонах в нижнем и среднем поясах гор [2, 3]. Из различных видов растений рода *Phlomoides* выделены флавоноиды [3, 4], фенилпропаноиды [3, 5], фенолкарбоновые кислоты [3], неолигнаны, иридоиды [3, 6], высшие жирные кислоты [3], азотсодержащие соединения, стероиды, углеводороды, каротиноиды, тритерпеноиды, дитер- пены, углеводы, аскорбиновая кислота, микроэлементы и др. [3, 7].

Наиболее хорошо изученным видом рода является *Ph. tuberosa*. Его используют в народной медицине при пневмонии, бронхите, желтухе, геморрое как вяжущее, ранозаживляющее и тонизирующее средство. Экстракты растения обладают противовоспалительным, гепатопротекторным и холеретическим свойствами [3, 6, 8]. Предложен комплексный препарат, содержащий флавоноиды, иридоиды, фенолкарбоновые кислоты, обладающий седативным, диуретическим и кардиотоническим действиями [3]. Из листьев *Ph. tuberosa* выделено эфирное масло, содержащее фитол, линалоол, эвгенол, кариофиллен оксид и другие [9]. В то же время химический состав растения *Ph. Kaufmanniana* практически не исследован и имеется лишь сообщение о выделении лектинов из его семян [10]. Цель настоящей работы – исследование химического состава эфирного масла *Ph. kaufmanniana.*

Сырье *Ph. kaufmanniana* (наземная часть) собрано в период цветения в предгорной местности селения Хаятсай Фаришского района Джизакской области Республики Узбекистан научным сотрудником института ботаники АН РУз И.Ж. Журамурадовым. Выделение эфирного масла из измельченной воздушно-сухой наземной части осуществляли методом пародистилляции при атмосферном давлении, дистиллят отбирали в течение 3 ч. Продолжительность процесса пародистилляции установлена экспериментально на основании изучения динамики изменения выхода эфирного масла во времени. Эфирное масло из дистиллята выделили жидкость-жидкостной экстракцией хлороформом. Растворитель отгоняли, эфирное масло сушили безводным сульфатом натрия. Получили светло-зеленое с желтоватым оттенком масло с выходом 0,25%.

Качественный и количественный состав эфирного масла определяли на хромато-масс-спектрометре Agilent 5975C inert MSD/7890A GC. Разделение компонентов смеси проводили на кварцевой капиллярной колонке Agilent HP-INNOWax (30 м × 250 мкм × 0.25 мкм) в температурном режиме: 50 °C (1 мин) – 4 °C/мин до 200 °C (6 мин) – 15 °C/мин до 250 °C (15 мин). Объем вносимой пробы составлял 1.0 мкл, скорость потока подвижной фазы (H_2) – 1.1 мл/мин. EI-MS спектры были получены в диапазоне m/z 10–550 а.е.м. Компоненты идентифицировали на основании сравнения характеристик масс-спектров с данными электронных библиотек и сравнения индексов удерживания (ИУ) соединений, определенного по отношению к времени удерживания смеси *н*-алканов (C_9–C_{24}).

В составе эфирного масла идентифицировано 42 соединения (табл.), относящихся к альдегидам (35,8%), спиртам (18,6%), углеводородам (17,9%), азотсодержащим соединениям (5,5%), кетонам (1,1%) и другим классам. Все соединения в *Ph. kaufmanniana* обнаружены впервые. Доминирующими компонентами эфирного масла являются линалил формиат (12,3%), фенилацетальдегид (10,8%), 2-октилдекан-1-ол (7,6%), трикозан (5,7%), 2,6,10-триметилтридекан (4,3%), 1-бутанол (3,9%), фурфураль (3,9%), *цис*-линалоол оксид (3.6%), бензальдегид (3,5%), докозан (3,0%) и фенилэтанол (2,9%).

Компонентный состав эфирного масла *Phlomoides kaufmanniana*

Соединение	ИУ	%	Соединение	ИУ	%
Гексаналь	1075	1,4	Пентадекан	1500	0,3
2-метил-1-пропанол	1080	0,3	Линалил формиат	1535	12,3
(*E*)-3-пентен-2-он	1116	>0,1	4-этил-4-метилциклогекс-2-енон	1546	0,4
1-бутанол	1131	3,9	Гексадекан	1600	0,4
3-пентен-2-ол	1156	0,9	Фенилацетальдегид	1609	10,8
Гептаналь	1173	0,2	Не идентифицировано	1637	1,2
2-метилбутанол	1196	1,0	α-терпинеол	1674	1,8
(*E*)-2-гексеналь	1205	0,8	Гептадекан	1700	0,5
3-гидрокси-2-бутанон	1260	0,3	Метил никотинат	1740	0,5
2,3-диметилпиразин	1320	0,3	Цитронеллол	1780	1,0
4-гидрокси-4-метил-2-пентанон	1337	0,2	Октадекан	1800	0,4
(*E*)-3-гексенол	1364	0,6	Не идентифицировано	1829	1,3
Нонаналь	1376	0,6	Бензилаллиловый эфир	1842	1,4
Триметилпиразин	1382	0,9	Фенилэтанол	1874	2,9
(*Z*)-3-гексен-1-ол	1389	0,4	Бензилнитрил	1882	1,3
цис-линалол оксид	1423	3,6	Нонадекан	1900	1,8
Деканаль	1437	2,0	Не идентифицировано	1950	1,4
Фурфураль	1440	3,9	Тридец-2-инил этаноат	1972	0,7
2,6,10-триметилтридекан	1442	4,3	Эукозан	2000	1,5
Не идентифицировано	1445	3,0	2-октилдекан-1-ол	2101	7,6
2,3,5,6-тетраметилпиразин	1452	2,5	Не идентифицировано	2110	2,8
(*E,E*)-2,4-гептадиеналь	1470	0,3	Докозан	2200	3,0
2,5-гександион	1478	0,2	Трикозан	2300	5,7
Бензальдегид	1493	3,5	Всего:		96,1

Следует отметить довольно высокое содержание (12,3%) в составе эфирного масла ациклического монотерпена линалил формиата – душистого вещества с запахом кориандра, используемого для составления цветочных парфюмерных композиций, а также фенилацетальдегида с острым запахом зелени, гиацинта [11]. Последний содержится в цитрусовом, розовом и других эфирных маслах. Фенилацетальдегид биосинтетически образуется фенилаланина, широко распространен в природе и является коммуникационным феромоном различных видов насекомых. Он является цветочным аттрактором для многих видов чешуекрылых, например, капустной петлительницы [12]. *Цис*-линалоол оксид (фурановый) – главный компонент эфирного масла жимолости и ленкоранской акации, содержится также в эфирном масле кориандра, лаванды, лавандина. α-Терпинеол имеет широкий спектр фармакологической активности: антиоксидантной, противоопухолевой, противосудорожной, противоязвенной и антигипертензивной [13]. Цитронеллол обладает анальгетическим, противосудорожным и противогрибковым свойствами, его используют для составления парфюмерных композиций и пищевых эссенций [14].

Список литературы

1. Mamadalieva N.Z., Youssef F.S., Ashour M.L., Sasmakov S.A., Tiezzi A., Azimova Sh.S. Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of the essential oils of three Uzbek Lamiaceae species // Natur. Prod. Res. 2018. Vol. 33. Pp. 2394–2397.
2. Адылов Т.А., Махмедов А.М. Род Phlomoides. Определитель растений Средней Азии: Критический конспект флоры. Ташкент, 1987. Т. IX. С. 82–107.
3. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства Hippuridaceae-Lobeliacae. СПб, 1991. С. 66–70.
4. Khokhrina T.A., Peshkova V.A., Glyzin V.I., Flavonoids from Phlomis tuberosa. // Chem. Natur. Comp., 1973. Vol. 9. Pp. 769–769.
5. Ersöz T., Ivancheva S., Akbay P., Sticher O., Çalış I. Iridoid and Phenylethanoid Glycosides from Phlomis tuberosa L. // Z. Naturforsch. C. 2001. Vol. 56. Pp. 695–698.
6. Olennikov D.N., Chirikova N.K. Phlotuberosides I and II, New Iridoid Glycosides from Phlomoides tuberosa // Chem. Natur. Comp. 2017. Vol. 53. Pp. 269–272.
7. Janicsák G., Veres K., Zoltán Kakasy A., Máthé I. Study of the oleanolic and ursolic acid contents of some species of the Lamiaceae // Biochem. Syst. Ecol. 2006. Vol. 34. Pp. 392–396.
8. Растительные ресурсы России и сопредельных государств. СПб, 1996. 302 с.
9. Olennikov D.N., Dudareva L.V., Tankhaeva L.M. Chemical composition of essential oils from Galeopsis bifida and Phlomoides tuberosa // Chem. Natur. Comp. 2010. Vol. 46. Pp. 316–318.
10. Levitskaya S.V., Asatov S.I., Yunusov T.S. New species of lectin-containing plants // Chem. Natur. Comp. 1984. Vol. 20. Pp. 81–83.
11. Heath R.R., Landolt P.J., Dueben B., Lenczewski B. Identification of Floral Compounds of Night-Blooming Jessamine Attractive to Cabbage Looper Moths //Environmental Entomology. 1992. Vol. 21. Pp. 854–859.
12. Clarke S. Essential Chemistry for Aromatherapy. Elsevier Health Sciences, 2009. 320 p.
13. Santos P.L., Matos J.P., Picot L., Almeida J.R., Quintans J.S., Quintans-Júnior L.J. Citronellol, a monoterpene alcohol with promising pharmacological activities - A systematic review // Food Chem. Toxicol. 2019. Vol. 123. Pp. 459–469.
14. Khaleel Ch., Tabanca N., Buchbauer G. α-Terpineol, a natural monoterpene: A review of its biological properties // Open Chem. 2018. Vol. 16. Pp. 349–361.

ИССЛЕДОВНИЕ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ДВУХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА *SCUTELLARIA*

А.М. Каримов[1], Х.М. Бобакулов[1], Ю.В. Остроушко[2], Э.Х. Ботиров[2]

[1] Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 77, Ташкент, 700170 (Узбекистан)

[2] Сургутский государственный университет, ул. Ленина, 1, Сургут, 628412 (Россия), e-mail: botirov-nepi@mail.ru

Введение. Растения рода *Scutellaria L.* (семейство *Lamiaceae*) на земном шаре представлены 360 видами и широко распространены в умеренных, субтропических и тропических регионах, включая Европу, Северную Америки и Восточной Азии [1]. Многие виды шлемника декоративны, некоторые – лекарственные растения, но все они относится к числу красильных трав. Растения этого рода широко используются в народной медицине в течение тысяч лет [1, 2]. На территории Узбекистана произрастают 32 вида *Scutellaria* L. (по-узбекски *кукамарон*), некоторые из которых используются в народной медицине для лечения эпилепсии, аллергии, невроза, гипертонии и других заболеваний [2, 3]. Ранее нами из *S. adenostegia* Briq и *S. comosa* Juz, произрастающих на территории Узбекистана, были выделены ряд флавоноидов [4–9]. В литературе имеются сообщения об изучении эфирных масел растений рода *Scutellaria* [10–15], однако эфирные масла двух вышеуказанных видов не исследованы. Выделение эфирного масла из измельченных воздушно-сухих наземных частей, собранных в период цветения на территории Наманганской области Республики Узбекистан, осуществляли методом пародистилляции при атмосферном давлении в течение 3 ч. Качественный и количественный состав эфирных масел определяли на хромато-масс-спектрометре Agilent 5975C inert MSD/7890A GC. Разделение компонентов смеси проводили на кварцевой капиллярной колонке Agilent HP-INNOWax (30 м × 250 мкм × 0.25 мкм) в температурном режиме: 50 °C (1 мин) – 4 °C/мин до 200 °C (6 мин) – 15 °C/мин до 250 °C (15 мин). Объем вносимой пробы составлял 1.0 мкл, скорость потока подвижной фазы (He) – 1.1 мл/мин. EI-MS спектры были получены в диапазоне m/z 10-550 а.е.м. Компоненты идентифицировали на основании сравнения характеристик масс-спектров с данными электронных библиотек и сравнения индексов удерживания (ИУ) соединений, определенного по отношению к времени удерживания смеси *н*-алканов (C_9-C_{24}).

Результаты и обсуждение. Составы масел *S. adenostegia* и *S. comosa* приведены в таблице. Всего в эфирном масле *S. adenostegia* охарактеризовано 55 соединений, что составляет 96,9% от общего количества масла. В составе эфирного масла преобладают альдегиды и кетоны (29,9%), сесквитерпеновые углеводороды (15,6%), фенолы (13,3%), спирты (11,4%) и оксилен- ные сесквитерпены (9,1%). Главными компонентами эфирного масла являются ацетофенон (22,9%), эвгенол (11,8%), β-кариофиллен (9,7%), гермакра-4(15),5,10(14)-триен-1*β*-ол (8,3%). Следует отметить, что ацетофенон также является основным компонентом эфирных масел *S. immaculate* и *S. schachristanica* [13]. Общее содержание фенолов в маслах этого растения составляет 13,3%, из которых 11,8% приходится на долю эвгенола. Эфирное масло *S. adenostegia* содержит незначительное количество окисленных монотерпенов (2,2%).

Компонентный состав эфирных масел *S. adenostegia* и *S. comosa*

Компоненты	ИУ	Содержание, %	
		S. adenostegia	*S. comosa*
1	*2*	*3*	*4*
3-пентен-2-он	1119	0,1	0.1
(*E*)-2-пентеналь	1121	0,1	0.1
Бутан-1-ол	1131	0,4	0.1
1-пентен-3-ол	1149	0,2	0.1
Пиридин	1175	2,2	0.1
Изоамиловый спирт	1200	0,2	0.4
Эвкалиптол монотерпен	1204	–	1.0
(*E*)-2-гексеналь	1208	1,0	1.8
2-пентилфуран	1222	0,3	0.1
Петан-1-ол	1241	0,3	0.1
Стирол	1251	0,2	–
Метилхлорацетат	1300	0,2	–
3-метил-3-бутен-2-ол	1308	1,4	1.3
Этилхлорацетат	1310	1,1	–
(Z)-2-пентенол	1318	0,1	0.1
6-метил-5-гептен-2-он	1329	0,2	–
1-гексанол	1348	4,3	1.4
(Z)-3-гексенол	1373	0,2	1.7

Окончание таблицы

1	*2*	*3*	*4*
Нонаналь	1383	0,2	–
3-октанол	1388	–	0.4
(*E*)-2-гексенол	1396	0,1	0.2
1-октен-3-ол	1443	–	4.2
Фурфурол	1450	3,7	–
5-метил-1-гексанол	1466	0,2	–
2-метил-1,4-гексадиен	1475	0,2	0.2
Циклосативен	1485	0,1	0.5
n-пентадекан	1500	–	0.5
Камфора монтерпен	1504	–	2.4
Бензальдегид	1506	1,2	0.7
3,5-октадиен-2-он	1516	0,3	0.1
α-gurjunene	1521	–	0.2
Линалол ацетат	1545	1,4	18.2
1-октанол	1549	2,2	0.4
Изокариофиллен	1574	0,2	0.4
β-кариофиллен	1579	9,7	23.7
Бензонитрил	1580	0,1	–
Фенилацетальдегид	1627	0,2	0.7
Ацетофенон	1634	22,9	11.5
α-химачален	1649	–	1.6
2-фуранметанол	1651	0,3	–
2-метилбутановая кислота	1654	2,4	0.5
α-кариофиллен	1665	1,0	2.6
(*E*)-3-карен-2-ол	1668	–	0.1
α-терпинеол	1687	0,5	3.8
Азулен	1712	0,3	–
β-химачален	1717	3,2	1.9
5-этил-(5H)-фуран-2-он	1734	0,1	–
δ-кадинен	1745	0,5	1.8
(*Z*)-каламенен	1829	0,1	0.3
Гексановая кислота	1834	0,8	0.1
Бензиловый спирт	1856	1,2	1.0
2-фенилэтанол	1891	0,5	0.4
транс-*β*-ионон	1923	0,4	0.2
2-метокси-4-метилфенол	1944	0,1	–
2-этилгексановая кислота	1951	0,7	–
Гермакра-4(15),5,10(14)-триен-1*β*-ол	1958	8,3	1.3
o-крезол	1996	1,4	
β-лонгипинен	2016	0,8	0.2
Изолонгифолол ацетат	2022	–	0.4
Октановая кислота	2045	0,5	–
4-фенил-3-бутен-2-ол	2064	0,4	–
Эвгенол	2153	11,8	2.0
Цедренол	2166	0,8	1.2
Не идентифицировано	2215	2,6	0.7
Дигидроактинидиолид	2307	0,3	0.4
Не идентифицировано	2329	1,0	0.8
Не идентифицировано	2343	1,7	1.5
8-цедрен-13-ол	2363	–	0.5
Оксиленные монотерпены		2.2	25,5
Сесквитерпеновые углеводороды		15.6	33,2
Оксиленные сесквитерпены		9.1	3,4
Альдегиды и кетоны		29,9	15,0
Спирты		11.4	11,8
Фенолы		13.3	2,0
Карбоновые кислоты и их эфиры		5.7	0,6
Другие		9.7	4,5
Идентифицированные соединения		55	49
Всего		96.9	96,0

В эфирном масле *S. comosa* охарактеризовано 49 компонентов, что составляет 96,0% от общего количества масла. В качестве основных компонентов были обнаружены β-кариофиллен (23,7%), ацетат линалола (18,2%), ацетофенон (11,5%), 1-октен-3-ол (4,2%), α-терпинеол (3,8%). β-Кариофиллен является основным компонентом эфирных масел *S. brevibracteata, S. luteo-caerulea, S. albida* и других видов [11–13]. 1-Октен-3-ол является основ-

ным компонентом эфирного масла S. *laeteviolacea* [14]. В эфирном масле *S. comosa* преобладают сесквитерпеновые углеводороды (33,2%), окисленные монотерпены (25,5%), альдегиды и кетоны (15,0%), спирты (11,8%). Содержание окисленных сесквитерпенов составляет 3,4%, тогда как монотерпеновые углеводороды не обнаружены. Всего в составе изученных растений обнаружено 68 летучих соединений.

Список литературы

1. Shang X., He X., He X., Li M., Zhang R., Fan P., Zhang Q., Jia Z. The genus *Scutellaria* an ethnopharmacological and phytochemical review. // J. Ethnopharmacol. 2010. Vol. 128. Pp. 279–313.
2. Karimov A.M., Botirov E.Kh. Structural Diversity and State of Knowledge of Flavonoids of the *Scutellaria* L. Genus. // Russian J. Bioorg. Chem. 2017. Vol. 43. Pp. 691–711.
3. Ходжиматов К.Х., Апрасиди Г.С., Ходжиматов А.К. Дикорастущие целебные растения Средней Азии. Ташкент, 1995. 112 с.
4. Чемесова И.И., Иинума М., Буданцев А.Л. Исследование флавоноидного состава *Scutellaria adenostegia* // Химия природных соединений. 1993. №1. С. 157–159.
5. Каримов А.М., Ботиров Э.Х. Флавоноиды надземной части и корней *Scutellaria adenostegia* // Химия природных соединений. 2015. №4. С. 656.
6. Каримов А.М., Ботиров Э.Х. 7-*O*-Глюкозиды норвогонина и изоскутеллареина из надземной части *Scutellaria adenostegia* // Химия природных соединений. 2016. №5. С. 773–774.
7. Каримов А.М., Остроушко Ю.В., Ботиров Э.Х. Флавонглюкозиды из надземной части *Scutellaria comosa* // Химия природных соединений. 2019. №3. С. 469–470.
8. Юлдашев М.П. Флавоноиды надземной части *Scutellaria comosa* // Химия природных соединений. 1999. №2. С. 239–240.
9. Юлдашев М.П., Батиров Э.Х., Маликов В.М. Флавоноиды корней *Scutellaria comosa* // Химия природных соединений. 1996. №4. С. 610–612.
10. Skaltsa H.D., Lazari D.M., Mavromati A.S., Tiligada E.A., Constantinidis T.A. Composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Scutellaria albida* ssp. *albida* from Greece // Planta Med. 2000. Vol. 66. Pp. 672–674.
11. Cicek M., Demirci B., Yilmaz G., Baser K.H.C. Essential oil composition of three species of *Scutellaria* from Turkey // Natur. Prod. Res. 2011. Vol. 25. Pp. 1720–1726.
12. Cicek M., Yilmaz G., Demirci B., Baser K.H.C. Essential Oil Compositions of Subspecies of *Scutellaria brevibracteata* Stapf from Turkey // Inter. J. Secondary Metabolite. 2014. Vol. 1. P. 12.
13. Mamadalieva N.Z., Sharopov F.S., Satyal P., Azimova S.S., Wink M. Composition of the essential oils of three Uzbek *Scutellaria* species (*Lamiaceae*) and their antioxidant activities // Natur. Prod. Res. 2017. Vol. 31. Pp. 1172–1176.
14. Miyazawa M., Nomura M., Marumoto S., Mori K. Characteristic odor components of essential oil from *Scutellaria laeteviolacea* // J. Oleo Sci. 2013. Vol. 62. Pp. 51–56.
15. Rosselli S., Bruno M., Simmonds M.S.J., Senatore F., Rigano D., Formisano C. Volatile constituents of *Scutellaria rubicunda* Hornem subsp. *linnaeana* (Caruel) Rech. (*Lamiaceae*) endemic in Sicily // Biochem. Syst. Ecol. 2007. Vol. 35. Pp. 797–800.

ЦИФРОВАЯ ЦВЕТОМЕТРИЯ В КОНТРОЛЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

О.Б. Рудаков, О.В. Черноусова, Л.В. Рудакова

Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 (Россия), e-mail: robi57@mail.ru

В аналитической химии для идентификации и количественного анализа веществ часто пользуются реакциями, сопровождающимися изменением цвета. Для контроля окраски аналита применяют визуальную оценку, фотоколориметрию и цифровую цветометрию (ЦЦМ). Для химического анализа ЦЦМ используется около 20 лет [1]. Она пригодна для фиксации окраски отраженного, поглощенного или испущенного образцом излучения, позволяет фиксировать флуоресценцию, фосфоресценцию, хеми- и электролюминесценцию. Сейчас ЦЦМ широко используется в фармацевтической и пищевой химии, экологии [2–5]. Если раньше для регистрации аналитического сигнала преимущество отдавалось цифровым камерам и сканерам, то теперь все чаще в качестве цветорегистрирующего устройства применяют смартфоны, обладающие мобильностью и возможностью сохранять и обрабатывать электронные изображения аналита.

В ЦЦМ аналитическим сигналом служат координаты цвета в различных системах, светлота, насыщенность, желтизна, цветовой тон и др. Обычно эти параметры извлекают из спектров поглощения или диффузного отражения, пользуясь компьютерными программами для обработки цветометрических данных: редакторами графики (Photopaint, Photoshop); компьютерными денситометрами (программы специализированных приборов); математическими пакетами (MatLab, MathCAD); «колорпикерами» – программами анализа изображений в смартфоне, на планшете (Color Picker, Color Grab, Pipette, RGB и др.).

По сравнению с другими аналитическими методами, ЦЦМ обладает рядом преимуществ. Например, ЦЦМ показывает большую непритязательность при подготовке образцов. Образцы могут быть неоднородными, непрозрачными, мутными в отличие от фотоколориметрического или спектрофотометрического анализа, поэтому возможно использование ЦЦМ для определения аналитов в широком круге объектов анализа [3]: вода, фармацевтические препараты, напитки (чай, вино, пиво и др.), листья растений, почва, продукты питания, биологические жидкости (сыворотка и плазма крови, слюна, моча). К другим преимуществам ЦЦМ можно отнести высокую скорость анализа, хорошую чувствительность, малое количество реактивов для анализа, увеличение количества информации в результате повышения числа фиксируемых аналитических сигналов, мобильность, возможность проведения идентификации и количественных определений на месте, автоматизация определений, невысокую стоимость приборного оформления. ЦЦМ может успешно применяться для изучения оптических свойств (цветности) экстрактивных веществ, выделенных из растительного сырья, или их дериватов, а также для определения их концентрации.

Определение антоцианов в экстрактах из соцветий каркаде. Антоцианы (АЦ) являются одними из самых распространенных в природе водорастворимых пигментов. Они выступают как антиоксиданты, противовоспалительные и противомутагенные агенты. Проведено изучение возможности определения общего содержания АЦ в водных и спиртовых экстрактах из соцветий каркаде [6]. Концентрацию АЦ в исходном растворе определяли по раствору сернокислого кобальта. При возрастании концентрации АЦ в водных растворах от 0 до 45 г/л значения параметров цветности R, G и B нелинейно уменьшаются. Среди диапазонов концентраций (1–10 г/л для компоненты G, 1–20 г/л для B и 5–30 г/л для R) можно выделить линейные отрезки для калибровки. Яркость компонент G и B почти линейно убывает с увеличением концентрации в диапазоне от 0 до 43 г/л). Для нахождения концентрации аналита в спиртовых растворах АЦ в диапазоне от 0,6 до 10,3 г/л можно применить параметр G. По компоненте R можно анализировать спиртовые растворы с содержанием АЦ до 45,5 г/л, максимальная относительная ошибка составляет 3%. Область цветометрических градуировочных моделей шире, чем фотоколориметрических. Так, рабочий диапазон концентраций для параметра G в водных растворах от 3 до 43,1 г/л (для фотоколориметрии от 0,97 до 5,93 г/л). ЦЦМ применима для контроля общего содержания натуральных АЦ в экстрактах, пищевых добавках, сокосодержащих напитках, винах, ликероводочных изделиях, молочнокислой и другой продукции.

Определение фенолов. В качестве цветообразующей реакции использовали реакцию азосочетания фенолов с хромогенным агентом, полученным диазотированием *пара*-нитроанилина, и реакцию с $FeCl_3$ [7]. Объекты исследований фенол, *орто-, мета-, пара*-крезолы, *орто-, мета-, пара*-дигидроксибензолы и *орто*-трет-бутилфенол. Обобщенные цветометрические данные представили в виде лепестковых диаграмм с 6 осями, которые соответствовали значениям цветовых координат в цветовой модели RGB. Лепестковые диаграммы отражают индивидуальный профиль, характерный для каждого фенола. Найдены градуировочные уравнения величин периметров и площадей лепестковых диаграмм от концентрации аналитов. Данный подход применим при определении природных антиоксидантов фенольного типа.

Определение аминокислот в водных растворах. Определяли концентрацию аминокислот (АК) по цветной реакции образования хелатных комплексов с Cu^{2+} в водных растворах [8]. Цветометрические функции рассчитывали также в системе RGB. В работе проведен анализ АК (глицина, β-аланина, изолейцина) и глицилглицина в интервале концентраций от 0,4 до 2,0 г/л. В качестве аппаратуры использовали цифровую фотокамеру и специальный бокс для стандартизации условий освещения. Найдено, что ЦЦМ позволяет анализировать АК в более широком интервале концентраций по сравнению с фотоколориметрией и дает сопоставимые с ней по точности результаты.

Анализ цветного числа растительных масел. Известно, что цветное число для рафинированных масел является нормированным параметром их качества, и оно обратно пропорционально степени их очистки. Интенсивность окраски или цветное число согласно ГОСТ может быть определено при сравнении цвета исследуемого масла с цветом стандартных растворов йода. Цветное число измеряли [9] с помощью планшетного сканера и цифровой фотокамеры. Для определения цветного числа растительных масел применяли зависимость синей компоненты B в системе RGB. Роль зеленой и красной компоненты (G и R) может увеличиваться при контроле растительных масел, содержащих, например, хлорофилл, или другие окрашенные примеси. ЦЦМ с использованием цифрового фотоаппарата и планшетного сканера дает относительное стандартное отклонение S_r не более 0,08, как и большинство физико-химических методов.

Определение дубильных веществ, выделенных из растительного сырья. В работе [10] предложено применять ЦЦМ для определения суммы дубильных веществ в водных извлечениях растительного сырья, при этом использовали сорбцию дубильных веществ пенополиуретаном, импрегнированным $FeCl_3$, получали окрашенные в черно-зеленый цвет продукты реакции. Селективность определения достигалась специфическим взаимодействием полифенолов с ионами Fe^{3+}. Выявлены подходящие условия: концентрация $FeCl_3$, импрегнированного в пенополиуретан; масса сорбента в аналитическом патроне; степень загрузки его реагентом; время контакта фаз. Разработаны цветовые шкалы для визуального определения суммы дубильных веществ в пересчете на галловую кислоту.

Таким образом, применение обработки цифровых изображений по параметрам цветности с использованием различных цветовых систем стало устойчивым трендом в аналитической химии растительного сырья, пищевой продукции. Среди направлений цифровой цветометрии можно выделить: сорбционную цветометрию, используемую для создания и анализа тест-шкал, реактивных бумаг; цветометрию, применяемую вместо органолептической оценки для анализа пищевых продуктов, фармацевтических препаратов, функциональных материалов; цветометрию, использующую цветные реакции, оптические свойства изучаемых систем для количественного анализа в качестве альтернативы другим физико-химическим методам. Общим среди этих направлений является использование систем цветности и применение устройств оцифровки аналитического сигнала.

Список литературы

1. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Цветометрия в инструментальном и визуальном тест-анализе. Lambert Academic Publishing, 2014. 220 с.
2. Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии // Методы и объекты химического анализа. 2014. Т. 9. №1. С. 4–11.
3. Апяри В.В., Горбунова М.В., Исаченко А.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Использование бытовых цветометрирующих устройств в количественном химическом анализе // Журн. анал. химии. 2017. Т. 72. №11. С. 963–977.
4. Моногарова О.В., Осколок К.В., Апяри В.В. Цветометрия в химическом анализе // Журн. анал. химии. 2018. Т. 73. №11. С. 857–867.
5. Черноусова О.В., Рудаков О.Б. Цифровые изображения в аналитической химии для количественного и качественного анализа // Химия, физика и механика материалов. 2019. №2(21). С. 55–125.
6. Ломова Т.С., Хрипушин В.В., Болотов В.М., Байдичева О.В., Рудаков О.Б. Цветометрическое количественное определение антоциановых пигментов в спиртовых и водных растворах // Пиво и напитки. 2008. №1. С. 42–44.
7. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Кудухова И.Г., Головинский П.А., Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н. Усовершенствование способа определения фенолов по цветным реакциям с применением цифровых технологий // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. №4. С. 368–377.
8. Байдичева О.В., Хрипушин В.В., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Цветометрическое количественное определение аминокислот и глицилглицина в водных растворах // Пищевая промышленность. 2011. №10. С. 26–28.
9. Хрипушин В.В., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Байдичева О.В. Цветометрические методики определения цветного числа растительных масел // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. №5. С. 9–13.
10. Калинкина С.П., Казакова А.А., Суханов П.Т., Ильин А.Н. Визуальные и цветометрические экспресс-способы суммарного определения дубильных веществ в растительном сырье // Вестник ВГУИТ. №2(68). 2016. С. 223–229.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРОДУКТЫ ИЗ *ALLIUM VICTORIALIS* L.

В.М. Ушанова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: ushanova_vm@mail.ru

Введение. Одним из распространённых в Сибири и широко употребляемым в пищевых целях ранним растением является *Allium victorialis* L. (черемша, колба, лук победный). Она относится к семейству лилейных, многолетнее луковичное растение. Черемша растет в изобилии в кедровых и пихтовых лесах, на высокогорных лугах, болотистых местах и полянах. Цветёт во второй половине июня – начале июля, плодоношение в августе-сентябре. Заготовку черемши начинают с середины мая (начало бутонизации) и заканчивают к началу полного цветения [1, 2].

Allium victorialis L. содержит аскорбиновую кислоту (витамин С), фитонциды, слизи, воска, микроэлементы (железо, марганец, цинк и другие), сахара и другие вещества [1, 3, 4]. Она обладает сильным чесночным запахом, который обусловлен наличием в тканях растений чесночного эфирного масла. Содержащиеся в ней в большом количестве биологически активные вещества (БАВ) способствуют укреплению человеческого организма при систематическом употреблении в пищу. Черемшу используют в народной медицине для лечения ревматизма, простуды, атеросклероза и других заболеваний, а также в свежем, сушёном, солёном, квашеном и маринованном виде, в качестве ингредиента в майонез, при изготовлении хлебобулочных и мучных кондитерских изделий [5, 6]. Полученный из луковиц черемши препарат урозалл используется как антисептическое средство [4].

Наиболее распространённый и доступный способ извлечения БАВ из растительного сырья – это экстракция различными растворителями: водой, углеводородами, спиртами, эфирами. В зависимости от применяемых растворителей и условий экстракции, количество и состав извлекаемых веществ будут различными [7–9]. Одним из эффективных методов является обработка сырья в среде инертного газа, например, диоксида углерода. Уникальные физические свойства диоксида углерода, его способность находиться в различных агрегатных состояниях (газ, жидкость, твёрдое вещество), позволяют использовать его для интенсификации различных технологических процессов. Экстракция сжиженным диоксидом углерода даёт возможность перевести в экстракт из растительного сырья весь комплекс БАВ в нативном виде и полностью извлекает эфирные масла [9, 10].

Объекты и методы исследований. Объектом исследований служила вегетативная часть *Allium victorialis* L., собранная с мая по июнь в районе станции Чернореченская Красноярского края. Исследовалось как исходное сырьё и твердые остатки после удаления сока, так и полученные углекислотные экстракты (CO_2-экстракты). В качестве сырья использовали предварительно измельченную или целую вегетативную часть черемши. Экстракцию сжиженным диоксидом углерода (CO_2-экстракция) осуществляли при давлении 6,0 МПа, температуре 20–22 °С в течение 4 ч [8]. Исчерпывающую экстракцию другими экстрагентами проводили в аппаратах Сокслета. Обработка полученных экспериментальных данных проводилась методами математической статистики [11–14].

Обсуждение результатов и экспериментальная часть. Исчерпывающую экстракцию измельченной черемши проводили различными по полярности экстрагентами. Выход экстрактивных веществ, % (на а.с.с.) составляет: хлороформом 4,04±0,08; диэтиловым эфиром 4,7±0,9; гексаном 3,4±0,4; 94% этанолом 52,6±0,2; водой 35,4±2,6.

Исходную черемшу измельчали и использовали для получения сока. В соке определяли физико-химические характеристики и химический состав. Сок желто-зеленого цвета с характерным запахом чеснока, содержащий витамин С (370±10 мг/%), хлорофиллы (78,7±0,7 мг/%), антоцианы (0,17±0,03%); выход экстрактивных веществ (17,4±0,2%).

Свежую черемшу (целую) и твердый остаток после удаления сока экстрагировали сжиженным диоксидом углерода. При этом получали биологически активные продукты – углекислотные экстракты (CO_2-экстракты).

Углекислотные экстракты представляют собой маслянистую жидкость желто-зеленого цвета с характерным запахом черемши. Выход экстрактивных веществ в CO_2-экстрактах составляет 3,5±0,2% (от а.с.с.) из исходного целого сырья и 2,9±0,1% (от а.с.с.) из измельченного (после удаления из него сока). Он содержит: хлорофиллы (79±2 и 61±2 мг%), каротин (2,4±0,2 и 3,2±0,1 мг%), эфирные масла и другие компоненты. Содержание омыляемых веществ показало, что их в 1,36 раза больше в CO_2-экстракте из измельченной черемши после удаления сока, чем в CO_2-экстракте из исходной неизмельченной черемши. Содержание неомыляемых веществ преобладает в CO_2-экстракте из исходной неизмельченной черемши в 3 раза.

Результаты исследований исходной черемши и твёрдых остатков после удаления сока и экстракции сжиженным диоксидом углерода показали, что содержание витамина С в твёрдых остатках после удаления сока и после экстракции сжиженным диоксидом углерода уменьшается, по сравнению с исходным сырьем, в 2,4 и 2,6 раза соответственно. Перевариваемость исходного сырья составляла 56±3%, а в послеэкстракционных остатках она уменьшилась в 1,3 раза. Содержание алкалоидов в исходной черемше достигает 3,8%, белка – до 6,0%, а эфирного масла – до 14,0%.

В работе [15] сок, полученный из лука победного, использовали для изучения его влияния на свёртываемость крови. Было установлено, что время свёртывания крови при введении животным сока лука победного (207±6) достоверно увеличивается относительно контроля (177±7).

Наиболее широкое применение CO_2-экстракты нашли в пищевой и парфюмерно-косметической промышленности, так как содержат извлекаемые БАВ в нативном виде. В основном CO_2-экстракты применяются при производстве кремов, так как они хорошо растворяются в жирах, составляющих основу многих кремов. Приготовленные с углекислотными экстрактами кремы более устойчивы к окислению. CO_2-экстракты вводят в состав крема на стадии охлаждения. Косметическое средство [16], созданное на основе углекислотных экстрактов из растительного сырья и продуктов пчеловодства с повышенным содержанием БАВ, обладает противовоспалительным и ранозаживляющим действием. Дополнительно в косметическое средство можно вводить сок черемши или CO_2-экстракт из черемши. Образцы косметических средств с CO_2-экстрактами стабильны, так как введение экстрактов даже в малых количествах, обладающих бактерицидными, антимикробными и антиокислительными свойствами, предотвращает их окисление и порчу. Качество косметического средства и его действие достигается за счет присутствия в нем БАВ: эфирных масел, токоферолов, каротиноидов, жирных кислот и других веществ. Сок черемши содержит витамин С, пигменты (хлорофиллы и каротиноиды), а также фитонциды, что обуславливает его антимикробную активность. Использование температуры 18–22 °С позволяет сохранить в полученном косметическом средстве все БАВ, содержащиеся в отдельных ингредиентах, в неизменном виде.

Вывод. Используя сжиженный диоксид углерода, можно получать биологически активные продукты из *Allium victorialis L.* В связи с тем, что черемша является сезонным продуктом, ее CO_2-экстракты можно рассматривать как одну из форм для возможного длительного хранения и использования.

Список литературы

1. Казаринова Н.В., Ломоносова М.Н., Триль В.М. и др. Лекарственные растения Сибири для лечения сердечно-сосудистых заболеваний. Новосибирск, 1991. 240 с.
2. Киселева А.В., Волхонская Т.А., Киселев В.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений Южной Сибири. Новосибирск, 1991. 136 с.
3. Чиков П.С. Лекарственные растения: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М., 1989. 431 с.
4. Минаева В.Г. Лекарственные растения Сибири. 5-е изд. перераб. и доп. Новосибирск, 1991. 431 с.
5. Величко Н.А., Смольникова Я.В. Черемша как ингредиент майонеза // Проблемы современной аграрной науки. Сб. трудов международной заочной научной конф. КрасГАУ. Красноярск, 2015. С. 177–180.

6. Исраилова Х. Черемша – перспективное нетрадиционное сырье для хлебобулочных и мучных изделий // Хлебопродукты. 2011. №6. С. 56–57.
7. Патент №2238663 (РФ). Способ получения биологически активного продукта / В.М. Ушанова, О.И. Лебедева, Л.П. Рубчевская, С.М. Репях. 2000.
8. Патент №2152793 (РФ). Способ получения биологически активного продукта из *Allium victorialis* / В.М. Ушанова, С.А. Ермакова, С.М. Репях. 2004.
9. Ушанова В.М. Комплексная переработка древесной зелени и коры пихты сибирской с получением продуктов, обладающих биологической активностью: дис. … докт. тех. наук. Красноярск, 2012. 580 с.
10. Ушанова В.М., Репях С.М. Углекислотные экстракты как источники биологически активных веществ: монография. Красноярск, 2007. 159 с.
11. Ушанов С.В. Применение многомерных статистических методов при принятии решений. Красноярск, 2003. 239 с.
12. Ushanov S.V., Ogurtsov D.A. Estimation of the Frocini criteria and omega square criteria statistics by the statistical tests method for a mixture of normal distributions // Сибирский журнал науки и технологий. 2019. Т. 20. №1. С. 28–34. DOI: 10.31772/2587-6066-2019-20-1-28-34.
13. Огурцов Д.А., Ушанов С.В. Оценка статистики критерия нормальности распределения Фроцини методом статистических испытаний // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2017. Т. 2. №3. С. 290–292.
14. Огурцов Д.А., Ушанов С.В. Оценка статистики критерия нормальности распределения омега-квадрат методом статистических испытаний // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2017. Т. 2. №3. С. 293–295.
15. Манукян К.А., Айрапетова А.Ю., Шаталова Т.А., Лысенко Т.А. Получение, анализ соков листьев лука победного и лука медвежьего, изучение их влияния на свёртываемость крови // Здоровье и образование в XXI веке. 2017. Т. 19. №8. С. 200–202.
16. Патент №2252017 (РФ). Косметическое средство и способ его получения / В.М. Ушанова, О.И. Лебедева, В.Е. Мулява. 2005.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА *ARACHIS HYPOGAEA* L.

Н.К. Усманова[1], А.М. Каримов[2], Х.М. Бобакулов[2], Э.Х. Ботиров[3]

[1] Наманганский государственный университет, ул. Уйчи, 316, Наманган, 716001 (Узбекистан)

[2] Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 77, Ташкент, 100170 (Узбекистан)

[3] Сургутский государственный университет, ул. Ленина, 1, Сургут, 628412 (Россия), e-mail: botirov-nepi@mail.ru

Arachis hypogaea L. – земляной орех (семейство *Fabaceae*) – однолетнее травянистое растение высотой 25–40 см. Данное растение в диком виде не встречается, но широко культивируется в тропических и субтропических странах, в Средей Азии, Закавказье [1, 2]. Арахис является одной из главных специальных масличных культур мира. По содержанию белка арахис уступает только сое. Ботва содержит до 12% белка и по питательности не уступает люцерне и клеверу [3, 4]. Хорошо известны лечебные свойства этого растения. Земляной орех является мощным антиоксидантом, помогает в борьбе со злокачественными образованиями. Надземную часть растения и семена во Вьетнаме используется для лечения различных заболеваний, таких как кашель, артрит, запоры т. д. [5]. В Индии семена арахиса используются для лечения заболеваний органов дыхания и в качестве источника олигомерных процианидинов, обладающих антиатеросклеротическими свойствами, а также для профилактики эндометриоза и рака.

Арахис являются богатым источником биологически активных соединений, имеющих важное значение в пищевой, фармацевтической, масложировой, косметической промышленности. Из различных органов растения выделены липиды, белки (арахин и конарахин), аминокислоты, таннины, тритерпеновые сапонины, катехины, проантоцианидины, флавоны, флавонолы, изофлавоны, фенолкарбоновые кислоты, стильбены (ресвератрол), гликозиды, фитостерины, алкалоиды (бетаин, холин, арахин, производные индола, спермидина) кумарин (эскулетин), хиноны, стероиды, витамины, каротиноиды (β-каротин), терпеноиды (гераниол), фосфолипиды (лейцитин) и др. [2, 3, 6–11]. Содержание ресвератрола в корнях, стеблях и листьях арахиса является достаточно высоким и составляет 270,5, 83,0 и 2,9 мг/г сырья и, вероятно, этим и обусловлена высокая антиоксидантная активность экстракта корней арахиса [5].

Цель настоящей работы – исследование химического состава эфирного масла из надземной части *Arachis hypogaea* L., собранной на территории Наманганской области Республики Узбекистан в период плодоношения.

Выделение эфирного масла из измельченной воздушно-сухой наземной части осуществляли методом гидродистилляции при атмосферном давлении, дистиллят отбирали в течение 3 ч. Эфирное масло из дистиллята выделили жидкость-жидкостной экстракцией хлороформом. Растворитель отгоняли, эфирное масло сушили безводным сульфатом натрия. Качественный и количественный состав эфирного масла определяли на хромато-масс-

спектрометре Agilent 5975C inert MSD/7890A GC. Разделение компонентов смеси проводили на кварцевой капиллярной колонке Agilent HP-INNOWax (30 м × 250 мкм × 0,25 мкм) в температурном режиме: 50 °С (1 мин) – 4 °С/мин до 200 °С (6 мин) – 15 °С/мин до 250 °С (15 мин).

Объем вносимой пробы составлял 1,0 мкл, скорость потока подвижной фазы (H_2) – 1,1 мл/мин. EI-MS спектры были получены в диапазоне *m/z* 10–550 а.е.м. Компоненты идентифицировали на основании сравнения характеристик масс-спектров с данными электронных библиотек (W9N11.L), и сравнения индексов удерживания (*ИУ*) соединений, определенного по отношению к времени удерживания смеси *н*-алканов (C_9–C_{24}). Состав эфирного масла приведен в таблице. Всего в эфирном масле *Arachis hypogaea* охарактеризовано 48 соединений, что составляет 99,9% от общего количества масла. В составе эфирного масла преобладают окисленные монотерпены (47,8%), альдегиды и кетоны (25,4%) и спирты (19,2%). Доминирующими компонентами эфирного масла являются линалил ацетат (32,6%), 2-метил-1-бутанол (12,6%), (E)-2-гексеналь (10,5%), α-терпинеол (7,0%), грандлур II (5,3%) и фенилацетальдегид (5,1%).

Компонентный состав эфирного масла *Arachis hypogaea*

Соединение	ИУ	%	Соединение	ИУ	%
(*E*)-3-петен-2-он	1106	1,4	2-метилаллил ацетат	1458	0,9
(*E*)-2-пентеналь	1109	1,6	(*E,E*)-2,4-гептадиеналь	1451	0,4
3-гексеналь	1120	0,5	Бензальдегид	1506	0,7
1-бутанол	1131	0,3	Линалил ацетат	1545	32,6
1-пентен-3-ол	1149	0,7	(*E*)-6-метил-3,5-гептадиенон	1561	0,4
3-петен-2-ол	1170	1,1	В-циклоцитраль	1595	0,4
Пиридин	1172	0,4	1,2,4,6-триметил-3-цикло-гексен-1-карбоксальдегид	1601	0,4
2-гептанон	1174	0,4	Фенилацетальдегид	1627	5,1
Гептаналь	1184	0,2	α-терпинеол	1687	7,0
3-метилкротональдегид	1202	0,3	5-этил-2(5H)-фуранон	1735	0,3
2-метил-1-бутанол	1205	12,6	Миртенол	1778	0,7
(*E*)-2-гексеналь	1210	10,5	*цис*-изогераниол	1810	1,6
2-петилфуран	1222	0,7	β-дамасценон	1815	0,2
3,7-диметил-1,3,6-октатриен	1227	0,4	Грандлур II	1847	5,3
1-пентанол	1241	0,2	(*E*)-геранилацетон	1851	1,1
цис-оцимен	1246	0,3	Бензиловый спирт	1856	0,9
α-терпинолен	1276	0,4	Фенилэтанол	1891	0,3
цис-2-(2-пентенил)фуран	1280	0,6	(*E*)-β-ионон	1923	0,5
3-метил-3-бутен-2-ол	1285	0,9	Неридиол	2020	0,9
(*E*)-2-пентенол	1304	0,4	Гексагидрофарнезилацетон	2130	0,9
(*Z*)-2-гептеналь	1313	0,2	3-метоксиацетофенон	2148	0,6
6-метил-5-гептен-2-он	1329	0,6	Оксиленные монотерпены		47,8
(*Z*)-3-гексенол	1360	0,2	Альдегиды и кетоны		25,4
Нонаналь	1383	0,5	Спирты		19,2
цис-линалоол оксид	1425	0,2	Другие		7,5
Фурфураль	1448	0,9	Идентифицированные соединения		48
1-октен-3-ол	1450	1,6	Всего		99,3

Примечание: ИУ – индекс удерживания, % – содержание в процентах.

Следует отметить довольно высокое содержание (32,6%) в составе эфирного масла ациклического монотерпена линалил ацетата – компонента парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических изделий. Фенилацетальдегид является цветочным аттрактором для многих видов чешуекрылых, например, капустной пестрянки [12]. Грандлур II [(Z)-2-(3,3-диметил)-циклогексилиденэтанол] обнаружен в составе агрегационного феромона земляничного долгоносика Anthonomus rubi – основного вредитель клубники [13].

Список литературы

1. Гончарова Т.А. Энциклопедия лекарственных растений. Лечение травами. М: Изд. Дом МСП, 2004. Т. 1 С. 118–119.
2. Al-Snafi A.E. Chemical Constituents and Pharmacological Activities of Arachis hypogaea – A Review. // Int. J. Pharm. Res. Scholars (IJPRS). 2014. Vol. 3(1). Pp. 615–623.
3. Geetha K., Ramarao N., Kiran R.S., Srilatha K., Mamatha P., Umamaheswar Rao V. An overview on Arachis hypogaea plant // Int. J. Pharm. Sci. Res. 2013. Vol. 4(12). Pp. 4508–4518.
4. Marka R., Talari S., Penchala S., Rudroju Sh., Swamy Nanna R. Preliminary Phytochemical Analysis of Leaf, Stem, Root and Seed Extracts of Arachis hypogaea L. // Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res. 2013. Vol. 20 (1). Pp. 134–139.
5. Kim T.P.N., Thi N.V., Van P.T., Diem P.Q.N., Thuy D.N.T., That Q.T., Phi P.N.K. Phytochemical Constituents and Determination of Resveratrol from the Roots of Arachis hypogaea L. // American J. Plant Sci. 2013. Vol. 4. Pp. 2351–2358.
6. Lopes R.M., Agostini-Costa T.D.S., Gimenes M.A., Silveira D. Chemical composition and biological activities of Arachis species // J Agric Food Chem. 2011. Vol. 59(9). Pp. 4321–4330.
7. Lou H., Yuan H., Yamazaki Y., Sasaki T., Oka S. Alkaloids and flavonoids from peanut skins // Planta Med. 2001. Vol. 67(4). Pp. 345–349.
8. Tatsuno T., Jinno M., Arima Y., Kawabata T., Hasegawa T., Yahagi N., Ohta T. Anti-inflammatory and anti-melanogenic proanthocyanidin oligomers from peanut skin // Biological Pharm. bulletin. 2011. Vol. 35(6). Pp. 909–916.

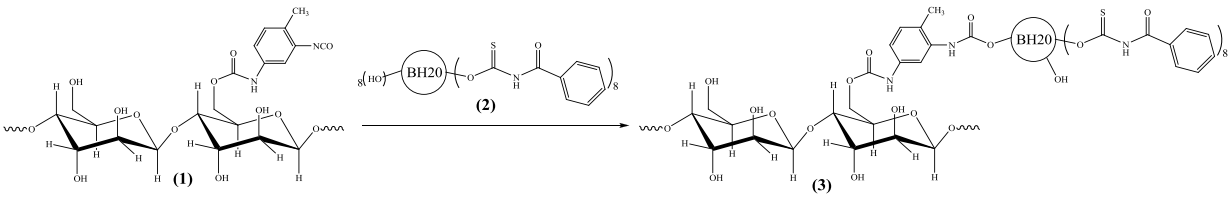
9. Sobolev V.S., Sy A.A., Gloer J.B. Spermidine and flavonoid conjugates from peanut (Arachis hypogaea) flowers // J. Agric. Food Chem. 2008. Vol. 56(9). Pp. 2960–2969.
10. Sobolev V.S., Khan S.I., Tabanca N., Wedge D.E., Manley S.P., Cutler S.J., Coy M.R. et al Biological Activity of Peanut (Arachis hypogaea) Phytoalexins and Selected Natural and Synthetic Stilbenoids // J. Agric. Food Chem. 2011. Vol. 59(5). Pp. 1673–1682.
11. Lou H., Yuan H., Ma B., Ren D., Ji M., Oka S. Polyphenols from peanut skins and their free radical-scavenging effects // Phytochemistry. 2004. Vol. 65. Pp. 2391–2399.
12. Clarke S. Essential Chemistry for Aromatherapy. Elsevier Health Sciences, 2009. 320 p.
13. Innocenzi P.J., Hall D.R., Cross J.V. Components of Male Aggregation Pheromone of Straw- berry Blossom Weevil, Anthonomus rubi Herbst. (Coleoptera: Curculionidae) // Journal of Chem. Ecol. 2001. Vol. 27 (6). Pp. 1203–1218.

НОВЫЙ ГИБРИДНЫЙ АДСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫМ ПОЛИЭФИРОПОЛИБЕНЗОИЛТИОКАРБАМАТОМ

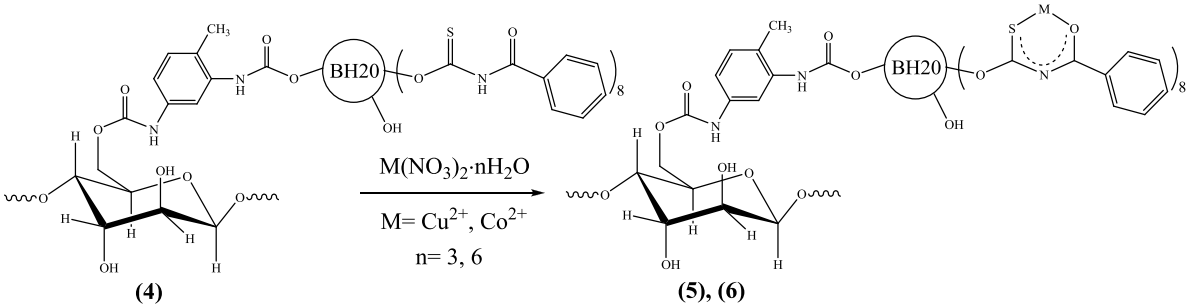
<u>А.-М.П. Эрнандес</u>, А.Ф. Максимов, А.А. Жукова, Д.А. Кудряшова, К.С. Момзякова, М.П. Кутырева, А.Р. Гатаулина, Г.А. Кутырев

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия), e-mail: anahernandezp2013@gmail.com

Осуществлен синтез нового гибридного полидентатного лиганда на основе порошковой льняной целлюлозы, химически модифицированной макромолекулами гиперразветвленного полиэфирополибензоилтиокарбамата **2**. В качестве связующего использовали 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ). На первой стадии проведено присоединение ТДИ к льняной целлюлозе (соединение **1**). Методом потенциометрического титрования установлено, что содержание ТДИ в аддукте **1** оно составляет 27%. Далее модифицированную целлюлозу обработали раствором гиперразветвленного полиэфирополибензоилтиокарбамата **2**, содержащего 8 бензоилтиокарбаматных и 8 гидроксильных групп. Непрореагировавшие изоцианатные фрагменты в продукте **3** нейтрализованы изобутиловым спиртом.



Получены комплексы гибридного адсорбента 4 с ионами Cu(II) и Co(II).



Методами ДСК и ТГА опредена термическая устойчивость лиганда **4** и его комплексов **5**, **6**. Установлено, что распад металлокомплексов с ионами Cu(II) и Co(II) легко происходит в кислой среде при pH 3–4. При этом регенерируется исходный полидентатный лиганд, что позволяет многократно использовать его в процессах экстракции.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ НА ГРУППОВОЙ СОСТАВ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ

Е.В. Исаева, Н.Ю. Юферова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: isaevaelena08@mail.ru

Листья тополя бальзамического представляют интерес для химической и биохимической переработки и могут служить источником углеводов, терпеноидов, флавоноидов, микроэлементов, белковых и других веществ [1]. Основными веществами в листьях являются экстрактивные (до 50%). Для промышленной оценки сырья необходимо знание группового состава экстрактов. На сегодняшний день спиртовые экстракты листьев практически не изучены.

Ранее [2, 3] были установлены факторы, влияющие на выход экстрактивных веществ из вегетативной части тополя, где была показана зависимость выхода спирторастворимых веществ от температуры, продолжительности и концентрации экстрагента. Наибольший выход спирторастворимых веществ из почек тополя достигался при концентрации экстрагента 96%, температуре процесса 70 °С, продолжительности экстракции 6 ч. При более низкой температуре выход экстрактивных веществ снижался в 3 раза. Исходя из вышеизложенного, для получения экстрактов из листьев тополя концентрация экстрагента была застабилизирована. Экстракцию осуществляли с гидромодулем 1 : 40 при атмосферном давлении. С учетом температуры кипения экстрагента была выбрана максимальная температура экстракции 70 °С, шаг варьирования 15 °С. Продолжительность экстракции изменяли в интервале от двух до шести часов с шагом варьирования 2 ч.

Результаты выделения экстрактивных веществ из листьев тополя представлены на рисунке.

Результаты исследования показывают, что наибольший выход экстрактивных веществ (30,7%) из листьев тополя бальзамического, также как из почек, достигается при следующих условиях: температура процесса 70 °С, продолжительность экстракции 6 ч. При более низкой температуре, выход экстрактивных веществ почти в 3 раза ниже не зависимо от продолжительности процесса.

Для исследования группового состава вещества спиртового экстракта фракционировали с использованием растворителей с возрастающей полярностью (табл. 1).

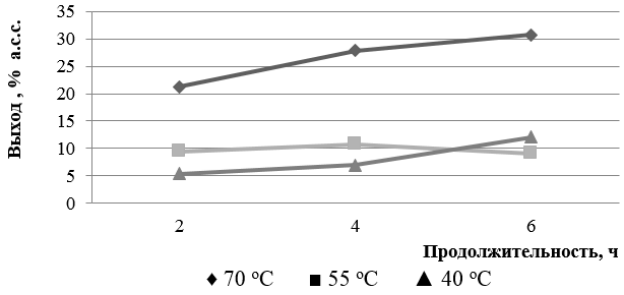
Наибольшее количество веществ, растворимых в петролейном эфире, из листьев тополя извлекается при температуре 70 °С и продолжительности процесса 6 ч. При снижении температуры наблюдается уменьшение выхода этой группы веществ примерно в 2 раза. Наибольший выход веществ, растворимых в диэтиловом эфире, извлекатся также при той же температуре за 4 ч экстракции. При снижении температуры количество веществ резко снижается. Группа веществ, растворимых в этилацетате, извлекается из листьев тополя уже за первые два часа экстракции при температуре 70 °С. Бутанолом наибольшее количество веществ извлекается за 6 ч экстракции. При снижении температуры выход этих групп веществ также уменьшается, что не противоречит литературным данным [2].

Таким образом, основной группой спиртового экстракта листьев тополя являются эфирорастворимые вещества, на долю которых приходится от 33 до 78% экстракта.

Для описания процесса экстракции листьев тополя на основе опытных данных были построены регрессионные модели (табл. 2).

Проверка адекватности моделей проведена с использованием критерия Стьюдента. Критическое значение критерия Стьюдента составило 2,45 для уровня значимости α=0,05 и степеней свободы ν=*n*-*m*-1=9-2-1=6.

Как видно из таблицы 2, по всем группам веществ фактор продолжительности экстракции (x_1) не является статистически значимым, то есть не оказывает влияния на количество соответствующего вещества, т.к. все $t_{расч.}$ для данного фактора меньше $t_{крит.}$=2,45.



Выход экстрактивных веществ из листьев тополя

Таблица 1. Групповой состав спиртового экстракта листьев тополя, %

Компонент	70 °С			55 °С			40 °С		
	2 ч	4 ч	6 ч	2 ч	4 ч	6 ч	2 ч	4 ч	6 ч
Вещества, растворимые в петролейном эфире	4,1 19,3	4,0 14,3	5,4 17,7	2,9 31,0	3,6 32,9	2,3 24,7	1,3 25,0	1,2 18,1	2,8 22,9
Вещества, растворимые в диэтиловом эфире	10,0 47,2	17,6 63,2	15,7 51,0	2,9 30,7	3,6 33,6	2,9 31,9	1,3 25,0	1,1 15,2	5,6 46,0
Вещества, растворимые в этилацетате	5,8 27,2	3,6 13,0	3,0 9,7	1,1 12,0	3,4 32,0	1,9 20,4	1,4 25,6	2,1 30,0	1,5 12,7
Вещества, растворимые в бутаноле	1,2 5,8	2,6 9,4	6,1 19,9	2,3 23,7	0,2 1,4	2,1 22,5	1,2 22,9	2,5 36,7	1,3 11,2

Примечание – в числителе выход веществ от сухого сырья; в знаменателе – от суммы экстрактивных веществ

Таблица 2. Линейные модели зависимости выхода экстрактивных веществ из листьев тополя от продолжительности и температуры

Зависимая переменная (y)	Уравнение	t-Статистики	
		продолжительность (x_1)	температура (x_2)
Количество суммарных экстрактивных веществ, %	$y = -24,38+1,32x_1+0,62x_2$	1,31	4,58
Количество веществ, растворимых в петролейном эфире, %	$y = -2,61+0,17x_1+0,09x_2$	1,22	4,46
Количество веществ, растворимых в диэтиловом эфире, %	$y = -18,19+0,83x_1+0,39x_2$	1,07	3,81
Количество веществ, растворимых в этилацетате, %	$y = -1,25-0,16x_1+0,08x_2$	-0,68	2,64
Количество веществ, растворимых в бутаноле, %	$y = -2,4+0,4x_1+0,05x_2$	1,26	1,27

Таким образом, в ходе исследования построена значимая и адекватная линейная модель множественной линейной регрессии, анализирующая зависимость выхода экстрактивных веществ от продолжительности и температуры.

Список литературы

1. Исаева Е.В., Рязанова Т.В., Гаврилова Л.В. Групповой химический состав листьев тополя // Sciences of Europe (Praha, Czech Republic). 2016. №8-1 (8). С. 116–121.
2. Исаева Е.В., Ложкина Г.А., Рязанова Т.В. Влияние различных факторов на процесс экстракции почек тополя бальзамического // Химия растительного сырья. 2007. №2. С. 51–54.
3. Вантеева Е.В. Экстракция листьев тополя водно-спиртовыми растворами // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: сб. ст. всерос. науч.- практ. конф. Красноярск, 2016. С. 58–60.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ В КОНТРОЛЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КАЧЕСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ ДСК

И.А. Саранов[1], О.Б. Рудаков[2], А.В. Ветров[1]

[1] Воронежский государственный университет инженерных технологий, проспект Революции, 19, Воронеж, 394036 (Россия)

[2] Воронежский государственный технический университет», ул. 20-летия Октября, 19, Воронеж, 394006 (Россия), e-mail: robi57@mail.ru

Основными объектами исследования являются растительные масла (РМ) такие как подсолнечное, льняное, оливковое, рапсовое и другие. РМ – продукты, извлекаемые из растительного сырья и состоящие из триглицеридов жирных кислот и сопутствующих им веществ (фосфолипиды, свободные жирные кислоты, воски, стеролы, вещества, придающие окраску и др.). Липидный и жирно-кислотный состав РМ может варьировать в определенных пределах в зависимости от местности произрастания, сезона, климата, сорта растения и т.д. Применяемые в настоящий момент хроматографические методы – ГЖХ и ВЭЖХ, позволяют уверенно обнаруживать наличие фальсификации жировой фазы растительных масел, как правило, на уровне примерно 20%. В тоже время, термические методы анализа не менее чувствительны к составу триглицеридов (ТГ), чем ВЭЖХ. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), например, смесей молочного жира и пальмового масла, позволяет обнаружить до 5% добавки последнего в молочный жир. Аналогичные результаты были получены при анализе методом ДСК смесей оливкового масла с другими более дешевыми растительными маслами. Предел обнаружения фальсифицирующей добавки составлял 2–10%. Таким образом, как показали некоторые исследования [1–4], метод ДСК может использоваться как единственный метод идентификации и контроля качества растительных масел. По характерному профилю термограмм ДСК можно не только проверить аутентичность образца масла, но и даже

сорт масличного растения, из которого оно выделено [3]. Актуальной задачей является создание атласа термограмм РМ, полученных в стандартизованных условиях.

В качестве идентификационных параметров и количественных аналитических сигналов могут служить геометрические параметры кривых ДСК – экстремумы температур плавления и кристаллизации, площади эндо- и экзотермических пиков, их соотношения и интегральные показатели, в которых тем или иным хемометрическим приемом обобщена сумма анализируемых параметров жировой фазы РМ [5].

Для проведения термического анализа использовали прибор синхронного термического анализа STA 449 F3, Jupiter®, фирмы NETZSCH. Для анализа брали навески образцов растительных масел в количестве 15–22 мг. Пробу помещали в алюминиевый оксидированный тигель, накрывали крышкой. Тигель для образца сравнения оставляли пустым. Измерения теплофизических свойств проводили в диапазоне температур от -80 до +20 °С, скорость нагрева 3 и 5 °С/мин. Предварительное охлаждение системы проводили жидким азотом. Измерения выполняли в атмосфере гелия (расход продувочного газа – 10 мл/мин, расход защитного газа – 10 мл/мин. Точность измерения температуры составляла ±0.3 °С. В первую очередь возможности количественных измерений методом ДСК проверялись по данным кривых плавления, так как термические эффекты, наблюдаемые при кристаллизации не менее информативны, однако из-за ряда технических артефактов и особенностей процессов кристаллизации, они менее воспроизводимы, чем кривые плавления. На рисунках 1–11 приведены примеры кривых ДСК плавления масла расторопши, рапса, рыжика, амаранта, льна, подсолнечника, тыквы и кукурузы.

Термограммы плавления масел расторопши, полученные из разных источников, демонстрируют при плавлении сходные характерные пики, наблюдаемые в близком температурном диапазоне. Некоторые различия по амплитуде сигнала ДСК может быть обусловлены генотипическими и фенотипическими особенностями образцов масел (сорт, условия созревания, время сбора урожая и т.п.). Термограммы ДСК имеют два S-образных перегиба в диапазоне температур -85 ÷ -65 °С и -40 ÷ -30 °С, основной пик, имеющий ассиметричную форму расположен в диапазоне от -30 до -10 °С, окончание плавления происходит в диапазоне от -10 до 5 °С по траектории сходной с окончанием плавления молочного жира. Плавление масел рапса происходит в диапазоне температур от -40 до 5 °С, при этом различие в формах пиков обусловлено разностью скоростей плавления в 2 °С. При более высокой скорости плавления минорные пики сливаются с основными. Однако, различия могут быть связаны и с различиями генотипа и фенотипа растительного сырья. Вместе с тем, очевидно, что мы имеем дело с одинаковым видовым происхождением. Термограммы плавления рыжикового масла имеют два максимума в диапазонах температур -60 ÷ -47 °С и -20 ÷ 0 °С и один минимум в диапазоне от -47 ÷ -20 °С. Данные минимумы расположены в отрицательной области шкалы ДСК и могут свидетельствовать о каком-либо экзотермическом эффекте при плавлении.

Для повышения информативности термограмм, полученных методом ДСК, по нашему мнению, полезным может быть программное разделение суперпозиции пиков тепловых эффектов, накладывающихся друг на друга, например, в программе NETZSCH Peak Separation. Как видно из рисунка 12, дифференциальную кривую плавления рапсового масла можно программно разделить на 4 пика, площади и максимумы которых будут определяться 4 фракциями триглицеридов, отличающихся температурами плавления. Очевидно, что легкоплавкие фракции содержат ненасыщенные и более короткоцепочные остатки жирных кислот, триглицериды с фрагментами насыщенных жирных кислот и максимальными молекулярными массами будут плавиться последними. Как видим, программное разделение пиков позволяет кратно увеличить количество аналитических сигналов, а значит, повысить надежность идентификации жировой фазы.

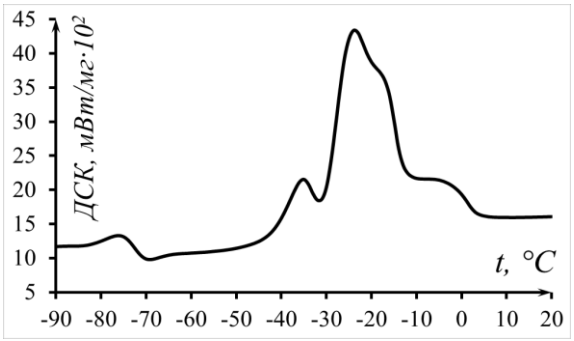


Рис. 1. Термограмма плавления масла расторопши. Холодный отжим в ВГУИТ из семян урожая 2019 г. 05.02.2020, скорость плавления 5 °С/мин

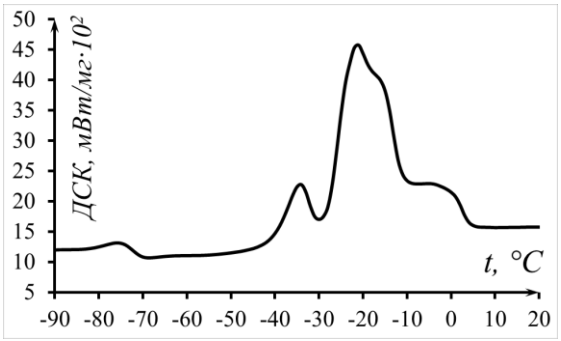


Рис. 2. Термограмма плавления масла расторопши (ООО «Русская Олива»), скорость плавления 5 °С/мин,

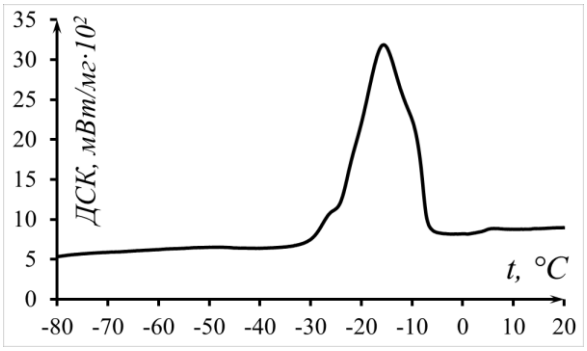


Рис. 3. Термограмма ДСК плавления рапсового масла. Холодный отжим во ВГУИТ из семян, урожая 2017 г., скорость плавления 3 °С/мин

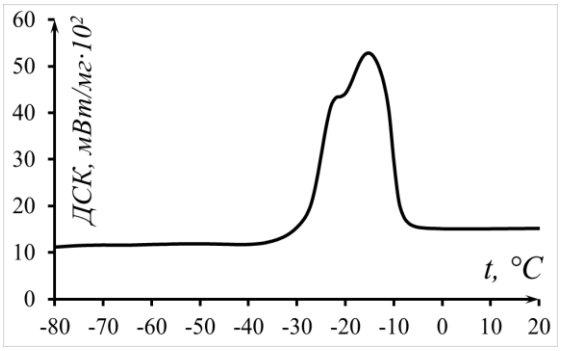


Рис. 4. Термограмма ДСК плавления рапсового масла. Отжим произведен во ВГУИТ из семян, урожая 2019 г. 05.02.2020, скорость плавления 5 °С/мин

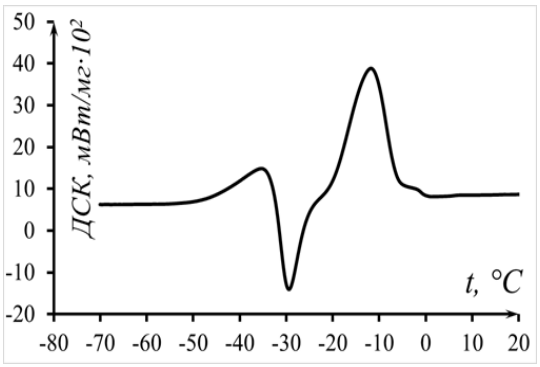


Рис. 5. Термограмма ДСК плавления рыжикового масла. Отжим произведен во ВГУИТ из семян урожая 2017 г., скорость плавления 3 °С/мин

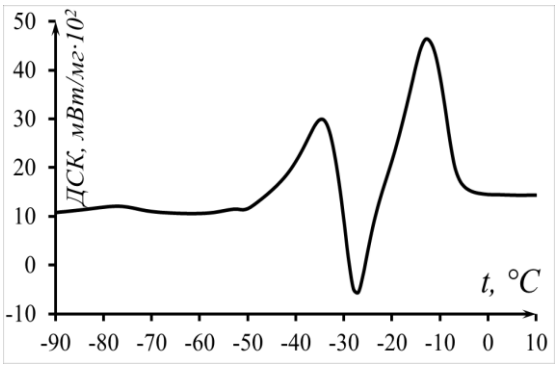


Рис. 6. Термограмма ДСК плавления рыжикового масла. Холодный отжим произведен во ВГУИТ из семян урожая 2019 г. 05.02.2020, скорость плавления 5 °С/мин

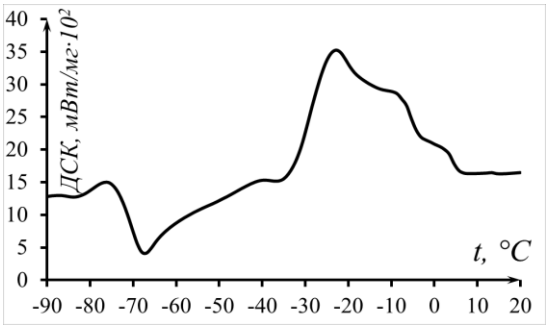


Рис. 7. Термограмма ДСК плавления амарантового масла от 07.02.2020 (ООО «Русская Олива»), скорость плавления 5 °С/мин

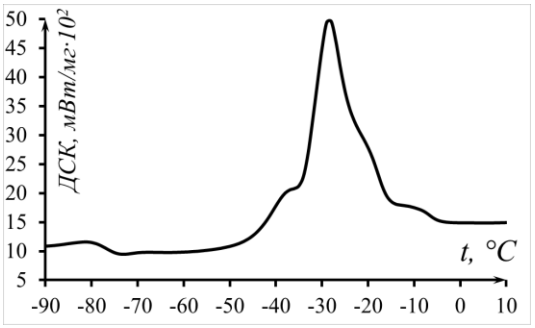


Рис. 8. Термограмма ДСК плавления масла льна. Холодный отжим произведен во ВГУИТ из семян, урожая 2019 г. 01.02.2020, скорость плавления 5 °С/мин

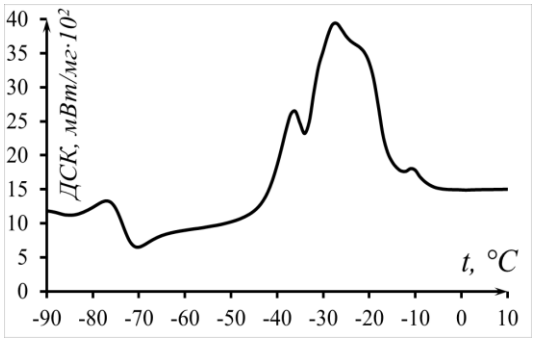


Рис. 9. Термограмма ДСК плавления масла подсолнечника. Холодный отжим произведен во ВГУИТ из семян, урожая 2019 г. 01.02.2020, скорость плавления 5 °С/мин

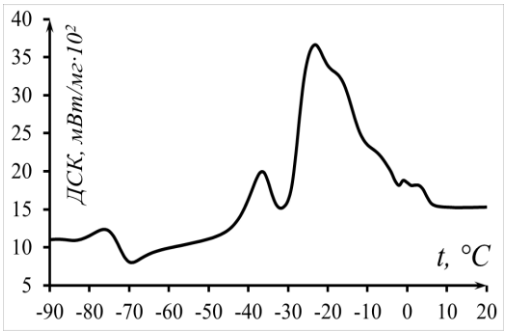


Рис. 10. Термограмма плавлениямасла тыквы (ООО «Русская Олива»), скорость плавления 5 °С/мин

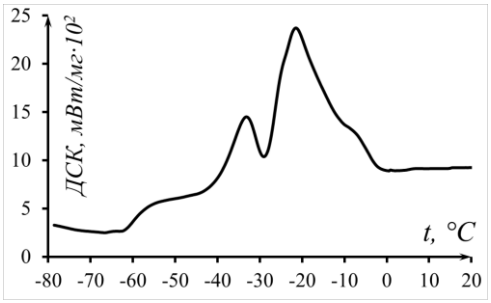


Рис. 11. Термограмма плавления кукурузного масла. Холодный отжим произведен во ВГУИТ из семян, урожая 2017 г. скорость плавления 3 °С/мин

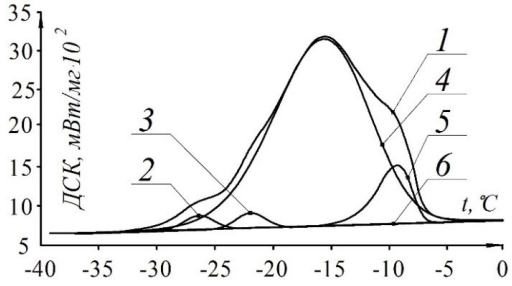


Рис. 12. Термограмма ДСК рапсового масла с программно-разделенными пиками. Отжим произведен во ВГУИТ из семян, урожая 2017 г., скорость плавления 3 °С/мин

Таким образом, современные разработки в области термического анализа растительных масел методом ДСК демонстрируют его широкие возможности в идентификации и контроле качества растительных масел и продукции на их основе. Метод ДСК позволяет находить не только температуры плавления и кристаллизации, но и энтальпии процессов плавления, кристаллизации и фазовых переходов. Наши исследования дополняют международную базу данных по теплофизическим свойствам, найденным методом ДСК, для растительных масел и подтверждают факт, что жировая фаза каждого растительного масла имеет свои неповторимые теплофизические свойства, благодаря которым, методом ДСК можно получить уникальные зависимости аналитических сигналов ДСК от температуры. Современные приборы ДСК отличаются хорошими метрологическими характеристиками, однако недостаточно широко используются в отечественной аналитической практике прежде всего из-за высокой стоимости приборной базы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № МК-590.2020.8.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Саранов И.А., Полянский К.К. Контроль содержания пальмового масла в смесях с молочным жиром методом ДСК // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. №1. С. 127–135. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.010.
2. Van Wetten I.A., Van Herwaarden A.W., Splinter R., Boerrigter-Eenling R., Van Ruth S.M. Detection of sunflower oil in extra virgin olive oil by fast differential scanning calorimetry // Thermochimica Acta. 2015. Vol. 603. Pp. 237–243. DOI: 10.1016/j.tca.2014.11.030.
3. Chatziantoniou S.E., Triantafillou D.J., Karayannakidis P.D., Diamantopoulos E. Traceability monitoring of Greek extra virgin olive oil by Differential Scanning Calorimetry // Thermochimica Acta. 2014. Vol. 576. Pp. 9–17. DOI: 10.1016/j.tca.2013.11.014.
4. Zhang Z.-S., Li D., Zhang L.-X., Liu Y.-l., Wang X.-d. Heating effect on the DSC melting curve of flaxseed oil // Journal of thermal analysis and calorimetry. 2014. Vol. 117. N3. Pp. 2129–2135. DOI: 10.1007/s10973-013-3270-5.
5. Рудаков О.Б., Полянский К.К., Саранов И.А. Геометрические элементы термограмм ДСК в качестве аналитического сигнала в контроле жиров и углеводов //«Научные подходы в решении актуальных вопросов в области переработки молока». Сб. научных трудов к 75-летию со дня основания ВНИИМС. Филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем» РАН. Углич, 2019. С. 296–304.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕБУКОНАЗОЛА С РАСТИТЕЛЬНЫМИ МЕТАБОЛИТАМИ И ФУНГИЦИДА ФОЛИКУР, КЭ В БОРЬБЕ С БОЛЕЗНЯМИ ЛИСТЬЕВ ЯРОВОЙ МЯГКОЙ ПШЕНИЦЫ

О.И. Теплякова[1], А.В. Душкин[2]

[1] Сибирский НИИ земледелия и химизации сельского хозяйства СФНЦА РАН, пгт. Краснообск, 630501 (Россия), e-mail:tepol@ngs.ru

[2] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)

Болезни листьев – бурая ржавчина, септориоз, мучнистая роса – при их развитии выше экономического порога вредоносности снижают продуктивность пшеницы в зависимости от региона выращивания культуры на 15–25 [1], 20–30% [2]. Их распространенность эффективно сдерживают триазоловые фунгициды с действующим веществом тебуконазол. В рамках экологизации защиты растений проводятся исследования по замене традиционных препаративных форм препаратов наноформами. Они обладают лучшей удерживаемостью на обрабатываемой поверхности, проникновением в растительные ткани, тем самым усиливая воздействие фунгицида на целевые биообъекты. Практическая значимость этих свойств заключается в достижении высокого биологического эффекта при сниженных гектарных нормах применения препаратов [3]. Цель настоящего исследования – оценить биологическую эффективность водорастворимых форм супрамолекулярных комплексов тебуконазола с экстрактом корней солодки и полисахаридом арабиногалактаном в сравнении с традиционной формой действующего вещества – коммерческим фунгицидом Фоликур КЭ (д.в. тебуконазол, 250 г/л), норма расхода 1 л/га – против болезней листьев яровой мягкой пшеницы и их влияние на продукционный процесс мягкой яровой пшеницы.

Мягкую яровую пшеницу выращивали на опытном поле СибНИИЗиХ СФНЦА РАН. В эксперименте использовали два сорта – Новосибирская 31 и Обская 2. Почва – чернозем выщелоченный. Посев – 21 мая с нормой 6 млн. всхожих зерен /га, по пару. Опыт включал 4 варианта: 1 – без обработки фунгицидами (контроль); 2 – Фоликур, КЭ (д.в. тебуконазол, 250 г/л), 1 л/га; 3 – супрамолекулярный комплекс тебуконазола с экстрактом корней солодки *Glycyrrhiza uralensis* (1 : 10); ВМ 24 ч; 0,5 кг/га; 4 – супрамолекулярный комплекс тебуконазола с полисахаридом арабиногалактан, выделяемым из древесины лиственниц *Larex sibirica* и *Larix gmelinii* (1 : 10); ВМ 6 ч, 0,5 кг/га. Приготовление сухих смесей тебуконазола с растительными метаболитами осуществляли по оригинальной механохимической технологии [4]. Обработку проводили в начале колошения пшеницы ручным опрыскивателем с нормой расхода рабочей жидкости 300 л/га. Для оптимизации фитосанитарного состояния опытного поля семена пшеницы обработаны системным фунгицидом, посевы (в фазе кущения) – баковой смесью дикотицида и граминицида. Оценку поражения листьев пшеницы септориозом (возб. *Septoria nodorum* Berk., *Septoria tritici* Rob. et Desm., бурой листовой ржавчиной (возб. *Puccinia recondita* Rob. et Desm.; мучнистой росой (возб. *Blumeria graminis* (DC) Speer., син. *Erysiphe graminis* DC) f. *tritici* Em. Marchal) проводили согласно рекомендациям по учету болезней листьев [5]. Урожайность приводили к стандартной влажности и чистоте, определяли массу 1000 зерен [6].

Пшеница выращивалась в сезон неравномерного распределения осадков и тепла. В мае температура воздуха соответствовала норме, с незначительным недобором (1,3 °С) во II декаде. Выпавшие в III декаде обильные осадки (выше месячной нормы в 1,2 раза) обеспечили нормальный рост пшеницы на первых этапах органогенеза. Температурный режим июня и июля был близок к среднемноголетнему с недобором тепла (на 1,2 и 0,7 °С) в III декадах июня и июля, и его превышением (на 0,7 °С) в I и II декадах июля. В период кущения – июне – выпало 45% общего количества осадков, с острым их дефицитом (в 2,0 и 7,4 раза ниже нормы) в I и III декадах июня. В июле, превысившие норму на 13,0 и 38,0 мм, основные осадки выпали в I и II декадах. В августе на фоне пониженного увлажнения (в 15,0, 2,2 и 2,0 раза) подекадная температура воздуха превышала среднемноголетние показатели на 3,1; 1,8 и 2,9 °С. Сформировавшиеся в этих условиях растения поражались распространенными в лесостепи Западной Сибири болезнями листьев – бурой ржавчиной, септориозом и мучнистой росой. Все три заболевания развивались на листьях пшеницы Новосибирская 31. Обская 2 поражалась септориозом, мучнистая роса и бурая ржавчина встречалась единично (табл. 1).

Оба супрамолекулярных комплекса тебуконазола с растительными метаболитами – экстрактом корней солодки и арабиногалактаном (1 : 10) проявляли высокие фунгицидные свойства, активно влияющие на фитосанитарную ситуацию зернового поля. Их однократное применение в начале колошения сдерживало развитие болезней в верхнем ярусе растений до окончания функционирования флагового листа пшеницы (табл. 2).

Таблица 1. Динамика развития болезней листьев в посевах яровой мягкой пшеницы, флаговый лист, индекс развития болезни, %, 2019 г.

Сорт пшеницы	Болезни листьев	Начало колошения	Число дней после выколашивания		
			12	21	28
Новосибирская 31	Бурая ржавчина	0,00	0,31	9,90	32,10
	Септориоз	0,00	0,34	5,81	21,51
	Мучнистая роса	0,28	5,01	13,60	14,31
Обская 2	Бурая ржавчина	0,00	0,02	0,00	0,13
	Септориоз	0,00	2,49	3,95	10,92
	Мучнистая роса	0,00	0,11	0,15	0,26

Таблица 2. Биологическая эффективность (%) супрамолекулярных комплексов тебуконазола с экстрактом корней солодки и арабиногалактаном в борьбе с болезнями листьев яровой мягкой пшеницы, флаговый лист, 2019 г.

Болезни	Варианты опыта	Дней после обработки	
		21	28
Новосибирская 31			
Мучнистая роса	Фоликур КЭ, 1 л/га	99,5	99,8
	Тебуконазол : экстракт корней солодки (1 : 10), 0,5 кг/га	96,0	77,6
	Тебуконазол : арабиногалактан (1 : 10), 0,5 кг/га	82,7	71,3
Септориоз	Фоликур КЭ, 1 л/га	99,3	99,7
	Тебуконазол : экстракт корней солодки (1 : 10), 0,5 кг/га	98,8	90,6
	Тебуконазол : арабиногалактан (1 : 10), 0,5 кг/га	95,5	84,4
Бурая ржавчина	Фоликур КЭ, 1 л/га	100	99,9
	Тебуконазол : экстракт корней солодки (1 : 10), 0,5 кг/га	99,3	95,0
	Тебуконазол : арабиногалактан (1 : 10), 0,5 кг/га	98,3	92,3
Обская 2			
Септориоз	Фоликур КЭ, 1 л/га	99,5	99,8
	Тебуконазол : экстракт корней солодки (1 : 10), 0,5 кг/га	90,6	78,7
	Тебуконазол : арабиногалактан (1 : 10), 0,5 кг/га	96,2	94,3

Водорастворимые фунгицидные комплексы тебуконазола с растительными метаболитами наиболее высокоэффективно контролировали листовую ржавчину, сдерживая ее развитие в течение 21 дней на 99,3–98,3% и с незначительным снижением (до 95–92,3%) спустя месяц после обработки. Биологическая эффективность фунгицида Фоликур, КЭ на эти же даты учета составила 100 и 99,9%. Защита пшеницы Новосибирская 31 от септориоза составом тебуконазол:арабиногалактан по биологической эффективности (95,5% со снижением до 84,4%) уступала препарату Фоликур, КЭ (99,7%). Тебуконазол в комплексе с экстрактом корней солодки защищал листовой аппарат Новосибирской 31 от поражения септориозом надежнее (биологическая эффективность=98,8 и 90,6%; Фоликур, КЭ=99,3 и 99,7%). На сорте Обская 2, восприимчивого только к септориозу, его высокое воздействие (биологическая эффективность=90,6%; Фоликур, КЭ=99,5 и 99,8%) сохранялось в течение трех недель со дня обработки, к концу четвертой фунгицидный эффект понизился (до 78,7%) или на 12%. Сопоставимый с коммерческим фунгицидом уровень защиты (биологическая эффективность через 21 и 28 дней=96,2 и 94,3%,) пшеницы Обская 2 от септориоза достигался при обработке составом тебуконазол : арабиногалактан, но этот препарат проявлял меньшую фунгицидную активность в борьбе с мучнистой росой (в 1,2 и 1,4 раза, биологическая эффективность=82,7 и 71,3%; Фоликур, КЭ=99,5–99,8%) на сорте Новосибирская 31. Аналогичный уровень ослабления (1,3 раза) фунгицидного эффекта от применения тебуконазола в комплексе с экстрактом корней солодки наблюдали спустя четыре недели после проведения обработки. Относительно чистого контроля масса 1000 зерен Новосибирской 31, защищенной комплексами тебуконазола с экстрактами корней солодки и арабиногалактаном (1 : 10), увеличивалась на 5,87 и 5,77 г (Фоликур, КЭ – на 3,91 г; в контроле масса 1000 зерен=32,61 г; $НСР_{05}$=0,33), Обской 2 – на 1,7 и 1,6 г (Фоликур, КЭ – на 1,9 г; в контроле – 48,77 г; $НСР_{05}$=0,33). При достигнутом высоком биологическом эффекте сниженных гектарных норм тебуконазола зерновая продуктивность пшеницы повышалась на уровне или выше фунгицидного контроля. Сбор зерна с посевов сорта Обская 2 (контроль – 3,55 т/га; $НСР_{05}$=0,05) в вариантах тебуконазол : арабиногалактан (1 : 10) вырос на 0,68 т/га (19,2%), тебуконазол : экстракт корней солодки (1 : 10) – на 0,66 т/га (18,6%). Применение Фоликура, КЭ обеспечило рост урожайности на 0,68 т/га или на 19,2%. У сорта Новосибирская 31 соответствующие показатели составили 0,87 и 0,9 т/га (27,5 и 28,5% при урожайности в контроле 3,16 т/га ($НСР_{05}$=0,14). В варианте с Фоликуром, КЭ сбор зерна увеличился на 0,74 т/га, или на 23,4%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области (проект18-416-540007/19).

Список литературы

1. Шаманин В.П., Потоцкая И.В., Кузьмина С.П., Трущенко А.Ю., Чурсин А.С. Селекция яровой мягкой пшеницы на устойчивость к бурой и стеблевой ржавчине в условиях Западной Сибири // Омский научный вестник. 2011. №1(104). С. 255–257.
2. Немченко В.В., Кекало А.Ю., Заргарян Н.Ю., Цыпышева М.Ю., Вьюник М.В. Эффективность средств защиты яровой пшеницы от болезней в зависимости от уровня развития патогенов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2014. №7(117). С. 9–13.
3. Петрова Н.Г., Гультяева Е.И., Кунгурцева О.В. Нанофунгициды против комплекса листовых болезней яровой пшеницы // Защита и карантин растений. 2018. №8. С.19–21.
4. Метелева Е.С., Евсеенко В.И., Теплякова О.И., Халиков С.С., Поляков Н.Э., Апанасенко И.Е., Душкин А.В., Власенко Н.Г. Нанопестициды на основе супрамолекулярных комплексов тебуконазола для обработки семян злаковых культур // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. №3(26). С. 279–294.
5. Койшыбаев М. Болезни пшеницы. Анкара, 2018. 365 с.
6. Ещенко В.Е., Трифонова М.Ф., Копытко П.Г. Соловьев А.М., Фирсов И.П., Шевченко В.А. Основы опытного дела в растениеводстве. М.: Колос, 2009. 268 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА И ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК СРЕДСТВ ДОСТАВКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

М.В. Хвостов[1], А.В. Душкин[2], Е.С. Метелева[2], С.А. Борисов[1], Т.Г. Толстикова[1], Н.Э. Поляков[3]

[1] Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: khvostov@nioch.nsc.ru

[2] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)

[3] Институт химической кинетики и горения СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090 (Россия)

В настоящее время на фармацевтическом рынке присутствует большое количество различных лекарственных средств для практически всех известных нозологий [1]. В современных реалиях разработка новых лекарственных молекул является очень дорогим и длительным процессом [2], который, при этом, может неожиданно закончится в третьей фазе клинических испытаний из-за проявившихся побочных токсических эффектов [3]. Поэтому перспективными являются подходы, модифицирующие физико-химические и фармакологические свойства хорошо известных лекарственных веществ [4], что позволяет расширить и обезопасить их клиническое применение. Как известно, многие лекарственные средства (ЛС) плохо растворимы в воде и это является ограничением для их более широкого клинического применения. Согласно Биофармацевтической Классификационной Системе, такие ЛС относятся ко 2-му классу (плохая растворимость в воде/хорошее проникновение) или к 4-му классу (плохая растворимость в воде/плохое проникновение) веществ [5]. Используя различные подходы у таких ЛС можно повысить растворимость в воде и увеличить их биодоступность.

Одним из перспективных направлений для улучшения биодоступности ЛС является создание водорастворимых супрамолекулярных комплексов-включений по типу «гость-хозяин», где в качестве «хозяина» выступают различные вещества, способные к образованию липофильных полостей, а в качестве «гостя» используют уже зарегистрированные лекарственные молекулы.

Нами на протяжении многих лет изучается возможность использовать для этой цели полисахарид лиственницы арабиногалактан (АГ) и гликозид корня солодки глицирризиновую кислоту (ГК), комплексы ЛС с которыми, образуются после механохимического получения их твердых дисперсий. Были установлены молекулярные механизмы усиления биодоступности многих ЛС в составе таких комплексов включений. При растворении в водной среде ГК образует различные самоассоциаты – от димеров при низкой концентрации до мицелл при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования. Методом ЯМР-релаксации показано, что при растворении механохимически синтезированных композиций молекулы ЛС включаются в мицеллы ГК. При образовании комплексов включений с ГК и АГ, времена протонной релаксации уменьшаются в десятки раз. Также было показано, что молекулярное диспергирование ЛС в полимерной матрице АГ сохраняется при растворении твердой дисперсии, в результате получаются более стабильные комплексы, чем при растворении смеси веществ без их предварительной механической активации. Список изученных ЛС и биологически активных веществ в комплексах с АГ и ГК, и результаты их комплексообразования представлены в таблице [6, 7].

Основные результаты исследований супрамолекулярных систем на основе растительных метаболитов, включающих лекарственные и биологически активные вещества

Лекарственные/биологически активные вещества	Супрамолекулярные системы доставки/увеличение растворимости	Результаты фармакологических/ биологических тестов
Фунгицидные препараты для злаковых культур на основе тебуконазола	Комплексообразование, включение в мицеллы/до 10 раз	Увеличение фунгицидной активности, ростостимулирование, снижение действующих доз тебуконазола в 2–5 раз, увеличение урожайности до 10%
Транквилизаторы – сибазон, мезепам, азалептин	Комплексообразование, включение в мицеллы/до 50 раз	Увеличение биодоступности, снижение действующих доз до 20 раз
Нестероидные противовоспалительные препараты – ацетилсалициловая кислота, индометацин, анальгин, фенилбутадион, напроксен, ибупрофен	Комплексообразование, включение в мицеллы/до 30 раз	Увеличение биодоступности, повышение базовой фармакологической активности, снижение действующих доз
Гипертензивные и антиаритмические средства – нифедипин, варфарин, амиодарон	Комплексообразование, включение в мицеллы/до 30 раз	Уменьшение действующих доз в 10–100 раз
Полифенольные и пр. природные вещества растительного происхождения – кверцетин, дигидрокверцетин, дженипин, пуэрарин, куркумин, рутин, каротиноиды	Комплексообразование, включение в мицеллы/до 1000 раз	Увеличение антиоксидантного и капилляропротективного действия в 3–10 раз, противоопухолевой активности, увеличение биодоступноности до 20 раз
Антигельминтные средства – албендазол, фенбендазол, никлозамид, празиквантель	Комплексообразование, включение в мицеллы/до 500 раз	Увеличение антигельминтной активности, биодоступности, снижение токсичности и действующих доз до 10 раз
Статины – симвастатин, аторвастатин	Комплексообразование, включение в мицеллы/до 300 раз	Увеличение гиполипидемической активности и биодоступности до 3–5 раз

Таким образом, в результате проведенных исследований удалось доказать возможность использования АГ и ГК для повышения биодоступности и улучшения фармакологических свойств многих известных ЛС и различных биологически активных веществ.

Список литературы

1. Реестр лекарственных средств России [Электронный ресурс]. URL: http://www.rlsnet.ru.
2. DiMasi J.A., Hansen R.W., Grabowski H.G. The price of innovation: new estimates of drug development costs // J. Health Econ. 2003. Vol. 22. Pp. 151–185.
3. Menon V., Lincoff A.M., Nicholls S.J., Jasper S., Wolski K., McGuire D.K., Mehta C.R., Rosenstock J., Lopez C., Marcinak J., Cao C., Nissen S.E. Fasiglifam-Induced Liver Injury in Patients With Type 2 Diabetes: Results of a Randomized Controlled Cardiovascular Outcomes Safety Trial // Diabetes Care. 2018. Vol. 41. Pp. 2603–2609.
4. Tiwari G., Tiwari R., Sriwastawa B., Bhati L., Pandey S.,Pandey P., Bannerjee S.K. Drug delivery systems: An updated review // Int. J. Pharm. Investig. 2012. Vol. 2. Pp. 2–11.
5. Amidon G.L., Lennernas H., Shah V.P., Crison J.R. A theoretical basis for a biopharmaceutic drug classification: the correlation of in vitro drug product dissolution and in vivo bioavailability // Pharm. Res. 1995. Vol. 12. Pp. 413–420.
6. Хвостов М.В., Толстикова Т.Г., Борисов С.А, Душкин А.В. Применение природных полисахаридов в фармацевтике // Биоорганическая химия. 2019. Т. 45. №6. С. 563–575.
7. Душкин А.В., Метелева Е.С., Толстикова Т.Г., Хвостов М.В., Поляков Н.Э., Ляхов Н.З. Супрамолекулярные системы доставки молекул лекарственных веществ на основе водорастворимых растительных метаболитов. Физико-химические, фармакологические свойства и особенности механохимического получения // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. С. 233–244.

СОДЕРЖАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАСТЕНИЙ *SILENE STYLOSA* BUNGE ВО ФЛОРЕ РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ

А.С. Тасова, Л.Н. Зибарева, А.С. Ревушкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия), e-mail: aselchik_86@mail.ru

Известно, что представители рода *Silene* L. содержат биологически активные вещества (БАВ), обладающие антибактериальными, противогрибковыми и противовирусными [1], противоопухолевыми, иммуномодулирующим, антиоксидантными свойствами. Более 400 природных компонентов были выделены из видов *Silene*, включая - тритерпеновые сапонины [2], экдистероиды [3–7], алкалоиды, флавоноиды, кумарины и эфирные масла [8, 9].

Показано, что экдистероиды регулируют минеральный, углеводный, липидный и белковый обмен, нормализуют уровень глюкозы и холестерина в крови, оказывают противовоспалительное, гепатопротекторное, антиоксидантное, противоопухолевое, иммуномодулирующее, ноотропное действие, стимулируют эритропоэз, регенерацию тканей, проявляют анаболический и другие эффекты [6, 7].

Флавоноиды обладают противовоспалительной, антиканцерогенной, противовирусной, антипротозойной и бактерицидной и другими активностями [10].

Известно, что *Silene jenisseensis* Willd используют в тибетской медицине для лечения туберкулеза, в Забайкалье при грыже, рините [8]. *Silene repens* Patrin на Дальнем Востоке применяют в качестве кровоостанавливающего средства при гинекологических заболеваниях, а также наряду с *Silene jenisseensis* в монгольской медицине используют как противовоспалительное средство для лечения гнойных отитов [8].

Наличие БАВ в растениях, обладающих столь широким спектром фармакологических свойств обуславливает перспективность их исследования для дальнейшего применения в медицинских целях.

Целью исследования является изучение состава биологически активных веществ вида *Silene stylosa* Bunge, произрастающего во флоре Республики Алтай.

Материал и методы исследования. Объектами исследования являлись пять образцов *Silene stylosa* Bunge, собранные на территории Республики Алтай. Сбор сырья (надземная часть) проводили в период цветения в 2015, 2016, 2019 гг. (табл. 1).

Анализ содержания БАВ в этанольных экстрактах выполнен методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на жидкостном хроматографе («Shimadzu LC20», Япония) с диодноматричным детектором. Хроматографическая колонка Perfect Sil Target ODS-3; 4,6×250 мм, размер зерна сорбента – 5 мкм. Элюент А: смесь ацетонитрила, изопропилового спирта (5:2 v/v), элюент В: 0,1% трифторуксусная кислота. Режим элюирования: градиент низкого давления; программа градиента: 0-40 мин 15–35% элюент А, 40–60 мин 35% элюент А. Объем пробы 5 мкл. Время анализа 60 мин. Скорость элюирования 1 мл/мин. Аналитическая длина волны λ_{max} = 242 нм для регистрации экдистероидов и 272 нм – флавоноидов. Время анализа 60 мин. Идентификацию сигналов на хроматограммах осуществляли сопоставлением времен удерживания и максимумов поглощения компонентов экстрактов и стандартных образцов.

Результаты и осуждение. Впервые *S.stylosa* рекомендована в качестве перспективного источника экдистероидов [4], в растениях, интродуцированных в Сибирском ботаническом саду Томского государственного университета, обнаружен 20-гидроксиэкдизон.

На основе данных ВЭЖХ анализа (табл. 2, рис. 1) впервые установлено, что в растениях *Silene stylosa* помимо 20-гидроксиэкдизона (20Е) синтезируются экдизон (Е), 2-дезокси-20-гидроксиэкдизон (2d-20E), 2-дезоксиэкдизон (2d-E). Показано, что 20-гидроксиэкдизон является преобладающим компонентом во всех образцах, как и в других видах *Silene.* Доля 20-гидроксиэкдизона в комплексе экдистероидов всех образцов *S. stylosa* составляет 51,0–74,8%, 2-дезокси-20-гидроксиэкдизона - 3,9–14,2 %, 2-дезоксиэкдизона - 18,3–49,0 %. Экдизон обнаружен в небольшом количестве только у одного образца *S.stylosa* 5.

Впервые в *Silene stylosa* выявлено наличие таких флавоноидов, как виценин-2, ориентин и изовитексин. Изучение содержания отдельных компонентов флавоноидов в растениях *Silene stylosa* показало, что во всех образцах присутствует виценин-2, наибольшее количество которого обнаружено в образце, собранном в устье реки Большой Ильгумень *(Silene stylosa* 2*),* содержание его в надземной части составило 0,57%. Ориентин обнаружен только в двух образцах (*S. stylosa* 2 и 3). Образец из окрестности п. Кош-Агач отличается большим содержанием ориентина – 0,29%, наличием изовитексина – 0,26%.

Таблица 1. Список исследованных образцов растений и место их сбора

Вид	Место сбора	Дата сбора
S. stylosa 1	Республика Алтай, Онгудайский район, окрестности кордона Кур-Кечу. Каменистый склон.	20.07.2016
S. stylosa 2	Республика Алтай, Онгудайский район, устье р. Б.Ильгумень. Остепненный луг.	23.07.2016
S. stylosa 3	Республика Алтай, Кош-Агачский район, окрестности пос. Кош-Агач. Петрофитная степь.	30.07.2015
S. stylosa 4	Республика Алтай, Онгудайский район, окрестности кордона Кур-Кечу, на скалах.	20.07.2016
S. stylosa 5	Республика Алтай, Белый Бом, на скальных обнажениях, западной экспозиции	01.07.2019.

Таблица 2. Содержание экдистероидов в растениях *S. stylosa* (% на абс. сух. сырье)

Образцы растений	20-Гидроксиэкдизон	Экдизон	2-Дезокси-20-гидроксиэкдизон	2-Дезокси-экдизон
S. stylosa 1	0,40 ± 0,004	-	0,06 ± 0,006	0,18 ± 0,027
S. stylosa 2	0,47 ± 0,037	-	-	0,23 ± 0,030
S. stylosa 3	0,90 ± 0,006	-	0,19 ± 0,042	0,24 ± 0,007
S. stylosa 4	0,52 ± 0,06	-	0,03 ± 0,02	0,15 ± 0,02
S. stylosa 5	0,62 ± 0,027	0,04 ± 0,02	0,06 ± 0,004	0,59 ± 0,002

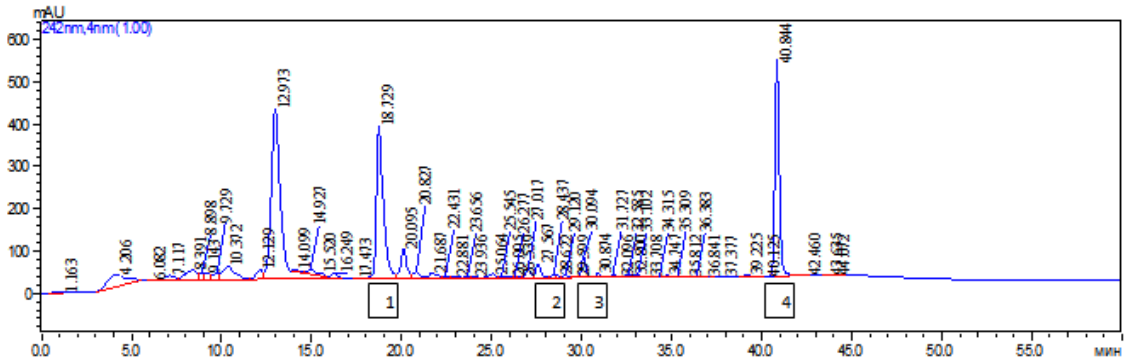


Рис. 1. Хроматограмма ВЭЖХ этанольного экстракта *S.stylosa* 5. 1 – 20E, 2 – E, 3 – 2d-20E, 4 – 2d-E

Наибольшее содержание флавоноидов определено в образцах *S. stylosa* 2 и *S. stylosa* 3, тогда как экдистероидов в образцах *S. stylosa* 3 и 5 (рис. 2). По всей вероятности, более высокое содержание БАВ в этих образцах связано с произрастанием растений в более засушливых условиях.

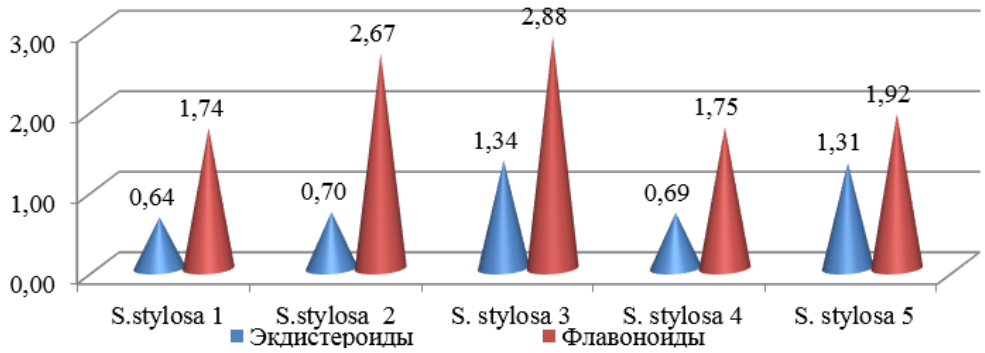


Рис. 2. Суммарное содержание биологически активных веществ в растениях *Silene stylosa* (% на а.с.с.)

Таким образом, впервые в *Silene stylosa* выявлены экдизон, 2-дезокси-20-гидроксиэкдизон, 2-дезоксиэкдизон, виценин-2, ориентин и изовитексин. Показано, что лучшим продуцентом экдистероидов и флавоноидов является образец *S.stylosa*, произрастающий в пос. Кош-Агач.

Список литературы

1. Chandra S., Rawat D.S. Medicinal plants of the family Caryophyllaceae: a review of ethno-medicinal uses and pharmacological properties // Integrative Medicine Research. 2015. N4. Pp. 123–131.
2. Yildirim B., Kumlay A.M., Rezaeieh K.A.P. Chemical composition of bioactive volatile oils from *Silene vulgaris* L. // International Scientific Researches Journal. 2016. Vol. 72. N9. Pp. 213–220.
3. Saatov Z., Gorovits M.B., Abdullaev N.D., Usmanov B.Z., Abubakirov N.K. Phytoecdysteroids of plants of the genus Silene. VIII. 2-Deoxyecdysterone 3-acetate from *Silene praemixta* // Chemistry of Natural Compounds. 1985. Vol. 21. Pp. 56–58.
4. Zibareva L. Phytoecdysteroids of Caryophyllaceae Juss // Contemporary Problems of Ecology. 2009. Vol. 2. N5. Pp. 476–488.
5. Saatov Z., Gorovits M.B., Abubakirov N.K. Phytoecdysteroids of plants of the genus Silene. XVI. Viticosterone E 22-O-benzoate from *Silene wallichiana* // Chemistry of Natural Compounds. 1988. Vol. 24. Pp. 463–465.
6. Mamadalieva N.Z. Phytoecdysteroids from Silene plants: distribution, diversity and biological (antitumor, antibacterial and antioxidant) activities // Boletin Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromaticas. 2012. Vol. 11 (6). Pp. 474–497.
7. Zibareva L., Volodin V., Saatov Z., Savchenko T., Whiting P., Lafont R., Dinan L. Distribution of phytoecdysteroids in the Caryophyllaceae // Phytochemistry. 2004. Vol. 64. N2. Pp. 499–517.
8. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Magnoliaceae-Limoniaceae. Л.: «Наука», 1985. 460 с.
9. Karamian R., Ghasemlou F. Screening of total phenol and flavonoid content, antioxidant and antibacterial activities of the methanolic extracts of three Silene species from Iran // International Journal of Agriculture and Crop Sciences. 2013. Vol. 5 (3). Pp. 305–312.
10. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пущино, 2013. 310 с.

ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ У *BRUNNERA MACROPHYLLA* (ADAMS) I. M. JOHNST. НА РАЗНЫХ ФЕНОЛОГИЧЕСКИХ ФАЗАХ РАСТЕНИЯ

Н.В. Петрова, Н.А. Медведева

Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН, ул. проф. Попова, 2, Санкт-Петербург, 197376 (Россия), e-mail: NPetrova@binran.ru

Бруннера крупнолистная – *Brunnera macrophylla* (Adams) I. M. Johnst. – травянистое многолетнее растение с горизонтальным укороченным корневищем. Прикорневые листья длинно-черешковые, почковидно-яйцевидные, листья генеративных побегов – сидячие, ланцетные. Цветки образуют метельчато-щитковидные малоцветковые соцветия; плод – орешек. Вид занимает небольшой ареал, являясь эндемиком Кавказа, произрастает склонах гор среди дубовых лесов. За пределами ареала широко культивируется как декоративное растение, часто дичает.

По литературным данным известно, что экстракт надземной части *B. macrophylla* в эксперименте проявляет антибактериальную и антифунгальную активность [1]. Многие исследователи связывают антибактериальную активность растений с наличием в них фенолкарбоновых кислот [2]. В листьях *B. macrophylla* обнаружены кофейная и розмариновая кислоты [3]. Известно, что кофейная и розмариновая кислоты являются биологически активными соединениями, широко применяемыми в фармации. Кофейная кислота является одним из промежуточных веществ синтеза лигнина и обладает противовоспалительными и бактериостатическими свойствами [4], а у феруловой и розмариновой кислот выявлен широкий спектр лечебно-профилактических эффектов, но особенно выделяются их антиоксидантные свойства [5–7].

Фенолкарбоновым кислотам, как и всем вторичным метаболитам, присущи качественные и количественные вариации в зависимости от таких факторов как климатические особенности региона, экологические условия произрастания и так далее. Фенологическая фаза растения также является одним из факторов, которые существенно влияют на концентрацию вторичных метаболитов [8]. Ранее было установлено, что у *B. macrophylla* на концентрацию розмариновой кислоты значительно влияет фенологическая фаза, в которой находится растение [9]. Целью данной работы является исследование динамики содержания и концентрации некоторых фенолкарбоновых кислот и их производных в листьях *B. macrophylla* в разных фенологических фазах развития растения.

Материал и методы. Для исследования были отобраны трехлетние генеративные растения *B. macrophylla*, выращенные в открытом грунте БИН РАН (г. Санкт-Петербург) и на Эколого-ботанической станции БИН РАН (г. Пятигорск). Образцы листьев для химического исследования собирались с растений в течение одного вегетационного сезона в 2018 г. (табл. 1).

Таблица 1. Места сбора изученных образцов *Brunnera macrophylla*

Образец	Место сбора	GPS-координаты	Фенологическая фаза	Дата сбора
S-1	Парк БИН РАН (Санкт-Петербург)	59.9703, 30.3202	Вегетация	май, 2018
S-2	То же	То же	Цветение	июнь, 2018
S-3(1)	« «	« «	Плодоношение, незрелые плоды	август, 2018
S-3(2)	« «	« «	Плодоношение, зрелые плоды	сентябрь, 2018
S-3(3)	« «	« «	Вегетация после плодоношения	ноябрь, 2018
P-1	Эколого-ботаническая станция БИН РАН (Пятигорск)	44.0625, 43.095	Вегетация	март, 2018
P-2	То же	То же	Цветение	апрель, 2018

Листья фиксировали в виалах с метанолом, экстракт упаривали на роторном испарителе. Сухой остаток силилировали, для чего к пробе добавляли BSTFA ([N, O-бис-(триметилсилил)трифторцетамид]), а также внутренний стандарт – трикозан (C_{23}), растворенный в пиридине, затем виалы выдерживали 15 мин при 100 °C в термостате.

Анализ проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе Agilent Maestro с масс-селективным детектором Agilent 5975 D. Хроматографическое разделение модифицированных метаболитов проводили на 30-метровой капиллярной колонке Agilent HP-5MS, с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм в режиме программирования температуры (70 °C – 6 °C/мин – 325 °C (50 мин), газноситель – гелий (скорость подачи – 1 мл/мин). Температура испарителя – 300 °C, деление потока при вводе проб 1 : 20, сканирование масс-спектров от 50 до 1050 а. е. м. со скоростью 2 скана/сек. Обработка и интерпритация масс-спектрометрической информации осуществлялась с использованием программы AMDIS и стандартной библиотеки NIST 2011, а также масс-спектрометрической библиотеки лаборатории аналитической фитохимии БИН РАН. Порог чувствительности используемого метода по исследуемым веществам составлял 1 ppm. Количественный анализ проводили методом внутреннего стандарта по трикозану (C_{23}) с помощью программы UniChrom.

Результаты и обсуждение. ГХ-МС профайлинг проанализированных метанольных экстрактов листьев *B. macrophylla*, показал, что отличия в составе и количестве исследуемых кислот наблюдаются при изменении фенофазы и географического пункта произрастания растения (табл. 2). Так, кофейная кислота обнаружена во всех образцах листьев растений, находящихся в фазе вегетации, а розмариновая – только в образцах из Пятигорска. У растений, собранных в фазу цветения в Пятигорске, доминирующим соединением (из исследуемых кислот) являлась розмариновая кислота; содержание кофейной кислоты, по сравнению с фазой вегетации возросло несущественно, также отмечены минимальные концентрации феруловой кислоты. Для образцов растений в фазе цветения из Санкт-Петербурга также отмечено небольшой рост концентрации кофейной кислоты, по сравнению с фазой вегетации, кроме того, в них зарегистрирован метиловый эфир кофейной кислоты. Таким образом, характерной особенностью образцов листьев *B. macrophylla* на стадии вегетации являлось отсутствие большинства исследуемых кислот, а те, что присутствовали – выявлены в незначительных количествах. Фаза цветения характеризовалась резким увеличением концентрации розмариновой кислоты и появлением феруловой кислоты, но только у образцов из Пятигорска; в образцах растений из Санкт-Петербурга эти кислоты не были зафиксированы, концентрация кофейной кислоты увеличилась незначительно, но был отмечен метиловый эфир кофейной кислоты.

Таблица 2. Содержание (ppm) некоторых фенолкарбоновых кислот в листьях *B. macrophylla* на разных фенологических стадиях

Фенольные кислоты	S-1	S-2	S-3(1)	S-3(2)	S-3(3)	P-1	P-2
Феруловая к-та	–	–	50	200	–	–	10
Кофейная к-та	10	30	2400	1300	500	300	350
Метиловый эфир кофейной к-ты	–	320	1800	1400	100	–	–
Розмариновая к-та	–	–	2000	300	600	500	2200

Исследуемые фенолкарбоновые кислоты различались концентрациями на разных этапах плодоношения. Максимальное содержание кофейной кислоты и её метилового эфира отмечено в фазе плодоношения (незрелые плоды), к созреванию плодов этот показатель уменьшается, а в фазе вегетации после плодоношения они исчезают. Максимальная концентрация феруловой кислоты отмечена у растений в фазе зрелых плодов, а в ноябре – совсем не была зафиксирована. Розмариновая кислота не была обнаружена у всех исследованных образцов в фазе вегетации и цветения, но в образцах, собранных в фазе начала плодоношения (фаза незрелых плодов) отмечен ее скачкообразный рост. Затем, концентрация розмариновой кислоты заметно снижается у образцов, собранных в фазе конца плодоношения (фаза зрелых плодов), а в фазе вегетации после плодоношения - опять немного возрастает.

Возможно, такие изменения концентраций фенолкарбоновых кислот связаны с тем, что во время цветения происходит их интенсивное накопление в генеративных органах растения, а после цветения начинает возрастать их содержание в листьях. Zhang с соавторами (2007) отмечают, что содержание розмариновой кислоты в листьях *Prunella vulgaris* L. возрастает от стадии полного цветения к плодоношению [10]. Аналогичные результаты получены для *Symphytum officinale L., Pulmonaria obscura* Dumort. и др.(Boraginaceae) [9].

Таким образом, на концентрацию исследуемых нами вторичных метаболитов существенно влияют климатические особенности региона, так у *B. macrophylla*, произрастающей в условиях Северного Кавказа, накопление фенолкарбоновых кислот происходит уже с вегетативной фазы. Полученные нами результаты демонстрируют высоких уровней изменчивости содержания фенолкарбоновых кислот в разных фенологических фазах развития растения и также согласуются с литературными данными. Наиболее высокие концентрации исследованных вторичных метаболитов характерны для стадии начала плодоношения. К фазе созревания плодов содержание всех исследуемых кислот уменьшается до критических значений или (как в случае с феруловой кислоты) полностью исчезает. Сбор сырья надземной массы *B. macrophylla* для получения максимальных концентраций фенолкарбоновых кислот должен проводиться в фазе начала плодоношения).

Список литературы

1. Бондаренко А.С., Швайгер М.О., Мандрик Т.П., Поддубная Н.М., Скоробогатько Т.И., Мозговая Л.Ф., Колесова Э.А. Антимикробная активность растений ботанических садов Ашхабада и Душанбе // Фитонциды, их биологическая роль и значение для медицины и народного хозяйства. Киев, 1967. С. 102–106.
2. Головкин Б.Н., Руденская Р.Н., Трофимова И.А., Шретер А.И. Биологически активные вещества растительного происхождения. М.: Наука, 2001. Т. 2. 764 с.
3. Петрова Н.В., Медведева Н.А., Буданцев А.Л., Шаварда А.Л. Содержание кофейной, розмариновой и хлорогеновой кислот в листьях некоторых видов семейства Бурачниковые (Boraginaceae) // Химия растиельного сырья. 2015. №1. С. 211–215.
4. Magnani C., Isaac V.L.B., Correa M.A., Salgado H.R.N. Caffeic acid: a review of its potential use in medications and cosmetics // Anal. Methods. 2014. Vol. 6. Pp. 3203–3210. DOI: 10.1039/c3ay41807c.
5. Holzmannova V. Rosmarinic acid and its biological activity // Chem. Listy. 1996. Vol. 90. N8. Pp. 486–496.
6. Ou S., Kwok K.C. Ferulic acid: pharmaceutical functions, preparation and applications in foods // J. Sci. Food Agric. 2004. Vol. 84. Pp. 1261–1269. DOI: 10.1002/jsfa.1873.

7. Буданцев А.Л., Лесиовская Е.Е. Розмариновая кислота: источники и биологическая активность // Раст. ресурсы. 2012. Т. 48, вып. 3. С. 453–468.
8. Liu P., Yuan B., Yin D., Miao F. Accumulation laws of main medicinal ingredients in different part of *Prunella vulgaris* L. // Acta Agric. Bor.-Occid. Sin. 2010. Vol. 19. N10. Pp. 137–140.
9. Буданцев А.Л., Шаварда А.Л., Медведева Н.А., Петрова Н.В., Леострин А.В. Содержание розмариновой кислоты в листьях некоторых видов семейств *Lamiaceae* и *Boraginaceae* // Раст. ресурсы. 2015. Т. 51, вып. 1. С. 105–116.
10. Zhang L.Z., Qin W., Zhang X.H. Assay method for contents of caffeic acid and rosmarinic acid in the different parts of *Prunella vulgaris* L. // Beijing Univ. Trad. Med. 2007. Vol. 30. Pp. 343–345.

ВЛИЯНИЕ МЕСТА И ВРЕМЕНИ СБОРА НА СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРОФИЛЛА И КАРОТИНОИДОВ В ЛИСТЬЯХ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ (*URTICA DIOICA* L.)

В.Ю. Чиркова, Е.А. Шарлаева, А.И. Макаренкова

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

Фармакологическая ценность растений во многом определяется качественным и количественным составом биологически активных веществ, в том числе пигментов – хлорофиллов, каротиноидов, антоцианов и др. Хлорофилл – основной фотосинтетический пигмент зеленого цвета, относящийся к Mg-порфиринам, известный своей антимикробной, тонизирующей активностью, способный стимулировать работу сердца, нервно-мышечного аппарата, дыхательной системы и т.д. Сходство структуры хлорофилла с гемоглобином крови, определяет применение его препаратов в качестве средств усиливающих процессы кроветворения [1].

Каротиноиды – пигменты от желтого до красно-оранжевого цвета, представляющие собой полиненасыщенные соединения терпенового ряда. Они определяют окраску цветов и плодов растений, а в зеленых листьях маскируются большим количеством хлорофилла. В живых организмах они действуют как фотопротекторы и антиоксиданты, на молекулярном и клеточном уровне предотвращают трансформации, индуцированные окислителями, генотоксическими веществами, рентгеновским и УФ-излучением, поддерживают стабильность генома, резистентность организма к мутагенезу и канцерогенезу. Каротиноиды способствуют нормализации обмена веществ, росту и развитию организма [2, 3].

Богатым растительным источником хлорофиллов и каротиноидов является крапива двудомная (*Urtica dioica* L.) – многолетнее травянистое растение, произрастающее в различных экологических условиях. Она используется человеком в качестве лекарственного и пищевого растения, что обусловлено наличием в ее составе различных биологически активных веществ, содержание которых зависит от фазы развития растений. Химический состав определяется также состоянием окружающей среды, местом произрастания, природно-климатическими условиями и др. [4]. В связи с чем, изучение влияния места и времени сбора растительного сырья на содержание биологически активных веществ, является актуальным вопросом.

В данной работе представлен анализ содержания хлорофилла и каротиноидов, которые определяли в спиртовых экстрактах из измельченных листьев крапивы двудомной *Urtica dioica* L., собранной в период с конца мая до середины июля в окрестностях г. Барнаула и с. Борисово Залесовского района. Высушивание материала осуществляли на воздухе без доступа прямых солнечных лучей, фиксируя окончание сушки по ломкости сырья. Количественное определение пигментов проводили спектрофотометрическим методом (Shimadzu UV-1800), рассчитывая содержание каротиноидов (в пересчете на виолоксантин) и хлорофилла в процентах в пересчете на абсолютно сухое сырье [5]. Исследование проводилось в трехкратной биологической и аналитической повторностях. Статистическую обработку данных проводили с использованием программы Microsoft Office Excel.

Анализ содержания хлорофилла в экстрактах из листьев *U. dioica* показал, что наибольшее его количество накапливается в июне, как в образцах, собранных в окрестностях г. Барнаула (0,48%), так и в сырье из окрестностей с. Борисово (0,75%) (рис. 1). Минимальное же его содержание отмечено в мае и июле в образцах из города (0,11%) и села соответственно (0,14%).

Выявленные различия по содержанию хлорофилла в экстрактах из листьев крапивы, собранной в городской и сельской местности, статистически значимы ($p<0,05$). Причем в листьях крапивы, собранной в селе, содержание хлорофилла в мае и июне достоверно выше, чем в образцах, собранных в городе, а в июле наоборот – содержание пигмента в 2,7 раза выше в экстрактах крапивы, произрастающей в г. Барнауле.

При анализе накопления каротиноидов в листьях крапивы двудомной, произрастающей в сельской местности, было выявлено, что их содержание максимально в июне – 0,45%. В июле оно достоверно ниже ($p<0,05$), чем в другие месяцы и составляет 0,14%. В мае количество каротиноидов достигает 0,21%, что достоверно ниже, чем в июне, но существенно выше, чем в июле (рис. 2).

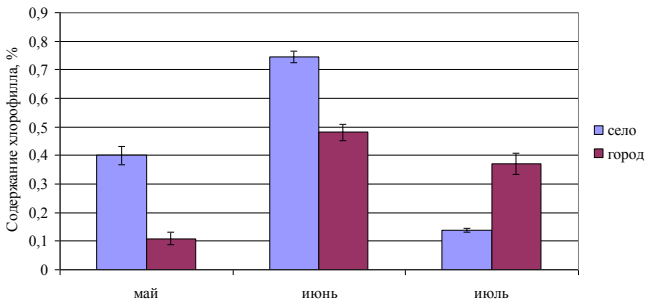


Рис. 1. Динамика содержания хлорофилла в листьях крапивы двудомной

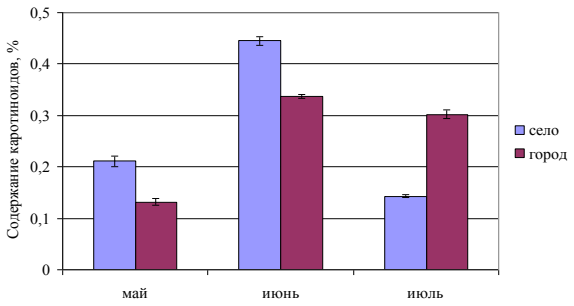


Рис. 2. Динамика содержания каротиноидов в листьях крапивы двудомной

В образцах, собранных в городе, максимальное содержание каротиноидов также отмечено в июне – 0,34%, что достоверно выше ($p<0,05$), чем в другие месяцы, но значительно ниже, чем в листьях крапивы, произрастающей в окрестностях села. В отличие от сырья, собранного в сельской местности, в образцах из города наименьшее количество каротиноидов было выявлено в мае (0,13%). При этом было отмечено, что в мае и июне их содержание выше в измельченном сырье, собранном в сельской местности, а в июле содержание пигмента в экстрактах крапивы, собранной в городе, более чем в 2 раза превышало аналогичный показатель для образцов из окрестностей села.

Таким образом, установлено, что максимум накопления хлорофилла и каротиноидов в листьях крапивы двудомной (*Urtica dioica* L.) приходится на июнь – начало периода цветения данного растения. Наибольшее количество анализируемых пигментов чаще отмечается в экстрактах из листьев крапивы двудомной, произрастающей в сельской местности.

Список литературы

1. Федосеева Л.М., Малолеткина Т.С. Изучение и сравнительная оценка липофильных веществ зеленых, красных и черных листьев бадана толстолистного, произрастающего на Алтае // Химия растительного сырья. 1999. №2. С. 113–117.
2. Шашкина М.Я., Шашкин П.Н., Сергеев А.В. Биодоступность каротиноидов // Вопросы медицинской химии. 1999. №2. С. 8–12.
3. Ушанова В.М., Лебедева О.И., Репях С.М. Исследование влияния условий произрастания на химический состав крапивы двудомной (*Urtica dioica* L.) // Химия растительного сырья. 2001. №3. С. 97–104.
4. Тринеева О.В., Сливкин А.И., Сафонова Е.Ф. Определение гидроксикоричных кислот, каротиноидов и хлорофилла в листьях крапивы двудомной (*Urtica dioica* L.) // Химия растительного сырья. 2015. №3. С. 105–110.
5. Тринеева О.В., Сливкин А.И. Сравнительная характеристика пигментного состава сырья и масляного экстракта листьев крапивы двудомной // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2016. №1(14). С. 142–148.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ЛИСТЬЯХ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ (*URTICA DIOICA* L.), ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ АЛТАЙСКОГО КРАЯ

Е.А. Шарлаева, В.Ю. Чиркова, А.И. Макаренкова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: sharlaeva1@mail.ru

Крапива двудомная (*Urtica dioica* L.) – многолетнее травянистое растение, широко известное своими фармакологическими свойствами. В лекарственных целях применяют листья, корни и семена, которые богаты витаминами и другими биологически активными веществами. Листья крапивы содержат дубильные вещества, органические кислоты, протопорфирин, кверцетин, уртицин, гистамин, воск, каротиноиды, витамины (B_2, B_3, С, К, Е), макро- и микроэлементы. В официальной и народной медицине крапива применяется в виде настоев, вытяжек и отваров как кровоостанавливающее, поливитаминное, противовоспалительное, тонизирующее и антисептическое средство [1].

Органические кислоты известны как соединения с широким спектром биологического действия. Они обладают антиоксидантными, иммуномодулирующими и витаминными свойствами, принимают участие в обмене веществ, нормализуют деятельность пищеварительной системы, оказывают желчегонное действие и создают благоприятные условия для жизнедеятельности полезных микроорганизмов кишечника [2].

Образование и накопление в лекарственных растениях фармакологически активных веществ является динамическим процессом. Существенную роль в этом играют возраст растений, фаза вегетации, время сбора, а также такие особенности географической обстановки, как широта и долгота места произрастания, его экспозиция, близость водных бассейнов и т.д. [3]. Целью исследования являлось изучение влияния места и времени сбора на содержание органических кислот в листьях крапивы двудомной.

В качестве объекта исследования были использованы измельченные листья *U. dioica*, заготовленные в период с мая по июль на территории Алтайского края – в окрестностях г. Барнаула и с. Борисово Залесовского района. Сушку лекарственного сырья проводили на воздухе без доступа прямых солнечных лучей. Окончание сушки определяли по ломкости сырья. В полученных образцах титриметрическим методом определяли содержание аскорбиновой и свободных органических кислот, методом спектрофотометрии – содержание суммы гидроксикоричных кислот (ГКК) [4]. Для определения количества биологически активных веществ в листьях крапивы готовили серии извлечений, которые анализировали в трехкратной повторности. Полученные данные были обработаны с использованием методов вариационной статистики в программе Microsoft Office Excel.

Аскорбиновая кислота является главным водорастворимым антиоксидантом, который защищает организм от свободных радикалов и восстанавливает окисленный витамин Е в его антиоксидантную форму. Витамин С участвует в транспорте электронов окислительно-восстановительных процессов и является восстановителем, легко переходя в дегидроаскорбиновую кислоту [5].

Анализ содержания витамина С в исследуемом сырье показал, что динамика накопления аскорбиновой кислоты в листьях крапивы, собранной в окрестностях города и села, была различной. В образцах из сельской местности содержание витамина в мае и июне практически не отличалось, в июле наблюдалось его резкое снижение. В листьях крапивы, собранной в окрестностях города, шло нарастание показателя от мая к июню и существенное снижение содержания витамина С к концу периода наблюдения (рис. 1).

В мае и июле образцы крапивы, собранные в окрестностях г. Барнаула и с. Борисово, достоверно отличались по содержанию аскорбиновой кислоты (май – 0,78 и 0,83%, июль – 0,75 и 0,78% соответственно, $p<0,05$), а в период максимального накопления (июне) различия между ними были недостоверны (0,84 и 0,86% соответственно).

Гидроксикоричные кислоты – наиболее распространенные полифенольные кислоты высших растений, которые в экспериментах проявляют антиоксидантные, антирадикальные свойства, обладают иммуностимулирующей, противовирусной и противовоспалительной активностью [6].

При анализе суммы ГКК (в пересчете на хлорогеновую кислоту) было выявлено, что в листьях крапивы двудомной, собранной в сельской местности, происходило постепенное увеличение данного показателя в течение всего периода исследования. Если в мае содержание ГКК составляло 6,59%, то в июне и июле – 8,81 и 9,05% соответственно (рис. 2).

Для образцов, собранных в городе, характерно резкое увеличение показателя от мая к июню и значительное снижение в июле. Так в мае сумма ГКК составляла 3,18%, в июне содержание кислот увеличилось практически в 3 раза (10,32%), снижаясь в июле до 5,28%. Сравнительный анализ сырья из разных мест сбора показал, что в мае и июле содержание ГКК в образцах крапивы из сельской местности существенно выше, а в июне – ниже, чем в крапиве двудомной, собранной в окрестностях города (рис. 2).

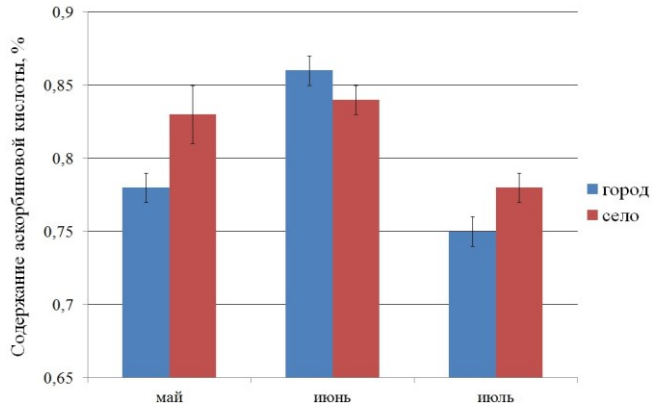


Рис. 1. Динамика содержания аскорбиновой кислоты в листьях крапивы двудомной

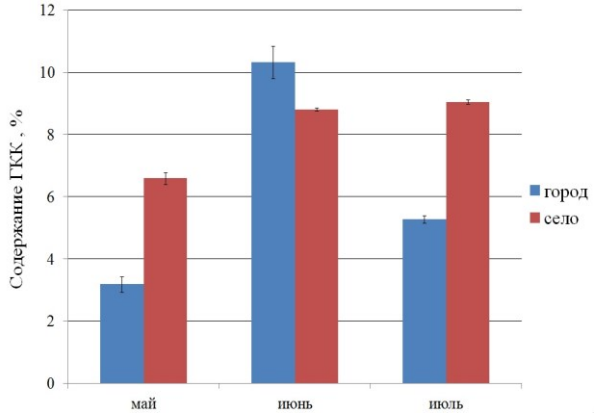


Рис. 2. Динамика содержания гидроксикоричных кислот в листьях крапивы двудомной

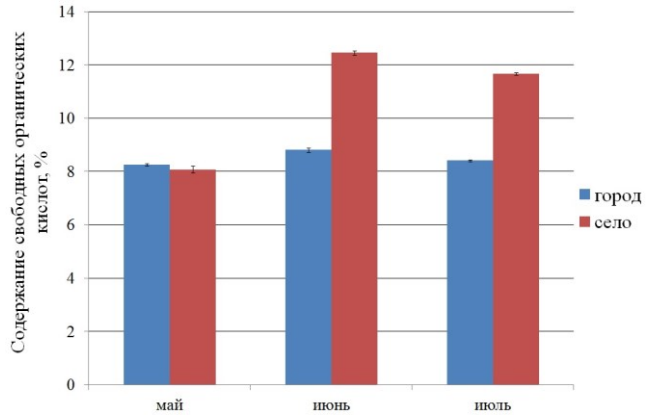


Рис. 3. Динамика содержания свободных органических кислот в листьях крапивы двудомной

Оценка содержания суммы свободных органических кислот в пересчете на яблочную кислоту в абсолютно сухом сырье показала, что количество определяемых кислот в листьях крапивы, произрастающей в окрестностях Барнаула, практически не изменялось и составляло в среднем 8,49% (рис. 3). В образцах крапивы двудомной, собранной в с. Борисово, содержание органических кислот варьировало от 8,08 до 12,46%. При этом минимальное содержание выявлено в мае, а максимум накопления отмечен в июне. Существенные различия по содержанию органических кислот в листьях крапивы из разных мест произрастания выявлены в летние месяцы, причем большее содержание отмечено в образцах из окрестностей с. Борисово (июнь – 12,46 и 8,81%, июль – 11,67 и 8,41% – в образцах из села и города соответственно).

Таким образом, согласно полученным данным максимальное количество витамина С, гидроксикоричных и свободных органических кислот в листьях крапивы двудомной накапливается в июне (в начале периода цветения) не зависимо от места произрастания.

Список литературы

1. Карпухин М.Ю., Юрин А.А., Чусовитина К.А. Использование крапивы двудомной (*Urtica dióica* L.) в фитотерапии // Аграрное образование и наука. 2019. №4. С. 25.
2. Сергунова Е.В., Марахова А.И., Аврач А.С. Методы количественного определения органических кислот в лекарственном растительном сырье и водных извлечениях // Фармация. 2013. №4. С. 8–11.
3. Черных Е.Л., Мильшина Л.А., Гоголева О.В., Первышина Г.Г. Влияние экологических факторов и периода вегетации на содержание биологически активных веществ в некоторых видах растительного сырья Красноярского края // Вестник КрасГАУ. 2012. №11. С. 128–131.
4. Тринеева О.В., Сливкин А.И., Воропаева С.С. Определение органических кислот в листьях крапивы двудомной // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2013. №2. С. 215–219.
5. Свириденко В.Г., Хаданович А.В., Лысенкова А.В., Филиппова В.А. Накопление микроэлементов и аскорбиновой кислоты в лекарственных растениях // Проблемы здоровья и экологии. 2012. №3(33). С. 137–142.
6. Ronsted N., Gbel E., Franzyk H., Jensen S.R., Olsen C.E. Chemotaxonomy of Plantago. Iridoid glucosides and caffeoyl phenylethanoid glycosides // Phytochemistry. 2000. N55. Pp. 337–348.

ЭКСТРАКЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОПОЛИСА ВОДОЙ В СУБКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Л.В. Павлова, И.А. Платонов, Е.А. Новикова, С.А. Пудовкина

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское ш., 34, Самара, 443086 (Россия), e-mail: lora-pavlova@mail.ru

Применение субкритической воды в целях переработки растительного сырья является перспективным направлением развития экстракционных технологий, а также отвечает требованиям экологической безопасности. Экстракты на водной основе обладают большей биодоступностью, а также не имеют возрастных ограничений в отличие от этанольных экстрактов, при этом эффективность экстракции водой в субкритических условиях не уступает традиционным видам приготовления экстрактов [1].

Прополис, как исходное сырье для получения субкритических водных экстрактов, до настоящего времени не рассматривался. При этом экстракт прополиса является основным компонентом ряда лекарственных средств, обладающих антибактериальным и регенерирующим действием [2].

Целью данного эксперимента являлась оценка эффективности извлечения биологически активных компонентов прополиса в среде субкритической воды. В ходе эксперимента были получены водные экстракты из прополиса при температурах 130 и 160 °С, давлении 5 МПа в динамическом режиме при скорости потока экстрагента 1,7 мл/мин. Оценку эффективности экстракции определяли гравиметрическим методом, а также методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) по качественному составу и интенсивности хроматографических пиков.

Максимальное извлечение компонентов в динамическом режиме происходит после прохождения 5 мл экстрагента. Гравиметрический анализ показал, что извлечение нелетучих компонентов прополиса эффективнее происходит при температуре экстракции 160 °С. На извлечение летучих органических соединений (ЛОС) прополиса температура не оказала значительного влияния. Качественный состав ЛОС полученных экстрактов, как показал ГХ-МС анализ, не имеет отличий между собой. Основными ЛОС являются различные фенолы, бензойная кислота и ее эфиры, ванилин и его производные, конифериловый альдегид, сакуранин. Таким образом, полученные водные экстракты прополиса вследствие содержания природных консервантов (бензойная кислота, фенолы), вероятно, могут сохранять свои свойства значительное время. Это еще предстоит установить. К тому же водные экстракты прополиса, полученные в субкритических условиях, могут служить основой для получения лекарственных препаратов.

Список литературы

1. Pavlova L.V., Platonov I. A., Kurkin V.A., Afanasyeva P.V., Novikova E.A. Mukhanova I.M. Evaluation of the Extraction Efficiency of Biologically Active Compounds from Chamomile Flowers (Chamomilla recutita R.) Grown in the Samara Region by Extractants in the Subcritical State // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2018. Vol. 12. N8. Pp. 1212–1224.
2. Хисматуллина Н.З. Апитерапия. Пермь: Мобиле, 2005. 296 с.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СМЕСИ КВЕРЦЕТИНА И ГЛЮКОЗЫ

С.Г. Мамылов, И.О. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: mamylov@solid.nsc.ru

Исследуется возможность механохимического взаимодействия флавоноидов растительного сырья с глюкозой и образование глюкозидов флавоноидов, например, кверцетина. Механохимическая активация позволяет провести взаимодействие, труднодостижимое другими методами. Одной из предпочтительных структур при взаимодействии кверцетина и глюкозы является гликозид изокверцитрин [1]. В [2] рассматривалось квантово-химическое моделирование ИК-спектров кверцетина, глюкозы и изокверцитрина, их сравнение со спектрами эталонных веществ. Там же приведены ИК-спектры механохимически активированной смеси кверцетина и глюкозы, показано обнаружение полос поглощения, соответствующих образованию гликозидной связи. Все рассматриваемые соединения обладают невысокой термической устойчивостью, что в условиях механохимической обработки может оказаться определяющим фактором.

В [3] методом синхронного термического анализа исследовалось взаимодействие кверцетина и глюкозы при нагревании. Было показано существование отдельных стадий взаимодействия, приведены температуры начала стадий и рассчитаны их энергии активации. Показано влияние механохимической активации на процесс взаимодействия, которое заключалось в изменении энергии активации и сдвигу начала стадий в область более низких температур. Дальнейшее развитие исследования взаимодействия кверцетина и глюкозы – изучение химической природы стадий.

В настоящей работе проводится квантово-химического моделированияе термодинамических характеристик реагентов и продуктов (Gaussian09, B3LYP/6-31+G). Из полученных результатов моделирования построены температурные зависимости энергии Гиббса (ΔG) реакций. Обнаружено, что прямое взаимодействие кверцетина и глюкозы с образованием изокверцитрина маловероятно, так как в интересующем диапазоне температур 25–300 °С значение энергии Гиббса положительно ΔG>0.

В [4, 5] считается, что термическое разложение глюкозы начинается с плавления и отщепления молекулы воды. Одним из продуктов термолиза глюкозы при температурах выше 300 °С является внутренний гликозид левоглюкозан [5].

Моделирование этого маршрута в качестве первичного показывает, что температурная зависимость энергии Гиббса имеет спадающий характер. Это свидетельствует о возможности протекания отмеченной реакции.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10200). Работа выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

Список литературы

1. Мамылов С.Г., Ломовский О.И. Моделирование энергии связывания в гликозидах кверцетина и аномера D-глюкопиранозы или L-рамнопиранозы // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. С. 313–316.
2. Мамылов С.Г., Орлов Д.В. Механохимическое взаимодействие кверцетина и глюкозы. Обнаружение гликозидной связи в ИК-спектрах // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. С. 525–529.
3. Mamylov S., Lomovsky I., Lomovsky O. Thermal analisys of components of mechanochemical interaction of quercetin and glucose // Book of Abstracts CEEC-TAC5. Roma, 2019. P. 169.
4. Decomposition of glucose – NETZSCH Analysis and Testing. [Электронный ресурс]. URL: https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/materials-applications/us-applications/thermal-decomposition-of-glucose.
5. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 525 с.

ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДРЕВЕСИНЫ КЕДРА (СОСНЫ СИБИРСКОЙ) *PINUS SIBIRICA* DU TOUR.

Т.Е. Федорова, В.А. Бабкин

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: fte@irioch.irk.ru

Биомасса хвойных растений привлекает внимание исследователей как доступное растительное сырье, являющееся богатым источником различных биологически активных соединений – терпеноидов, фенольных соединений, полисахаридов [1]. Для эффективного комплексного использования древесных ресурсов необходима глубокая оценка химического состава различных частей дерева, которая позволит расширить спектр ценных продуктов, получаемых при их промышленной переработке, и снизить количество обременительных древесных отходов. В рамках изучения экстрактивных веществ биомассы деревьев хвойных видов Сибири с целью прогнозирования возможности получения ценных биологически активных продуктов было проведено исследование содержания экстрактивных веществ и химического состава фенольных соединений этилацетатного экстракта древесины кедра (сосны сибирской) *Pinus sibirica* Du Tour.

В работе использована древесина кедра *Pinus sibirica* Du Tour., пробы которой были отобраны в районе о. Байкал (Иркутская область, Шелеховский район, с. Моты) в апреле 2018 г. Экстракцию исходного измельченного сырья (размер частиц древесины 10–15 мм) проводили этилацетатом при температуре кипения растворителя (75–78 °С) при соотношении сырьё : экстрагент 1 : 10, время экстракции 4 ч. Получили экстракт I.

Высушенный экстракт I обрабатывали гексаном (1 : 10) настаиванием без нагрева в течение суток, обработку гексаном проводили дважды. Гексановый экстракт (экстракт II) содержал преимущественно смолистые вещества. Обработанный гексаном экстракт I содержал преимущественно фенольные соединения.

Отфильтрованное после экстракции этилацетатом и высушенное до постоянной массы при 105 °С сырьё (древесина) экстрагировали горячей водой. Соотношение твердого вещества и экстрагента 1 : 10, температура экстракции 90 °С, время экстракции 4 ч. В полученном водном экстракте III (преимущественно полисахариды) определяли содержание сухих веществ.

Анализ данных по экстракции древесины кедра различными растворителями (табл.) показывает, что количество экстрактивных веществ (полифенолов, смолистых веществ и полисахаридов) в древесине данного вида хвойных сопоставимо с содержанием этих соединений в древесине сосны, ели и пихты [2].

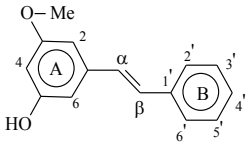
Подробное исследование химического состава полифенольного комплекса древесины кедра было проведено с помощью колоночной хроматографии обессмоленного этилацетатного экстракта древесины. Обессмоленный этилацетатный экстракт древесины кедра фракционировался на колонке силикагеля с использованием в качестве элюента смеси хлороформ-ацетон с увеличением доли последнего (от 0 до 100%). В экстракте было определено содержание мономерных (0–50% $(CH_3)_2CO$ в $CHCl_3$), олигомерных и полимерных фенольных соединений (50–100% $(CH_3)_2CO$ в $CHCl_3$).

В результате были выделены и охарактеризованы доминирующие мономерные фенольные соединения (**1**–**4**) и фракции олигомерных и полимерных полифенолов.

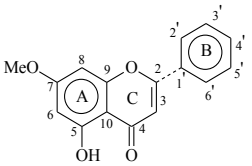
На основании данных спектроскопии ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C установлено, что основными мономерными фенольными экстрактивными веществами древесины кедра являются стильбен - монометиловый эфир пиносильвина (**1**) и флавоноиды - тектохризин (**2**), пиноцембрин (**3**) и пинобанксин (**4**), а также олигомерные и полимерные фенольные соединения. Содержание монометилового эфира пиносильвина (**1**) в обессмоленном этилацетатном экстракте древесины кедра составило 15,5%отн., а в древесине кедра – 0,25% от а.с.в. Этот стильбен является доминирующим мономерным соединением полифенольного комплекса древесины кедра.

Выход экстрактивных веществ из древесины кедра

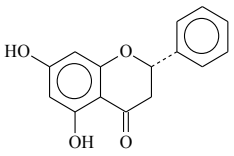
Выход этилацетатного экстракта (I),% от а.с.в.	Выход гексанового экстракта (II), % от а.с.в.	Выход фенольных соединений, % от веса экстракта I	Выход водного экстракта (III), % от а.с.в.
1,6	0,86	45,9	2,71



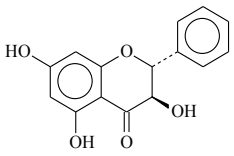
1



2



3



4

Предварительное исследование олигомерной и полимерной фракции этилацетатного экстракта показало, что в состав олигомеров древесины кедра, вероятно, входит сложная смесь производных стильбена пиносильвина и флавоноидов с включением углеводных остатков. Содержание фракции олигомерных и полимерных фенольных соединений в обессмоленном этилацетатном экстракте древесины кедра составило 24,9%отн., а в древесине кедра – 0,39% от а.с.в.

Биологическая активность стильбенов и флавоноидов – фенольных соединений, встречающихся во многих растительных источниках и пищевых продуктах - имеет много аспектов и весьма разнообразна [1, 3–6].

Стильбен пиносильвин является мощным естественным фитоалексином – противогрибковым и антибактериальным агентом для древесины видов сосны [3]. Изучение противоопухолевой активности ряда стильбенов - астрингенина, пиносильвина, резвератрола и рапонтигенина показало, что эти стильбены обладают противораковой активностью в клеточной линии лейкемии HL60 и клеточной линии HCT-116 (аденокарцинома толстой кишки) и могут быть перспективными кандидатами для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта (колоректальный рак, колит, желудочно-кишечные изъязвления) и печени (цирроз печени, гепатит, гиперлипидемия) [3], а также учитывая проявляемую ими антиоксидантную активность – для профилактики и лечения заболеваний, связанных с окислительным стрессом [3, 4]. Также имеются сообщения о противовоспалительных свойствах пиносильвина и монометилового эфира пиносильвина (они снижают экспрессию воспалительных генов и воспалительные реакции in vivo) и о сильных ингибирующих эффектах в отношении роста грамположительных человеческих патогенов *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus* и *Listeria monocytogenes* [5].

Флавоноиды, идентифицированные в древесине кедра – пиноцембрин и пинобанксин, также обладают антиоксидантными и антипролиферативными свойствами, ингибируют перекисное окисление липопротеинов низкой плотности и снижают содержание пероксильных радикалов [5, 6]. Исследование антимикробной активности пиноцембрина и производного пинобанксина – пинобанксин-3-ацетата показали, что они активны в отношении грамположительных бактерий *Streptococcus mutans* и *Streptococcus sorbinus*[4].

Таким образом, на основании литературных данных, можно предполагать высокую биологическую активность полифенольного комплекса древесины кедра и прогнозировать направления дальнейшего изучения биологической активности суммарной полифенольной фракции. Проведенные исследования показали, что древесина кедра обладает хорошим потенциалом в области глубокой химической переработки хвойных, что способно дать в будущем новые инновационные продукты различного практического применения на основе доминирующих экстрактивных соединений биомассы этого вида хвойных.

Список литературы

1. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск, 2011. 236 с.
2. Остроухова Л.А., Федорова Т.Е., Онучина Н.А., Левчук А.А., Бабкин В.А. Определение количественного содержания экстрактивных веществ из древесины, корней и коры деревьев хвойных видов Сибири: лиственницы (*Larix sibirica* L.), сосны (*Pinus sylvestris* L.), пихты (*Abies sibirica* L.), ели (*Picea obovata* L.) и кедра (*Pinus sibirica* Du Tour.) // Химия растительного сырья. 2018. №4. С.185–195.
3. Seppanen S.-K., Syrjala L., von Weissenberg K., Teeri T.H., Paajanen L., Pappinen A. Antifungal activity of stilbenes in *in vitro* bioassays and in transgenic *Populus* expressing a gene encoding pinosylvin synthase // Plant Cell Reports. 2004. Vol. 22. Pp. 584–593.
4. Roupe K.A., Remsberg C.M., Yanez J.A., Davies N.M. Pharmacometrics of stilbenes: seguing towardsthe clinic // Current Clinical Pharmacology. 2006. Vol. 1. Pp. 81–101.
5. Metsämuuronen S., Siren H. Bioactive phenolic compounds, metabolism and properties: a review on valuable chemical compounds in Scots pine and Norway spruce // Phytochemistry Reviews. 2019. Vol. 18. Pp. 623–664
6. Neacsu M., Eklund P.C., Sjoholm R. E., Pietarinen S. P, Ahotupa M. O, Holmbom B. R., Willfor S. M. Antioxidant flavonoids from knotwood of Jack pine and European Aspen // Holz als Roh- und Werkstoff. 2007. Vol. 65. Pp. 1–6.

ПРОНИЦАЕМОСТЬ АГЛИКОНОВ НЕКОТОРЫХ ФЛАВОНОИДОВ В CACO2-МОДЕЛИ

В.М. Косман, К.В. Тютина, Ю.В. Дадали, М.В. Карлина

Санкт-Петербургский институт фармации, ул. Заводская, 3, корп. 245, г.п. Кузьмоловский, 188663 (Россия), e-mail: kosman.vm@doclinika.ru

Флавоноиды – крупнейший класс растительных полифенолов. Они относятся к числу наиболее изученных соединений растительной природы из-за их фармакологической и терапевтической активности [1]. Для всасывания и метаболизма флавоноидов, наиболее часто используемых в виде лекарственных форм для перорального приема, значимы процессы, проходящие желудочно-кишечном тракте и в особенности в тонком и толстом кишечнике [2].

Для оценки моделирования процессов всасывания и проницаемости in vitro используют монослой клеток линии Caco-2 (гетерогенные клетки аденокарциномы толстого кишечника человека) [3, 4]. Суть теста заключается во внесении исследуемого соединения в донорный компартмент специального планшета, содержащего монослой клеток в качестве «живой мембраны», с последующей оценкой содержания внесенного соединения в акцепторном компартменте.

Целью данной работы являлся анализ способности агликонов некоторых флавоноидов различных классов проникать через монослой клеток в модели Caco-2 в условиях in vitro.

В работе в качестве тестируемых соединений при оценке проницаемости и стандартных образцов (СО) при разработке и валидации методик количественного определения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым (УФ) детектированием в буферных средах использованы кверцетин (>95%, Sigma-Aldrich, США), лютеолин (98,8%, Energy Chemical, Китай), нарингенин (98%, Energy Chemical, Китай), апигенин (≥ 98%, Energy Chemical, Китай).

Анализ проб, полученных при оценке проницаемости, выполнен на хроматографе высокого давления фирмы Shimadzu (Япония) с диодно-матричным детектором, колонкой Luna C_{18} (2) 4,6×150 мм (размер частиц сорбента 5 мкм) и предколонкой (3 мм) заполненной тем же сорбентом (Phenomenex, США) в изократическом режиме элюирования смесью 0,03% раствора трифторуксусной кислоты и ацетонитрила в соотношении 65 : 35, скорость подачи элюента 1 мл/мин, дозируемый объём проб 20 мкл, длина волны детектирования 370 нм (кверцетин), 346 нм (лютеолин); смесью тех же растворителей в соотношении 60:40, длина волны детектирования 292 нм (нарингенин), 336 нм (апигенин). Регистрация и обработка хроматограмм выполнена с помощью программного обеспечения LabSolutions LCSolution Version 1.25 (Shimadzu, Япония).

Оценка проницаемости включала в себя три основных экспериментальных этапа: рутинное культивирование, оценку цитотоксичности и собственно оценку проницаемости.

Рутинное культивирование клеток проводили согласно рекомендациям [6]. Использовали клетки линии Caco-2 (колоректальная аденокарцинома человека, коллекция культур клеток позвоночных, ФГБУН Институт Цитологии РАН). Субкультивирование (пересев) клеток проводили по достижению ими 80–90% монослоя 1–2 раза в неделю. Для подтверждения образования клеточного монослоя и его оценки периодически в процессе культивирования клеток с помощью Millicell® ERS-2 Вольт-Ом-метра выполнено измерение трансэпителиального электрического сопротивления (ТЭС).

Для изучения повреждающего действия исследуемых соединений на клеточный монослой (оценка цитотоксичности) выполняли совместную экспозицию клеток с раствором люцифера желтого (Lucifer Yellow, LY, L0259, Sigma) и исследуемого соединения. Количество LY в пробах определяли флуориметрически (длина волны возбуждения – 428 нм, длина волны испускания – 536 нм) с помощью калибровочной зависимости, построенной на основании данных для стандартных растворов LY в диапазоне концентраций 0,1 мкМ-10 мкМ. На основании полученных данных рассчитывали коэффициент проницаемости P_{app} (Apparent Permeability). Повреждающее действие исследуемых веществ оценивали путем сравнения, рассчитанного для них P_{app} с аналогичной величиной, полученной для контрольной пробы (клетки, экспонированные только с LY). P_{app} максимальной нецитотоксической концентрации тестируемого объекта не должна превышать P_{app} контроля.

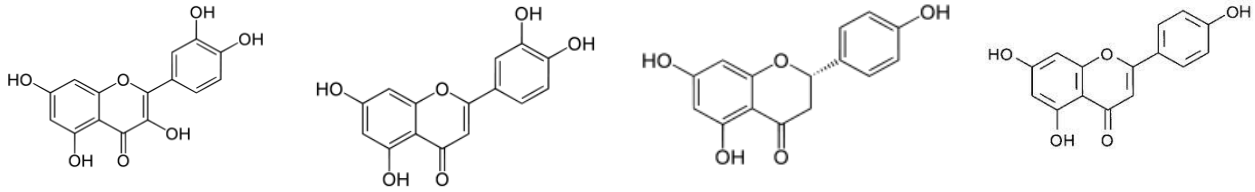
Эксперименты по оценке проницаемости проводили в 12-луночных планшетах. Для воспроизведения условий тонкого кишечника эксперименты выполнены в условиях градиента pH. Для его создания в апикальном компартменте использовали буферный раствор со значением pH 6,0–6,5, а в базолатеральном – буферный раствор со значением pH 7,2–7,4. Рабочие растворы исследуемых веществ вносили в донорный компартмент; систему инкубировали при температуре 37 °С; через определенные промежутки времени отбирали пробы из акцепторного компартмента. Полученные пробы анализировали на содержание внесенных аналитов (агликонов флавоноидов) методом ВЭЖХ-УФ. На основании полученных данных рассчитывали значения коэффициента проницаемости P_{app}. Оценка проницаемости выполнена в апикально-базолатеральном (A→B, прямом) и базолатерально-апикальном (B→A, обратном) направлениях.

Флавонол кверцетин, флавоны лютеолин и апигенин, флаванон нарингенин (рис.) – агликоны флавоноидов различных классов, относящихся к группе природных фенольных соединений растительного происхождения.

Подобраны оптимальные хроматографические условия их определения методом ВЭЖХ-УФ; установлено, что компоненты буферных сред, использованных при оценке проницаемости (буферные растворы с pH 7,4 и 6,5), не оказывают существенного влияния на хроматографическую картину; какой-либо специфической подготовки проб перед ВЭЖХ-анализом не требуется; допустимо использовать единое уравнение регрессии для дальнейшей обработки данных. Методики анализа кверцетина, лютеолина, нарингенина и апигенина в буферных средах валидированы по параметрам – специфичность, аналитическая область и линейность, правильность и прецизионность на уровне повторяемости (сходимости) в соответствии с рекомендациями [7, 8] (табл. 1).

По итогам экспериментов по оценке цитотоксичности определен рабочий диапазон концентраций, приемлемый для выполнения основного теста: исследуемые соединения в концентрациях 10–100 мкг/мл не оказывали повреждающего действия на клетки. Результаты оценки проницаемости исследуемых соединений приведены в таблице 2.

Кверцетин не был обнаружен в пробах из акцепторных компартментов, т.е. он не обладал проницаемостью в изученных концентрациях. Обнаружено, что лютеолин в условиях эксперимента обладал проницаемостью только в прямом направлении в высоких концентрациях (75–100 мкг/мл); апигенин – в прямом направлении в диапазоне концентраций 20–50 мкг/мл; нарингенин довольно хорошо проникал как в прямом, так и в обратном направлениях в диапазоне концентраций 10–50 мкг/мл.



кверцетин лютеолин нарингенин апигенин

Структурные формулы исследуемых соединений

Таблица 1. Валидационные параметры методик определения кверцетина, лютеолина, нарингенина и апигенина в буферных средах

Валидационные параметры	Значение для соединения			
	Кверцетин	Лютеолин	Нарингенин	Апигенин
Аналитическая область, мкг/мл	0,15–110	0,05–100	0,025–100	0,025–104
Уравнение регрессии*	Y=31718·X+1102	Y=36760·X-299	Y=73125·X-312	Y=87120·X-202
Коэффициент корреляции r	0,9996	0,9998	0,9995	0,9999
Правильность, %				
ВПКО**	0,65	0,03	1,14	0,46
Средний КК	3,76	5,72	5,04	2,21
Низкий КК	14,97	6,60	5,60	1,11
НПКО	10,09	1,73	4,10	11,11
Прецизионность, %				
ВПКО	12,77	1,78	0,14	0,26
Средний КК	4,87	0,30	0,15	0,04
Низкий КК	6,68	11,5	3,16	3,20
НПКО	13,03	2,89	2,89	1,72

Примечания. * – Y – площадь пика соединения, X – концентрация соединения, мкг/мл; ** – ВПКО – верхний предел количественного определения, КК – контроль качества, НПКО – нижний предел количественного определения.

Таблица 2. Результаты оценки клеточной проницаемости некоторых агликонов флавоноидов в Caco-2 модели

Объект исследования	Концентрация	Направление	$P_{app} \cdot 10^{-4}$, см/сек	Среднее	SD
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Кверцетин	100 мкг/мл 75 мкг/мл 50 мкг/мл 20 мкг/мл 10 мкг/мл	A → B	–**	–	–
Лютеолин	100 мкг/мл 75 мкг/мл 50 мкг/мл 20 мкг/мл 10 мкг/мл	A → B	0,016 0,015 – –	0,016 0,015 – –	0 0 – –

Окончание таблицы 2

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Нарингенин	50 мкг/мл	А → В	0,069; 0251	0,160	0,13
	20 мкг/мл		0,067	0,067	0
	10 мкг/мл		0,053; 0,162	0,107	0,08
	50 мкг/мл	В → А**	0,122	0,122	0
	10 мкг/мл		0,101	0,101	0
Апигенин	50 мкг/мл	А → В	0,026	0,026	0
	20 мкг/мл		0,050	0,050	0

Примечание. * – здесь и далее прочерк «–» означает, что эксперимент был проведён, но данных о проницаемости не получено (вещество не проницает); ** – оценка в обратном направлении выполнена при условии значимой проницаемости в прямом направлении.

Ограниченная проницаемость флавоноидов, а также выявленные различия, могут быть основанием для поиска путей модификации и изменения проницаемости соединений этого класса. Модель клеток линии Caco-2 удобна для проведения скрининга in vitro.

Список литературы

1. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пущино, 2013. 311 с.
2. Макарова М.Н., Макаров В.Г. Молекулярная биохимия флавоноидов (химия, биохимия, фармакология): руководство для врачей. СПб, 2010. 428 с.
3. Bohets H., Annaert P., Mannens G., Van Beijsterveldt L., Anciaux K., Verboven P., Meuldermans W., Lavrijsen K. Strategies for absorption screening in drug discovery and development // Current Topics in Medical Chemistry. 2001. Vol. 1. Pp. 367–383.
4. Huebert N.D., Dasgupta M., Chen Y. Using in vitro human tissues to predict pharmacokinetic properties // Current Opinion in Drug Discovery & Development. 2004. Vol. 7. Pp. 69–74.
5. Sambuy Y., De Angelis I., Ranaldi G., Scarino M.L., Stammati A., Zucco F. The Caco-2 cell line as a model of the intestinal barrier: influence of cell and culture-related factors on Caco-2 cell functional characteristics // Cell Biol. Toxicol. 2005. Vol. 21. N1. Pp. 1–26.
6. Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV изд. М.: МЗ РФ, 2018. Т. 1–4. 7019 с.
7. Руководство по валидации методик анализа лекарственных средств. М.: Министерство здравоохранения и социального развития РФ, 2007. 49 с.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА С ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНОМ

Е.В. Столповская, Н.Н. Трофимова, В.А. Бабкин

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: stel@irioch.irk.ru

Выбор металла из всего большого разнообразия металлов-комплексообразователей для синтеза комплексных соединений (КС), где в качестве лигандов выступают флавоноиды, прежде всего продиктован биологической ролью этих металлов в биохимических процессах.

Так, кобальт и марганец являются важнейшими для живых организмов микроэлементами - входят в активные центры ряда ферментов, участвуют во многих ключевых биохимических процессах белкового, углеводного, минерального и жирового обмена, кроветворения, стимулируют образование гемоглобина и эритроцитов (эритропоэз), поддерживают тканевое дыхание, активируют деятельность центральной нервной системы, регулируют функцию вегетативной нервной системы, щитовидной железы. Кроме того, кобальт является составной частью молекулы витамина B_{12} (кобаламина), обеспечивает метаболизм фолиевой кислоты, катехоламинов. Ионы кобальта наряду с ионами магния, цинка и марганца препятствуют образованию камней в мочевыводящей системе. Марганец принимает участие в защите организма от вредного воздействия радикалов, стимулирует процессы тканевого роста и регенерации, улучшает усвоение витаминов А, С и группы В, обладает гипогликемическим действием, участвует в обеспечении нормальной секреции инсулина и усиливает его действие, обеспечивает нормальную структуру и стабильность клеточных мембран, повышает эффекты цинка, меди, кобальта, необходим для нормального функционирования иммунной системы. Ионы Mn^{2+} наряду с ионами Mg^{2+} и Ca^{2+} чрезвычайно важны для поддержания определенной конформации нуклеиновых кислот [1].

В настоящее время экспериментально подтверждено, что некоторые комплексные соединения флавоноидов с ионами металлов (Fe^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} и др.) во многих случаях проявляют усиленную биологическую и фармакологическую активность по сравнению с активностью исходных флавоноидов [2–8].

Показана высокая антирадикальная активность комплекса кобальта(II) с кверцетином (стехиометрическое соотношение металл : флавоноидный лиганд Met : L 1 : 2), полученного в водно-этанольном растворе, более выраженная по сравнению с бутилгидроксианизолом по отношению к 2,2-дифенил-1-пикрилгидразильному радикалу, и слабовыраженная антимикробная активность [3]. КС кобальта(II) и марганца(II) с кверцетином (Met : L 1 : 1), полученные в растворах этанола, проявляют антибактериальную активность против бактериальных штаммов *Staphylococcus aureus* и *Klebsiella Pneumoniae*, сравнимую с активностью пенициллина. Кроме того, кобальтовый комплекс кверцетина проявляет значительную активность в отношении *Escherichia coli*, а марганцевый – в отношении *Bacillus cereus* [4]. В экспериментах *in vitro* выявлена высокая противоопухолевая активность и селективность КС марганца(II) с 4'-метокси-5,7-дигидроксиизофлавоном (Met : L 1 : 2), полученного в среде этанола, против пяти линий раковых клеток человека. Комплекс обладает более высокими эффектами ингибирования роста, чем свободный изофлавон и ион Mn^{2+}, и по эффективности превосходит цисплатин [5].

Проводится поиск количественных соотношений структура-свойство (QSAR) для КС флавоноид-металл и их активностей на различных моделях, позволяющих по структурам химических соединений предсказывать их свойства [6]. Методом масс-спектрометрии исследовано образование комплексов марганца(II) с гликозидами и соответствующими им агликонами флавоноидов разных типов и тройных комплексов с добавлением 2,2'-бипиридина в качестве вспомогательного лиганда, а также образование тройных комплексов кобальта(II) с моно- и дигликозидами флавоноидов разных типов. В большинстве случаев образуются соединения типа $[M^{II}(L\text{-}H)L]^+$, рутин преимущественно образует комплексы типа $[M^{II}(L\text{-}H)]^+$. Увеличение pH, повышающее депротонирование молекул флавоноидов, приводит к возможности образования электронейтральных комплексов типа $[M^{II}(L\text{-}H)_2]$ [7]. Предложены возможные структуры билигандных кобальтовых комплексов с флавоноидными моноглюкозидами на основе флавоноидов разных типов [8].

Цель настоящей работы состояла в исследовании и оптимизации реакций комплексообразования ионов Co^{2+} и Mn^{2+} с дигидрокверцетином (ДКВ) в водной среде. Проведение реакций в водных растворах предполагает экологическую безопасность процесса, что немаловажно при разработке технологий получения соединений, перспективных для использования в медицине. Для синтеза образцов КС в качестве исходных реагентов использовали ДКВ производства ООО ИНПФ «Химия древесины», выделенный из древесины лиственницы по технологии [9], и водорастворимые соли соответствующих металлов.

Для выявления оптимальных условий формирования КС была проведена оценка влияния на выход продуктов и их состав pH, мольного соотношения исходных реагентов и их концентраций, температуры раствора, продолжительности реакции.

Исследование влияния pH на образование комплексов показало, что при взаимодействии ДКВ с Co^{2+} изменение pH раствора от 6,0 до 7,0 приводит к формированию соединений с соотношением Met : L от 1 : 2 при pH 6,0 через 2 : 3 при pH 6,4–6,7 до 1 : 1 при pH 6,8–7,0. Проведение реакции ДКВ с Mn^{2+} при всех значениях pH в исследуемом диапазоне (6,5–7,9) приводит к формированию соединения с соотношением Met : L 1 : 1.

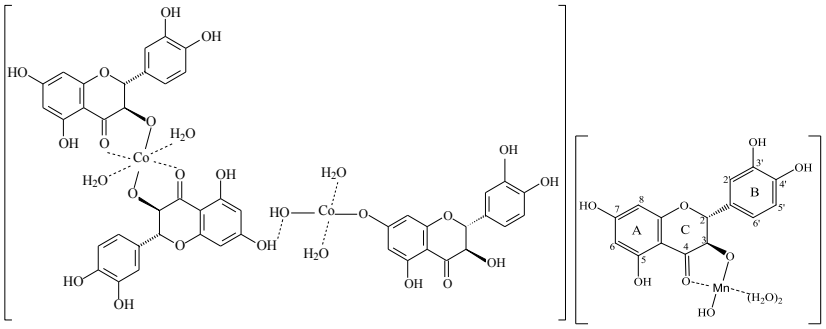
Исследование влияния мольного соотношения исходных реагентов на выход КС проводили при оптимальных значениях pH: 6,7 для реакции ДКВ с ионами Co^{2+} и 7,7 в реакции ДКВ с ионами Mn^{2+} (табл.).

Влияние мольного соотношения исходных компонентов раствора на выход КС

Соль	Исходное соотношение ДКВ : Mn^{2+}, моль	Выход КС, %	Содержание металла в КС, %	Состав КС
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	1 : 1	63,2	9,6	$[Co_2L_3(OH)(H_2O)_4]$
	1 : 1,5	75,4	11,2	
	1 : 2	58,6	10,9	
	1 : 3	50,3	10,3	
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	1 : 1	75,7	10,8	$[Co_2L_3(OH)(H_2O)_4]$
	1 : 1,5	81,8	10,2	
	1 : 2	61,0	10,3	
	1 : 3	50,9	12,7	
$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	1 : 1	57,4	15,1	$[MnL(OH)(H_2O)_2]$
	1 : 1,5	95,0	14,1	
	1 : 2	92,4	15,3	
	1 : 3	92,7	14,1	
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	1 : 1	55,7	13,1	$[MnL(OH)(H_2O)_2]$
	1 : 1,5	90,3	15,0	
	1 : 2	90,2	16,9	
	1 : 3	89,5	16,8	
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	1 : 1	64,5	12,3	$[MnL(OH)(H_2O)_2]$
	1 : 1,5	82,0	14,1	
	1 : 2	92,2	16,9	
	1 : 3	92,2	13,5	

Наибольший выход КС (в реакции ДКВ с сульфатом кобальта 81,8%, с ацетатом марганца 95,0%) наблюдается при использовании исходного мольного соотношения ДКВ : Met^{2+} 1 : 1,5. Содержание металла в составе продуктов не претерпевает значительных изменений в зависимости от соотношения исходных реагентов в интервале 1 : 1–1 : 3 и характеризует соединения со стехиометрическим соотношением Met : L 2 : 3 для кобальтового комплекса и Met : L 1 : 1 для марганцевого КС.

Методом термогравиметрии с привлечением данных элементного анализа установлено количество связанной воды в составе КС и предложены составы и наиболее вероятные структуры соединений (рис.). Дальнейшим этапом исследований планируется оценка биологической активности полученных КС и возможности использования их в качестве фармацевтических субстанций для разработки лекарственных средств.



Предполагаемые структуры КС Co^{2+} и Mn^{2+} с дигидрокверцетином

Основные результаты получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Список литературы

1. Панченко Л.Ф., Маев И.В., Гуревич К.Г. Клиническая биохимия микроэлементов. М., 2004. 368 с.
2. Костюк В.А., Потапович А.И. Биорадикалы и биоантиоксиданты. Минск, 2004. 174 с.
3. Лойко О.П., Маулетова Р.М., Машенцева А.А., Халитова А.И., Тулеуов Б.И. Синтез и изучение биологической активности комплексных соединений кверцетина с некоторыми d-металлами // I Международная Российско-Казахстанская конф. по химии и химической технологии. Томск, 2011. С. 313–316.
4. Bravo A., Anacona J.R. Metal complexes of the flavonoid quercetin: antibacterial properties // Transition Metal Chemistry. 2001. Vol. 26. Pp. 20–23.
5. Chen X, Tang L.-J., Sun Y.-N., Qiu P.-H., Liang G. Syntheses, characterization and antitumor activities of transition metal complexes with isoflavone // Journal of Inorganic Biochemistry. 2010. Vol. 104. Pp. 379–384.
6. Qian J.-Z., Wang B.-C., Fan Y., Tan J., Yang X. QSAR study of flavonoid-metal complexes and their anticancer activities // Journal of Structural Chemistry. 2015. Vol. 56. N2. Pp. 338–345. DOI: 10.1134/S0022476615020195.
7. Satterfield M., Brodbelt J.S. Enhanced Detection of Flavonoids by Metal Complexation and Electrospray Ionization Mass Spectrometry // Analytical Chemistry. 2000. Vol. 72. N24. Pp. 5898–5906.
8. Davis D.D., Brodbelt J.S. Determination of the Glycosilation Site of Flavonoid Monoglucosides by Metal Complexation and Tandem Mass Spectrometry // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2004. Vol. 15. Pp. 1287–1299.
9. Патент №2158598 (РФ). Способ получения дигидрокверцетина / В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Д.В. Бабкин, Ю.А. Малков. 2000.

ТЕРПЕНОВЫЕ И АЛИФАТИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ МОЛОЧАЯ ЛОЗНОГО *EUPHORBIA VIRGATA*

Т.П. Кукина, И.А. Елшин, О.И. Сальникова

Новосибирский институт органической химии СО РАН, пр. академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: kukina@nioch.nsc.ru

На территории Новосибирской области произрастает 6 видов молочая: *Euphorbia pilosa, E. virgata, E. esula, E. microcarpa, E. discolor, E. helioscopia,* но сырьевые запасы этих видов невелики. Наиболее распространен молочай прутьевидный (лозный) *E. virgata*. [1]. Состав молочая лозного практически не изучен. Согласно литературным данным, обнаружены производные ингенола, инозит, галловая кислота и ее метиловый эфир и некоторые флавоноиды. Мало сведений и о близком виде молочае остром *E. esula.* Для него, помимо перечисленных, известны циклоартановые тритерпеноиды, лупеол и β-ситостерин, а также алканы C_{25}–C_{33} и гексакозанол [2]. *E. virgata* молочай лозный представляет собой многолетнюю траву с прямостоячими стеблями высотой до 80 см. Листья линейно-ланцетные 2–8 см длиной и 2–10 мм шириной.

Экспериментальная часть. Сырье надземная часть растения молочай лозный *E. virgata* заготовлено в фазу цветения и начала плодоношения в июне 2019 года и высушено при комнатной температуре в помещении без доступа прямых солнечных лучей. Воздушно-сухое сырье размолото на шнековом измельчителе и просеяно через сито с отверстиями размером 2 мм. Навеска сырья 500 г загружалась в насадку Сокслета и экстрагировалась метил-трет-бутиловым эфиром (МТБЭ) в течение 20 ч (3×6–7 ч). Выход экстракта 6,0% от веса сырья. Обработка экстакта и хроматографическая очистка компонентов неомыляемого остатка (НО) проведена аналогично [3]. Пробоподготовка для ГХ-МС-анализа гидролиз экстракта водно-спиртовым раствором едкого кали. Кислые компоненты метилировали диазометаном, нейтральные анализировали без дериватизации. Хроматомасс-спектры записаны на приборе Hewlett Packard G 1800 A, состоящем из газового хроматографа HP 5890 серии II и масс-селективного детектора HP 5971. Колонка 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм с сорбентом HP-5MS (5% – дифенил, 95% – диметилсилоксан). Газ-носитель – гелий (1 мл/мин). Температура колонки: 2 мин при 50 °С, далее повышение температуры со скоростью 10 °/мин до 280 °С, 30 мин при 280 °С. Температура испарителя 280 °С, источника ионов 170 °С. Идентификацию МЭЖК осуществляли с использованием библиотеки масс-спектров NIST 08.

Обсуждение результатов. Анализ кислых и нейтральных компонентов экстрактивных веществ из сырья молочай лозный *E. virgata*, полученных при омылении экстрактов, показал следующие результаты. Содержание экстрактивных липофильных веществ 6,0%, неомыляемые вещества составляют от 45,8 до 53,3% от веса экстракта. Для компонентов НО проведено дополнительное фракционирование и очистка групп соединений. Получены фракции углеводородов, эпоксидов, альдегидов, кетонов, алифатических и терпеновых спиртов, включая стерины и диолы. Содержание обнаруженных компонентов сведено в таблицы.

Таблицы 1 и 2 отражают экспериментальные данные по содержанию 108 нейтральных алифатических и терпеновых соединений и 25 кислот. Почти все они найдены в исследованном сырье впервые. Основные составляющие тритерпеновой фракции β-ситостерин, 24-метиленциклоартанол, α- и β-амирины, лупеол. Значительно содержание метилстеринов и суммы токоферолов. Два кислых компонента редко обнаруживаются в растительном сырье: рицинолевая и октадека-9-ен-12-иновая кислоты. Но поскольку главный источник рицинолевой кислоты – клещевина – также относится к семейству молочайных, полученная нами информация согласуется с хемотаксономической характеристикой семейства [4–6].

Таблица 1. Содержание алифатических и терпеновых компонентов в НО МТБЭ-экстракта молочая лозного (мг%) и в пересчете на вес сырья (мг%)

Компонент	Содержание		Компонент	Содержание	
	в НО	в сырье		в НО	в сырье
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Углеводороды					
Трикозен	14,4	0,46	Нонакозан	3343,1	104,08
Трикозан	34,6	0,87	Триаконтан	93,1	3,18
Тетракозан	24,8	0,80	Гентриаконтан	4355,4	135,65
Пентакозен	41,6	1,30	Дотриаконтан	20,4	8,30
Пентакозан	148,6	4,64	Тритриаконтан	431,4	13,1
Гексакозен	35,2	1,65	Пентатриаконтан	41,5	1,31
Гексакозан	145,2	4,72	Сквален	3173,6	102,72
Гептакозен	65,2	2,21	Сабинен	16,2	0,53
Гептакозан	1337,9	41,5	Кариофиллен	13,1	0,32
Октакозен	72,9	2,37	Гумулен	17,8	0,58
Октакозан	8,59	2,78	Селинен	14,4	0,47
Нонакозен	59,0	1,83	*п*-цимол	15,8	0,50
Альдегиды					
Пентадеканаль	17,6	0,57	Гептакозаналь	151,2	4,90
Докозаналь	6,2	0,19	Октакозаналь	1226,7	39,74
Трикозаналь	6,0	0,19	Нонакозаналь	25,5	0,70
Тетракозаналь	16,6	0,54	Триаконтаналь	359,0	11,64
Пентакозаналь	59,3	1,92	Триаконтеналь	15,9	0,52
Гексакозаналь	227,5	8,11	Дотриаконтаналь	19,2	0,63
Кетоны алифатические					
9-гептакозанон	53,9	1,68	2-гексакозанон	9,0	0,31
10-нонакозанон	172,6	5,60	2-гептакозанон	24,0	0,78
9-пентакозанон	24,0	0,78	2-октакозанон	52,3	1,69
3-нонакозанон	16,6	0,54	2-нонакозанон	64,8	2,10
10-гентриаконтанон	81,1	2,63	2-триаконтанон	38,3	1,24
2-генэйкозанон	23,3	0,76	2-гентриаконтанон	10,6	0,25
2-трикозанон	4,6	0,14	3-гептакозанон	8,6	0,20
2-пентакозанон	9,0	0,31	2-тритриаконтанон	14,0	0,46

Окончание таблицы 1

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Кетоны терпеновые					
β-Амиренон	42,9	1,39	24-метиленциклоартанон	187,5	6,08
α-Амиренон+ лупенон	426,9	13,83	Неогаммацер-22(29)-ен-3-он	8,3	0,25
Бауренон	22,5	0,73	Эуфанон	3,7	0,12
Эпоксиды					
β-ионон-5,6-оксид	137,5	3,30	Кариофиллен-оксид	15,0	0,48
Эпиманоилоксид	43,3,2	1,60	Гумулен-6,7-эпоксид	8,4	0,29
9,10-эпокси-пентадекан	58,5	1,89	24,24′-эпокси-метилциклоартанол	50,6	1,53
9,10-эпокси-гептадекан	30,7	0,99	Циклоартан-25,26-эпокси-3-ол	68,1	2,10
Гумулен-9,10-эпоксид	31,4	1,02			
Спирты алифатические					
10-Гептакозанол	52,7	1,43	Эйкозанол	136,8	4,17
10-Нонакозанол	498,5	15,70	Докозанол	406,7	12,79
10-Гентриаконтанол	221,8	7,23	Тетракозанол	284,7	7,55
Фитол	2447,9	78,34	Гексакозанол	12167,3	381,08
Изофитол	66,15	1,56	Октакозанол	487,63	15,24
Спирты терпеновые (включая стерины и токоферолы)					
Кадинол	5,9	0,19	Фриделин	82,8	2,67
Маноол	8,6	0,28	Холестерин	22,2	0,72
Спачуленол	13,6	0,44	Кампестерин	357,3	11,08
Эуфол	172,5	4,18	β-Ситостерин	5955,9	186,75
24-метиленцикло-арта-нол+эуфорбол	3770,8	117,9	Стигмастанол	134,2	43,5
Обтузифолиол	827,2	26,46	Стигмастерин	55,6	1,80
Цитростадиенол	393,8	12,77	Стигмаст-7-ен-3-β-ол	6,8	0,20
24-метиллофенол	13,4	0,47	Урсоловый альдегид	11,0	0,35
Циклолауденол	5,8	0,14	Олеаноловый альдегид	42,2	1,37
β-Амирин	3125,0	97,0	Эритродиол	54,9	1,69
α-Амирин+лупеол+ цикло-артенол	8228,4	255,57	Уваол	130,2	1,23
Аплистерол	850,8	25,63	α-Токоферол	1040,7	33,72
β-Токоферол	33,8	1,10	γ-Токоферол	81,9	2,65
Токоферолхинон	51,0	1,65			

Таблица 2. Содержание алифатических компонентов в кислой части МТБЭ-экстракта молочая лозного (мг%) и в пересчете на вес сырья (мг%)

Компонент	Содержание		Компонент	Содержание	
Каприновая	37,8	7,71	Генэйкозановая	14,1	2,88
Лауриновая	433,7	88,55	Бегеновая	485,0	99,02
Миристиновая	1161,3	237,02	Докозантриеновая	258,2	52,7
Пентадекановая	64,6	13,23	Трикозановая	79,9	16,3
Пальмитиновая	4505,9	919,6	Лигноцериновая	275,1	56,1
Пальмитолеиновая	68,3	13,91	Пентакозановая	153,9	31,4
Маргариновая	60,3	12,3	Церотиновая	193,8	39,56
Олеиновая+линоленовая	3907,4	797,41	Гептакозановая	63,4	12,88
Линолевая	1874,2	382,49	Монтановая	313,7	64,06
Стеариновая	637,55	130,07	Нонакозановая	33,1	6,79
Октадека-9-ен-12-иновая	17,8	3,68	Мелиссовая	395,5	80,73
Арахиновая	945,2	192,9	Рицинолевая	55,8	10,81

Список литературы

1. Красноборов И.М., Ломоносова М.Н., Шауло Д.Н. и др. Определитель растений Новосибирской области. Новосибирск, 2000. С. 492.
2. Буданцев Л.А. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. М., СПб, 2009. Т. 2. С. 139–154.
3. Головкин Б.И., Руденская Р.И., Трофимова И.А., Шретер А.И. Биологически активные вещества растительного происхождения: в 3 т. М., 2001. Т. 1. 369 с.; Т. 2. 433 с.; 2002. Т. 3. 217 с.
4. Кукина Т.П., Елшин И.А., Сальникова О.И., Ельцов И.В. Алифатические и тритерпеновые продукты омыления эфирных экстрактов Populus nigra L. // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 109–118.
5. Baslas K.K. Phytochemical study of the plant of genera *Euphorbia* // Herba Hungarica. 1981. Vol. 20. N3. Pp. 53–64.
6. Baslas K.K. Phytochemical studies of the plants of the genera *Euphorbia.* Part II. // Herba Hungarica. 1982. Vol. 21. Pp. 115–116.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИСАХАРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦВЕТКОВ ПИЖМЫ ОБЫКНОВЕННОЙ И ТРАВЫ ДОННИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО НА АКТИВНОСТЬ ABCB1-БЕЛКА *IN VITRO*

Е.Е. Кириченко, И.В. Черных, Е.Н. Якушева, А.В. Щулькин, И.А. Карпушина

Рязанский государственный медицинский университет имени академика И.П. Павлова, ул. Высоковольтная, 9, Рязань, 390026 (Россия), e-mail: ekaterinakir2013@yandex.ru

Разработка и исследование новых источников лекарственных средств, в том числе лекарственных растений, является актуальным направлением развития фармакологии. Гликопротеин-Р (Pgp, ABCB1-белок) функционирует как АТФ-зависимый эффлюксный белок-транспортер, защищающий организм от потенциально токсичных ксенобиотиков, их метаболитов и эндогенных веществ, играет ключевую роль в резистентности опухолевых клеток к проводимой химиотерапии, развитии фармакорезистентной эпилепсии [1]. Обладая широкой субстратной специфичностью, он удаляет из клеток большой спектр лекарственных веществ, делая клетки невосприимчивыми к проводимой фармакотерапии. Таким образом, для повышения внутриклеточного накопления фармакологических агентов-субстратов ABCB1-белка весьма эффективным будет использование ингибиторов данного транспортера. Его синтетические ингибиторы часто вызывают нежелательные лекарственные реакции, связанные с изменением системной фармакокинетики его субстратов, например, противоопухолевых средств [2]. Несмотря на безопасность растительных лекарственных препаратов, ни один из них не был предложен к использованию в качестве ингибитора ABCB1-белка. Перспективными биологически активными веществами являются полисахариды растительного происхождения. Они являются биосовместимыми, биоразлагаемыми и обладают незначительной аллергенностью [3].

Цель исследования – изучить влияние полисахаридных комплексов цветков пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare L.*, сем. *Asteraceae*) и травы донника лекарственного (*Melilotus officinalis L.*, сем. *Fabaceae*)на активность ABCB1-белка *in vitro*.

Экстракцию полисахаридов из воздушно-сухого сырья цветков пижмы обыкновенной («Фитофарм», Россия) и донника лекарственного («Лекра-СЭТ», Россия) осуществляли 0,1% раствором аммония оксалата и водой очищенной соответственно. Проводили обработку полученных комплексов по ранее описанной методике [4] с последующим кислотным гидролизом 0,1 М раствором кислоты серной путем кипячения в течение 3 ч с обратным холодильником для уменьшения молекулярной массы (для полисахарида пижмы − 3,8 кДа, для полисахарида донника − 4,0 кДа), которую определяли вискозиметрически.

УФ-спектры 0,5%-ных водных растворов гидролизатов полисахаридных комплексов цветков пижмы обыкновенной и полисахарида донника лекарственного снимали на спектрофотометре ПЭ-5400УФ (Россия), ИК-спектры исследуемых веществ – на Фурье-спектрометре инфракрасном ФСМ-2201 (Россия) в диске с KBr. Оптическому анализу подвергались 5 образцов полисахаридных комплексов, полученных в разное время и из разных партий растительного сырья с последующим усреднением данных. УФ-спектр полисахарида цветков пижмы имел максимум поглощения при длине волны 310 нм, полисахарида травы донника – при 296 нм. В ИК-спектре полисахаридного комплекса травы донника лекарственного наблюдалась широкая интенсивная полоса в районе 3400 $см^{-1}$, свидетельствующая о валентных (симметричных и несимметричных) колебаниях гидроксильной группы, в том числе связанных молекул воды. Кроме того, интенсивная полоса при 1610 $см^{-1}$ подтверждала наличие большого количества свободных карбоксильных групп, в то время как в спектре полисахарида пижмы проявлялась полоса при 2916 $см^{-1}$ характерная для метоксильных групп. Полученные данные подтверждают большую гидрофильность полисахаридного комплекса травы донника по сравнению с полисахаридом цветков пижмы.

Стандартизация полисахаридов осуществлялась алкалиметрически по количеству свободных карбоксильных групп и спектрофотометрически по содержанию восстанавливающих моносахаридов (в пересчете на глюкозу) после полного кислотного гидролиза веществ по реакции с пикриновой кислотой [4].

Исследование влияния полисахаридных комплексов растений на активность ABCB1-белка проведено на линии клеток аденокарциномы ободочной кишки человека (Caco-2), которые гиперэкспрессируют данный белок-транспортер. Культура клеток была получена в ФГБУН ИНЦ РАН, Санкт-Петербург. Активность Pgp оценивали по транспорту маркерного субстрата транспортера – фексофенадина («Sigma», США) в трансвелл-системе. Для анализа исходной активности ABCB1-белка изучали изолированный транспорт фексофенадина в концентрации 150 мкМ из апикальной камеры в базолатеральную (*a-b* транспорт за счет пассивной диффузии против работы транспортера) и наоборот (*b-a* транспорт за счет пассивной диффузии и эффлюксной активности транспортера) (контрольная серия). Концентрацию фексофенадина определяли методом ВЭЖХ с УФ-детектированием при длине волны 220 нм на хроматографе «Стайер» (Россия) по описанной ранее методике [5].

Транспорт фексофенадина оценивали по формуле:

$$Paap = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{1}{A \cdot C_0}$$

где Papp – коэффициент кажущейся проницаемости, dQ/dt – изменение концентрации субстрата в камере реципиенте за время инкубации, А – площадь полупроницаемой мембраны, C_0 – начальная концентрация субстрата в камере-доноре.

В дальнейшем рассчитывали отношение коэффициентов кажущейся проницаемости: *b-a* к *a-b,* которое характеризует значимость ABCB1-белка для транспорта фексофенадина через билипидную мембрану. Оценивали транспорт маркерного субстрата транспортера с добавлением одновременно в апикальную и базолатеральную камеры полисахаридных комплексов цветков пижмы обыкновенной, травы донника лекарственного и классического ингибитора ABCB1-белка – хинидина («Sigma», США) в концентрациях 1, 10 и 100 мкМ с преинкубацией в течение 30 мин. Каждая экспериментальная серия включала 3 анализа.

Статистическую обработку результатов, полученных в ходе химических исследований, проводили согласно требованиям Государственной Фармакопеи XIV издания, результатов опытов *in vitro* − в программе Statsoft Statistica 7.0. Для оценки статистической значимости различий использовался критерий Фридмана, попарные сравнения выполнялись с помощью критерия Манна-Уитни. Достоверными считались различия при уровне значимости менее 0,05.

Значение отношения коэффициентов *b-a* и *a-b*в контрольной серии составляет 4,37 (3,50; 4,52), что превышает 2 и подтверждает принадлежность фексофенадина к субстратам Pgp.

Хинидин в концентрациях 1 и 10 мкМ, полисахаридный комплекс цветков пижмы обыкновенной в концентрации 1 мкМ и полисахаридный комплекс травы донника (во всех концентрациях) достоверно не влияли на коэффициенты кажущейся проницаемости фексофенадина *b-a* и *a-b* и их отношение по сравнению с контрольными значениями. Хинидин в концентрации 100 мкМ снижал коэффициент *b-a* в 2,24 раза ($p<0,05$), при этом коэффициент *a-b* статистически значимо не изменялся, а отношение коэффициентов снижалось в 3,55 раза ($p<0,05$) относительно значений серии изолированного транспорта фексофенадина. В концентрации 10 мкМ полисахаридный комплекс цветков пижмы снижал коэффициент *b-a* в 1,34 раза ($p<0,05$), повышал коэффициент *a-b* в 1,21 раза ($p<0,05$) и снижал отношение коэффициентов *b-a*/*a-b* в 1,81 раза ($p<0,05$) по сравнению с серией изолированного транспорта фексофенадина. В концентрации 100 мкМ тестируемое вещество снижало коэффициент кажущейся проницаемости *b-a* в 2,02 раза ($p<0,05$), повышало коэффициент *a-b* в 1,22 раза ($p<0,05$), а отношение коэффициентов *b-a*/*a-b* было ниже контроля в 2,65 раза ($p<0,05$). Полученные данные свидетельствуют об ингибирующем эффекте исследуемых веществ на Pgp. При сравнении коэффициентов кажущейся проницаемости фексофенадина *b-a* и *a-b* и их отношения на фоне добавления хинидина и полисахаридного комплекса цветков пижмы обыкновенной в концентрации 100 мкМ достоверных различий не выявлено ($p>0,05$).

Таким образом, гидролизат полисахаридного комплекса цветков пижмы обыкновенной снижает функциональную активность ABCB1-белка, в то время как вещество, полученное из травы донника лекарственного подобного эффекта не оказывает. Это связано с различиями в химической структуре протестированных веществ, выявленных различными методами. Полученные результаты целесообразно подтвердить исследованиями *in vivo*, что позволит в дальнейшем рекомендовать эффективный и безопасный ингибитор ABCB1-белка с целью применения в клинической практике для повышения эффективности фармакотерапии опухолевых заболеваний и эпилепсии.

Исследование поддержано грантом Российского фонда фундаментальных исследований №18-315-00159мол_а.

Список литературы

1. O'Connor R., Ooi M.G., Meiller J., Jakubikova J., Klippel S., Delmore J., Richardson P., Anderson K., Clynes M., Mitsiades C.S., O'Gorman P. The interaction of bortezomib with multidrug transporters: implications for therapeutic applications in advanced multiple myeloma and other neoplasias // Cancer Chemother. Pharmacol. 2013. Vol. 71. N5. Pp. 1357–1368.
2. Luk F., Bebawy M., Callaghan R. Inhibition of the multidrug resistance P-Glycoprotein: time for a change of strategy? // Drug Metabolism and Disposition. 2014. Vol. 42 (4). Pp. 623–631.
3. Черных И.В., Щулькин А.В., Попова Н.М., Кириченко Е.Е., Якушева Е.Н. Новая мишень и направление использования растительных полисахаридов в клинической практике // Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии. 2018. Т. 16. №4. С. 5–9.
4. Енгалычева Е.Е., Якушева Е.Н., Сычев И.А., Щулькин А.В. Изучение гепатопротекторной активности полисахаридного комплекса цветков пижмы обыкновенной // Российский медико-биологический вестник им. акад. И.П. Павлова. 2015. №2. С. 50–55.
5. Черных И.В., Щулькин А.В., Кириченко Е.Е., Есенина А.С., Градинарь М.М., Слепнев А.А., Якушева Е.Н. Влияние полисахаридного комплекса цветков пижмы обыкновенной (Tanacetum vulgare) на активность белка-транспортера гликопротеина-Р in vitro // Химико-фармацевтический журнал. 2019. Т. 53. №12. С. 26–30.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КУРКУМИНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

К.А. Дьячковская, И.О. Ломовский

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: kdyachkovskaya.kd@gmail.com

Куркумин – натуральный краситель, встречающийся в корнях растения *Curcuma Longa*. Он обладает широким спектром биологической активности [1, 2]. Основным недостатком куркумина является низкая биодоступность (1%), которая обусловлена низкой растворимостью в воде и химической нестабильностью в растворах [1].

Целью работы являлось изучение влияния условий механохимической обработки на твердофазную реакцию нейтрализации куркумина.

Объектом исследования выступало сырьё корня куркумы. В качестве щелочного реагента использовался карбонат натрия. Были изучены спектральные свойства куркумина в растворе при варьировании pH от 3 до 11. Исследование показало, что увеличение pH от 3 до 11 раствора приводит к сдвигу максимума поглощения на 30 нм и к изменению спектров поглощения. На рисунке 1 представлены переходы форм куркумина в растворе при изменении pH.

Исходное растительное сырье было охарактеризовано. Содержание куркумина было определено методом ВЭЖХ, которое составило 0,5%масс. Содержание золы в сырье составило 3,52±0,15%.

Для определения содержания компонентов растительного сырья использовалось два способа: по методикам, описанным в [4] и ступенчатый анализ [5]. Результаты исследований приведены в таблице 1.

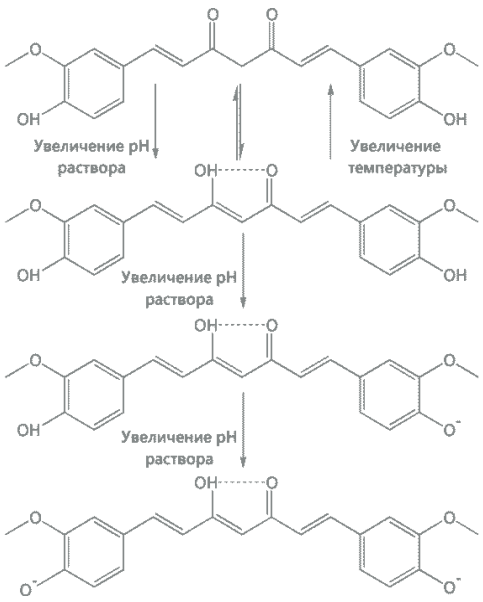


Рис. 1. Переходы форм куркумина в зависимости от pH [3]

Исследование показало, что в сырье содержится большое количество гемицеллюлоз. Данные, полученные двумя разными методами, отличаются друг от друга, что объясняется сложностью строения растительного сырья и методами выделения его компонентов.

Рентгеновская дифракция исходного сырья куркумы показала, что основным кристаллическим компонентом растительного сырья является крахмал, индекс кристалличности которого равен 31% по Nara-Komiya [6].

Механохимическая обработка смеси куркумы и 6% масс. карбоната натрия осуществлялась в лабораторной планетарной мельнице АГО-2 при 20 g (ударно-сдвиговой режим) с водяным охлаждением при варьируемом времени воздействия и влажности смеси. Образцы, полученные после механохимической активации, были таблетированы. Исследование продуктов механохимической обработки проводилось с помощью люминесцентно-спектроскопического анализа на спектрофлуориметре СМ 2203.

Проводился ряд экспериментов, в которых фиксировалась влажность (11,74%) исходного сырья и менялось время обработки в активаторе. Из полученных данных по люминесценции было установлено, что увеличение времени обработки приводит к изменению спектров люминесценции.

Таблица 1. Химический состав исходного сырья куркумы

Компонент	Содержание, %	±
Пентозаны	2,09	–
Лигнин кислотонерастворимый	1,57	0,28
Целлюлоза по Кюшнеру	1,97	0,07
Экстрактивные вещества		
Гексан	2,46	0,02
Спирт	2,74	0,10
Вода	7,72	0,06
Ступенчатый анализ		
Гемицеллюлозы	74,78	0,34
Лигнин	10,18	0,48
Целлюлоза	2,12	0,02

В соответствии с работой [4] пики на 550 и 610 нм., приписываются куркумину в нейтральной и анионной формах соответственно. По мере увеличения времени обработки соотношение интенсивностей форм куркумина изменяется (рис. 2). Полученные данные подтвердили, что происходит процесс нейтрализации куркумина в твердой фазе. Экстраполяция показала, что в условиях избытка карбоната натрия реакция нейтрализации подчиняется уравнению псевдопервого порядка с константой реакции: $k=7{,}44\cdot10^{-3}$ сек$^{-1}$.

Был проведен ряд экспериментов, в которых фиксировалось время обработки, при этом варьировалась влажность образцов. В соответствии с уравнением Аррениуса была получена зависимость снижения энергии активации для реакции нейтрализации куркумина от изменения содержания воды в матрице сырья:

$$dE_a = RT \ln \frac{k}{k + \frac{1}{t} \ln C_1 / C_2} \quad (1)$$

dE_a– разница энергий активации между образцом с влажностью 11,8% масс. и исследуемым образцом; R– универсальная газовая постоянная; T – температура; k – рассчитанная константа при влажности 11,8% масс; t – время механохимической обработки; C_1 – концентрация вещества в выбранный момент времени при влажности 11,8% масс; C_2 – концентрация вещества при влажности исследуемого образца.

Из уравнения (1) была получена зависимость снижения энергии активации для процесса нейтрализации куркумина (рис. 3). Из полученных данных было выявлено, что с увеличением влажности от 1,25% до 11,76% в системе происходит снижение энергии активации реакции нейтрализации куркумина.

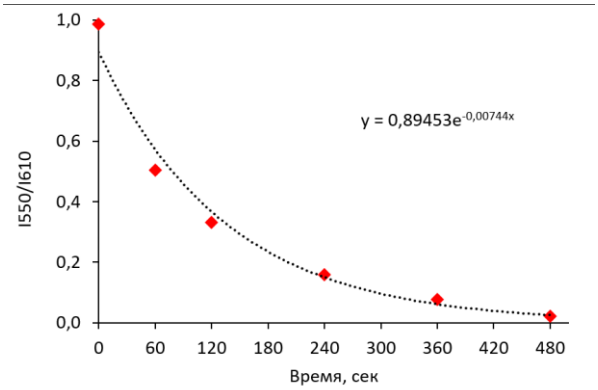


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей люминесценции куркумина от времени обработки

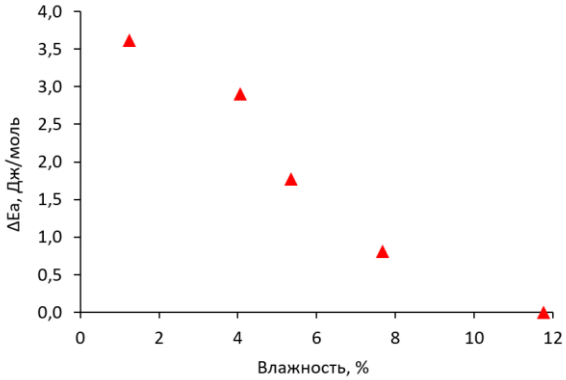


Рис. 3. Зависимость разницы энергий активации от содержания воды в матрице растительного сырья

В ходе работы было показано, что протекает реакция нейтрализации куркумина в твердой фазе. Был сделан вывод, что увеличение времени обработки образцов влияет на выход продукта нейтрализации по уравнению реакции псевдопервого порядка, и что увеличение содержания воды приводит к снижению энергии активации процесса нейтрализации, что может быть использовано для получения высокореакционных композитов и увеличения выхода целевых веществ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10200).

Список литературы

1. Shen L., Liu C.-C., An C.-Y., Ji H.-F. How does curcumin work with poor bioavailability? Clues from experimental and theoretical studies // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. Article 20872.
2. Anand P., Kunnumakkara A.B., Newman R.A., Aggarwal B.B. Bioavailability of curcumin: Problems and promises // Molecular Pharmaceutics. 2007. Vol 4. Pp 807–818.
3. Bhatia N.K., Kishor S., Katyal N., Gogoi P., Narang P., Deep S. Effect of pH and temperature on conformational equilibria and aggregation behaviour of curcumin in aqueous binary mixtures of ethanol // RSC Adv. 2016. Vol 6. Pp 103275–103288.
4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. Учебник для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.
5. Bychkov A.L., Ryabchikova E.I., Korolev K.G., Lomovsky O.I. Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw material // Biomass and Bioenergy. 2012. Vol 47. Pp 260–267.
6. Nara S., Komiya T. Studies on the Relationship Between Water-satured State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch // Stärke. 1983. Vol 35. Pp 407–410.

ПРОВЕДЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ СУЛЬФАМЕТОКСАЗОЛА ПРОИЗВОДНЫМИ ПЕКТИНА

Н.Н. Абрекова, О.Р. Ахмедов, С.Д. Махмудов, Ф.Н. Атамуратов, Б.Т. Сагдуллаев

Институт биоорганической химии АН Республики Узбекистан, ул. М. Улугбека, 83, Ташкент, 100125 (Узбекистан), e-mail: ibchem@uzsci.net

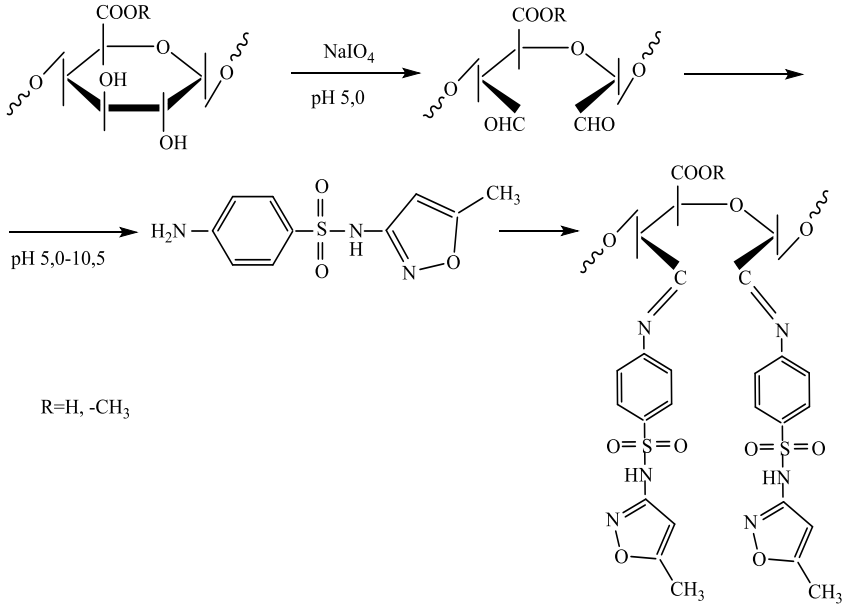
Одним из наиболее подходящих и довольно распространенных способов получения физиологически активных полимеров, является химическая фиксация лекарственных препаратов в макромолекулярную цепочку. В этом случаи остается особо важным не только подбор низкомолекулярного препарата, обычно обладающего определенными физико-химическими или фармакологическими недостатками, но и выбор полимер-носителя, который должен иметь необходимую молекулярную массу, реакционноспособные функциональные группы, быть доступным, не токсичным, легко подвергаться различным химическим или физическим модификациям и т.д. [1]. Из всего арсенала широко применяемых полимер-носителей можно с особенностью отметить полисахариды, которые практически полностью соответствуют перечисленным требованиям. По этим причинам такие природные полимеры как целлюлоза, декстран, крахмал, а также их различные эфиры широко используют для химической модификации лекарственных препаратов.

В последнее время все чаще появляются научные исследования, направленные на использование пектина в качестве полимерной матрицы (или модификатора) для лекарственных препаратов [2, 3]. Данный интерес можно объяснить тем, что пектин является, весьма доступным, безопасным для организма сырьем и широко используется в различных отраслях промышленности (в качестве загустителей, стабилизаторов, структуро- и комплексообразователей). Следует добавить, что важной структурной особенностью пектина является наличие в мономерных звеньях полисахарида свободных гидроксильных групп у C_2 и C_3, открывающие возможности проведения химической модификации и введения в макромолекулы дополнительно реакционноспособные альдегидные группы. В свою очередь содержание -CHO групп в структуре биополимера позволяет провести реакции нуклеофильного замещения с биологически активными аминопроизводными и получать полиазометиновые соединения, которые, как известно, легко расщепляются организме без участия ферментов [4].

Исходя из вышеизложенного, в настоящем сообщении приводятся результаты, касающиеся химической модификации широко применяемого на практике антимикробного препарата сульфаметоксазол с диальдегидпектином. Необходимость модификации сульфаметоксазола производными пектина можно объяснить наличием у препарата таких недостатков как, отсутствие пролонгированного действия, низкая биодоступность и не растворимость в воде.

В ходе поисковых исследований первоначально требовалось выявить некоторые условия реакции замещения между альдегидными группами пектина (наибольшая степень окисления пектина составила 40 моль%) и сульфаметоксазола. Для этого реакцию проводили в различных значениях pH среды (5–10,5), мольном соотношении реагирующих компонентов (окисленный пектин : сульфаметоксазол=1 : 1–2,5) и времени (1–10 ч).

Химическая модификация сульфаметоксазола с реакционноактивным диальдегидпектином осуществлена по следующей схеме:



В результате проведенных исследований установлено, что предельная степень превращения альдегидных групп в азометиновые связи происходит при значении pH 8,5–9 (степень замещения продуктов равна 25 моль% и содержание препарата 25,4%). В щелочной (10–10,5) или кислой среде (5–6,5) конверсия альдегидных уменьшается от 25 моль% до 20–5,5 моль% (содержание препарата до 24,1–9,5% соответственно). По содержанию азота в составе образцов удалось рассчитать, что на каждое элементарное звено окисленного пектина приходиться практически одна молекула сульфаметоксазола. Увеличение молярного соотношения сульфаметоксазола в реакционной среде с 1,5 до 2,5 моль незначительно влияет на степень замещения конечных продуктов. Полное замещения альдегидных групп окисленного пектина молекулами сульфаметоксазола происходило в течение 1–1,5 ч, далее наблюдалось снижение выхода продукта за счет деструкции цепи полисахарида. Необходимо отметить, что после модификации сульфаметоксазола с окисленным пектином, лекарственное вещество переходит в водорастворимую форму.

В ИК-спектре сульфаметоксазол-пектина обнаружены характерные полосы поглощения в областях 1180 (валентное колебание S=O), 1315 (SO_2NH), 3190 (-NH-) и 1639 $см^{-1}$ доказывающие о наличие азометиновой связи (-C=N-).

В УФ-спектрах щелочных растворов сульфаметоксазола и его полимерной формы наблюдаются одинаковые интенсивные поглощения в области 255 нм. Это свидетельствало о наличии низкомолекулярного препарата в структуре пектина.

Проведенными микробиологическими исследованиями в условиях *in vitro*, было выявлено, что полимерный образец содержащий наибольшая количество сульфаметоксазола (25,4%) при концентрации 25 мкг/мл обладает выраженным антимикробным действием в отношении *Bacillus subtilis, Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus, Klebsiella pneumonia* и по эффективности превосходит низкомолекулярный препарат (концентрация сульфаметоксазола в исследованиях также составляла 25 мкг/мл).

Таким образом, в результате проведенных исследований была осуществлена химическая модификация антимикробного препарата с помощью диальдегидпектина и получены водорастворимые полимерные производные сульфаметоксазола с различным содержанием в составе полисахарида. К настоящему времени исследуются фармако-токсикологические свойства и антибактериальная активность сульфаметоксазол-пектина в условиях *in vivo*.

Список литературы

1. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986. С. 296.
2. Varshosaz J., Sadri F., Rostami M., Mirian M., Taymouri S. Synthesis of pectin-deoxycholic acid conjugate for targeted delivery ofanticancer drugs in hepatocellular carcinoma // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 139. Pp. 665–677.
3. Cheewatanakornkool K., Niratisai S., Manchun S., Dass C., Sriamornsak P. Characterization and in vitro release studies of oral microbeads containing thiolated pectin–doxorubicin conjugates for colorectal cancer treatment // Asian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2017. Vol. 12. Pp. 509–520.
4. Панарин Е.Ф., Копейкин В.В., Афиногенов Г.Е. Синтез и свойства некоторых производных ампициллина, связанных с полимерами // Биоорганическая химия. 1978. Т. 4. №3. С. 375–378.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ БЕЛЫХ ГРИБОВ ВИДА *BOLETUS EDULIS*, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ЧЕРНОГОРИИ И СИБИРИ

Л.В. Наймушина, И.Д. Зыкова

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: naimlivi@mail.ru

Белый гриб (*Boletus edulis*), или боровик – трубчатый съедобный гриб рода Боровик, семейства Болетовые (Boletaceae) является наиболее ценным пищевым природным сырьем из грибов систематического отдела базидиомицетов. Произрастает боровик как естественным путем в лиственных, хвойных и смешанных лесах, так и в искусственно создаваемых человеком условиях. Наибольшей пищевой и биологической ценностью характеризуются белые грибы, произрастающие в условиях естественной биоты. *Boletus edulis* является источником полноценного белка и незаменимых аминокислот, ненасыщенных жирных кислот, витаминов (B_2, B_5, C, PP) и минералов (K, P, S, Mn, Se, Cr) [1]. Так как содержание воды в составе свежего гриба достигает до 90%, в сушеном виде концентрация полезных и физиологически значимых нутриентов возрастает в несколько раз.

Клинические исследования показали, что использование белых грибов в питании, в отличие от множества других видов грибов, помогает организму быстрее восстанавливаться после перенесенной операции, болезни, истощения [2]. Ряд исследований показал наличие антиоксидантной и противоопухолевой активности некоторых

видов базидиальных грибов, в том числе вида *Boletus edulis* [3, 4]. Однако содержание и соотношение пищевых компонентов, биологически активных веществ, витаминов и минералов может значительно различаться в зависимости от географической зоны произрастания белого гриба. Как следствие может меняться биологическая активность грибов и их воздействие на организм.

Целью настоящего исследования является сравнительная оценка антирадикальной активности водных экстрактов белых грибов вида *Boletus edulis*, произрастающих в Черногории и Сибири – географических зонах, кардинально отличающихся по природно-климатическим условиям, среднегодовым значениям температуры и количеству солнечных дней.

Объектами исследования являлись белые грибы вида *Boletus edulis*, собранные в Черногории (Национальный парк Дурмитор, сбор в августе 2019 г.) и в России (Сибирь, Абанский район, сбор в августе 2019 г.) Для исследования отбирали грибы внешне похожие и близкие по диаметру шляпки (6–12 см). Свежие грибы нарезали на пластины, сушили в темном проветриваемом помещении при температуре 20–22 °С. Высушенные грибы измельчали в мельнице до порошкообразного состояния. Порошки сушеных грибов использовали для приготовления водных экстрактов. Навеску 1,0 г порошка сушеных грибов заливали 100 мл дистиллированной воды (гидромодуль 1 : 100), давали набухнуть в течение 30 мин и экстрагировали при температуре кипения растворителя с использованием обратного холодильника. Для исследований антиоксидантной активности отбирались пробы через 30, 60, 90 мин после начала кипения.

Антирадикальную активность (АРА) водных экстрактов белых грибов изучали методом УФ- и видимой спектроскопии с использованием устойчивого модельного органического радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ) [4].

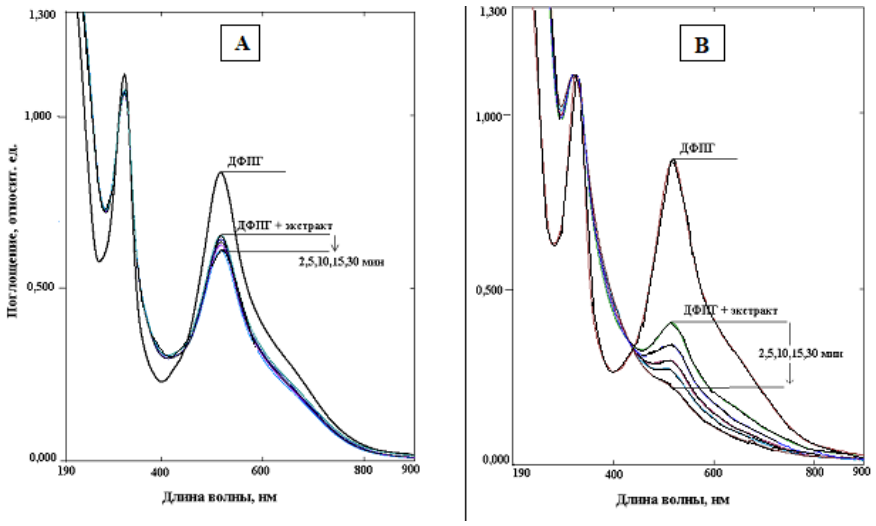
Для сравнения в качестве стандарта использовали водный раствор аскорбиновой кислоты, как вещество, обладающее высокой АРА. Эксперимент проводили при трехкратном повторении. Статистическая погрешность измерений не превышала 5%.

На рисунке представлены электронные спектры, отражающие взаимодействие радикала ДФПГ и БАВ экстрактов белых грибов из Черногории и Сибири. Снижение величины оптической плотности для пика чистого раствора радикала ДФПГ при 517 нм после добавлении к нему экстракта говорит о взаимодействии радикала с соединениями восстановительной природы.

Результаты исследования показали, что сибирские белые грибы обладают большей АРА: при времени экстракции 60 мин и 30 минутной экспозиции (времени после смешивания экстракта с раствором ДФПГ), АРА для водного экстракта боровиков из Сибири составила 75% – по сравнению с 27% для грибов из Черногории при тех же выбранных условиях (табл.).

Также обнаружено, что для образцов из Черногории увеличение времени экстракции грибов с 30 до 90 мин приводит к последовательному снижению АРА на 11% (расчет при времени экспозиции 30 мин), тогда как для экстрактов сибирского боровика значение АРА проходит через максимум – 60 мин экстракции – при тех же 30 мин экспозиции (табл.).

Снижение значения АРА с увеличением продолжительности экстрагирования указывает, что биологически активные вещества в составе белых грибов из Черногории, обеспечивающие антирадикальные свойства, вероятнее всего, являются более термолабильными соединениями и разрушаются при длительном температурном воздействии.



Электронные спектры радикала ДФПГ и ДФПГ в смеси с водными экстрактами белых грибов; время экстракции – 60 мин (А – Из Черногории; В – из Сибири)

Сравнительный анализ антирадикальной активности водных экстрактов белых грибов из Черногории и Сибири в зависимости от продолжительности экстрагирования и времени экспозиции (времени от момента смешивания раствора радикала ДФПГ и экстракта)

Время экспозиции, мин	Антирадикальная активность %					
	Водные экстракты белых грибов из Черногории			Водные экстракты белых грибов из Сибири		
	Продолжительность экстракции, мин			Продолжительность экстракции, мин		
	30	60	90	30	60	90
2	23,80±1,19	21,84±1,09	19,68±0,98	35,70±1,78	53,38±1,60	39,42±1,48
5	27,50±1,37	23,24±1,16	20,18±1,01	40,11±1,6	60,32±1,81	43,46±1,50
10	29,46±1,47	24,11±1,21	20,95±1,05	42,80±1,71	66,01±1,98	48,06±1,45
15	31,08±1,55	25,15±1,26	21,25±1,06	44,15±1,77	69,26±1,95	49,66±1,49
30	33,53±1,67	27,13±1,36	22,28±1,14	47,02±1,88	74,75±1,86	50,25±1,51

Ряд исследований связывает антирадикальные и антибактерицидные свойства белого гриба с наличием в составе плодового тела гриба летучих соединений, а также высоким содержанием фенольных веществ [5–7]. Для вида *Boletus edulis* методом хромато-масс-спектрометрии определено несколько видов летучих соединений – N-содержащие циклические летучие вещества (пиразин и пиррол и их производные), алифатические спирты, альдегиды и кетоны с 8 атомами углерода. Так в составе летучих соединений белого гриба, произрастающего в Тверской области, из 61 идентифицированного соединения наибольшее значение по массовой доле приходится на 1-октен-3-он (до 15%) [7].

Таким образом, методом УФ- и видимой спектроскопии с использованием устойчивого модельного органического радикала ДФПГ проведено сравнительное исследование АРА водных экстрактов белых грибов вида *Boletus edulis*, произрастающих в Черногории и Сибири. Показано, что при одинаковых условиях пробоподготовки и анализа сибирские белые грибы обладают большим значением АРА (максимальное значение – 75% для грибов их Сибири против максимального значения 33% для грибов из Черногории соответственно). Обнаружено, что более длительная экстракция (90 мин) для грибов из Черногории ведет к снижению АРА на 11%. Для грибов из Сибири значение АРА проходит через максимум – 60 минут времени экстракции.

Список литературы

1. Kalač P. Chemical composition and nutritional value of European species of wild growing mushrooms: a review // Food Chemistry. 2009. Vol. 113. N1. Pp. 9–16.
2. Yanhong X. The effect of boletus polysaccharides on diabetic hepatopathy in rats // Chemico-Biological Interactions. 2019. Vol. 308. Pp. 61–69.
3. Hu H., Zanng Z., Lei Z., Yang Y., Sugiura N. Comparative study of antioxidant activity and antiproliferativ effect of hot water and ethanol extracts from the mushroom Inonotus obliquus // Journal of Bioscience and Bioengineering. 2009. Vol. 107. N1. Pp. 42–48.
4. Molyneux P. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity // Journal Science Technology. 2004. Vol. 26. N2. Pp. 211–219.
5. Kim M.Y., Seguin P., Ahn J.K., Kim J.J., Chun S.C., Kim E.H., Kang E.Y. Phenolic compound concentration and antioxidant activities of edible and medicinal mushrooms from Korea // Journal of Agric Food Chem. 2008. N56. Pp. 7265–7270.
6. Csóka M., Geosel A., Amtmann M., Korany K. Volatile Composition of Some Cultivated and Wild Culinary-Medicinal Mushrooms from Hungary // International Journal of Medicinal Mushrooms. 2017. Vol. 19. N5. Pp. 433–443.
7. Мишарина Т.А., Мухутдинова С.М., Жарикова Г.Г., Теренина М.Б., Крикунова Н.И. Влияние термической обработки на состав летучих компонентов белых грибов (*Boletus edulis*) // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 97–101.

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОРОСТКАХ *ZEA MAIZE* L. ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ДИАПАЗОНА

Н.В. Пушкина

Белорусский государственный университет, ул. Бобруйская, 9, Минск, 220030 (Республика Беларусь), e-mail: nadyapushkina@gmail.com

Стероидные соединения обширный класс биологически активных веществ, выполняющие две важнейшие функции: поддержание структуры клеточных мембран, которые изменяют их пластичность; и являются сигнальными молекулами [1]. Растительные стероиды включают алкалоиды, гликозиды, фитостеролы и брассиностероиды (БД), которые относят к фитогормонам. Брассинолиды являются биологически активной формой, стимулирующей рост растения и обладающей иммуностимулирующим действием. БД называют стрессовыми адаптогенами, особенно биологически активными при неблагоприятных условиях и экзогенных воздействиях на растительные организмы [2, 3]. Фитостеролы преимущественно накапливаются в растительных маслах, они снижают

уровень холестерина, оказывают противовоспалительное, антиоксидантное и антиканцерогенное действие [4]. В недавних исследованиях было рекомендовано ежедневное употребление 2–3 г фитостерола для снижения уровня холестерина [5]. Такой уровень потребления фитостерола возможен при употреблении пищевых продуктов ими обогащенных. Поэтому растительные стеролы являются важными сельскохозяйственными продуктами, используемыми в сфере здравоохранения и общественного питания.

В последние годы широко изучается ответная реакция растений на разные виды экзогенных воздействий, однако работы по биосинтезу стероидных соединений при обработке семян электромагнитным полем сверхвысокочастотного диапазона (ЭМП СВЧ) остаются малочисленными. Показано, что обработка семян может использоваться как альтернатива традиционным химическим способам предпосевной подготовки семенного материала, особенно в органическом сельском хозяйстве [6]. Ранее установлено, что обработка семян кукурузы ЭМП СВЧ в диапазоне частот 53–78 ГГц стимулирует ускорение метаболизма и характеризуется преобладанием анаболических процессов над катаболическими: повышается всхожесть и динамика прорастания, увеличивается длина корней и проростков [7–9]. Однако, нет полной и систематизированной информации о влияние электромагнитного поля сверхвысокой частоты (ЭМП СВЧ) на особенности накопления стероидных соединений в растительных организмах. В связи с этим целью данной работы является исследование влияния предпосевной ЭМП СВЧ обработки на накопление стероидных соединений в корнях и проростках кукурузы разного возраста.

Объектом исследования являлись семена гибрида кукурузы белорусской селекции Дарья, которые были обработаны ЭМП СВЧ в течение 12 мин с частотой 64–66 ГГц, мощность воздействия 10 мВт. Лабораторные опыты по определению всхожести проводились по стандартным методикам [11, 12] в трех кратной повторности. Контролем служили не обработанные ЭМП СВЧ семена. В проростках кукурузы на 4-ый, в корнях и листьях на 12-ый и 14-ый дни роста определяли относительное содержание стероидных соединений методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией. По площадям пиков определялось относительное содержание этих компонентов в экстрактах [13].

Статистическая обработка проводилась в программе MS Microsoft Excel 2013 и Statistica с использованием функций описательной статистики компьютерной программы Microsoft Office Excel. В таблицах представлены средние арифметические значения величин и ошибка среднего арифметического [14].

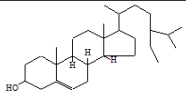
Стимуляция ростовых процессов, вызванная предпосевной обработкой семян кукурузы ЭМП СВЧ, приводи к изменению содержания первичных и вторичных метаболитов. В первую очередь, происходят изменения в содержании биологически активных продуктов стероидной природы в корнях и проростках. Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что под действием ЭМП СВЧ в проростках кукурузы, представленных колеоптилем и зародышевым корешком, на 4-й день роста, увеличивается содержание гамма-стигмастерола.

После обработки семян кукурузы ЭМП СВЧ к 14-му дню в корнях проростков возрастает относительное содержание кампестерола и стигмастерола на 66,7 и на 89,5% соответственно (табл. 2). Стигмастерол один из наиболее распространенных растительных стеролов, основные функции которого сохранение структуры и физиологии клеточных мембран. Кампостерол, в свою очередь, является сигнальной молекулой и непосредственным предшественником в синтезе брассиностероидов. В связи с этим, существенное накопление данных веществ может свидетельствовать об их важной роли в поддержании клеточных мембран и активации ростовых процессов в корнях проростков кукурузы после облучения семян ЭМП СВЧ.

Известно, что первичными стеролами кукурузного масла являются бетазитостерол, кампестерол и стигмастерол [15], существенное повышение данных веществ в проростках кукурузы может и в дальнейшем влиять на качество растительного сырья.

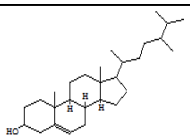
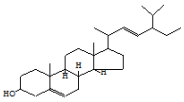
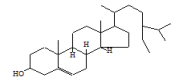
Однако, в листьях проростков кукурузы на 12-ый и на 14-ый дни существенных сдвигов в накоплении промежуточными метаболитами синтеза брассиностероидов не выявлено. В связи с этим, можно полагать, что интенсивный роста корней кукурузы идет за счет активных метаболических процессов, связанных с накоплением веществ стероидной природы.

Таблица 1. Относительное содержание метаболитов стероидной природы в проростках после предпосевной обработки семян кукурузы ЭМП СВЧ на 4-й день роста

Формула	Наименование вещества	Проростки на 4-й день		
		Контроль	ЭМП СВЧ	Отклонение от контроля, %
	Гамма-стигмастерол CAS 83-48-7	6,1	6,6**	+7,3

Примечание ** – различия статистически достоверны, P<0,001

Таблица 2. Относительное содержание метаболитов стероидной природы в корнях после предпосевной обработки семян кукурузы ЭМП СВЧ на 12-й и 14-й день роста

Формула	Наименование вещества	Корни на 12-й день			Корни на 14-й день		
		Контроль	ЭМП СВЧ	+/-	Контроль	ЭМП СВЧ	+/-
	Кампестерол CAS 474-62-4	1,6±0,01	1,7±0,01*	+6,3	1,3±0,01	2,3±0,01**	+66,7
	Стигмастерол CAS 83-48-7	5,1±0,01	5,3±0,01*	+3,6	2,3±0,01	4,3±0,01**	+89,5
	Гамма-стигмастерол CAS 83-48-7	–	–	–	1,3±0,01	2,2±0,01**	+64,2

Примечание: * – различия статистически достоверны, P<0,05; ** – различия статистически достоверны, P<0,001

Анализ накопления стероидных соединений в проростках кукурузы разного возраста, показал, что в корнях и листьях кукурузы метаболизм идет разными путями. Интенсивный рост корней после облучения семян ЭМП СВЧ осуществляется за счет накопления стероидных соединений преимущественно к 14-му дню роста. Это может свидетельствовать о том, что стимулирующее влияние предпосевной обработки ЭМП СВЧ на всхожесть, рост и развитие кукурузы происходит посредством накопление стероидных соединений и образования сигнальных молекул как ответ растения на экзогенное воздействие.

Список литературы

1. Asami T., Min Y.K., Nagata N., Yamagishi K., Takatsuto S., Fujioka S., Murofushi N., Yamaguchi I., Yoshida S. Characterization of brassinazole, a triazole-type brassi-nosteroid biosynthesis inhibitor // Plant Physiol. 2000. Vol. 123. Pp. 93–99.
2. Kang Y.Y., Guo S.R. Role of Brassinosteroids on Horticultural Crops. In Hayat S, Ahmad A (eds.). Brassinosteroids: A Class of Plant Hormone. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2011. Pp. 269–288. DOI: 10.1007/978-94-007-0189-2_9.
3. Khripach V., Zhabinsk V., de Groot A. Twenty Years of Brassinosteroids: Steroidal Plant Hormones Warrant Better Crops for the XXI Century // Annals of Botany. 2000. Vol. 86(3). Pp. 441–447. DOI: 10.1006/anbo.2000.1227.
4. Rudkowska I. Plant sterols and stanols for healthy ageing // Maturitas. 2010. Vol. 66(2). Pp. 158–162.
5. Piironen V., Lindsay D.G., Miettinen T.A., Toivo J. Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition // Journal of the Science of Food and Agriculture. 2000. Vol. 80(7). Pp. 939–966.
6. Afzal I., Noor M.A., Bakhtavar M.A., Ahmad A., Haq Z. Improvement of spring maize (*Zea mays*) performance through physical and physiological seed enhancements // Seed Sci. Technol. 2015. Vol. 43. N2. Pp. 1–12. DOI: 10.15258/sst.2015.43.2.02.
7. Пушкина Н.В., Карпович В.А. Предпосевной обработка семян кукурузы электромагнитным поля СВЧ-диапазона. Оптимизация времени и диапазона резонансных частот воздействия на всхожесть растений // Труды БГУ. Минск. 2017. Т. 1, ч. 1. С. 156–163.
8. Vashisth A. Effect on germination and early growth characteristics in sunflower (*Helianthus annuus*) seeds exposed to static magnetic field // Journal of Plant Physiology. 2010. Vol. 167. N2. Pp. 149–156. DOI: 10.1016/j.jplph.2009.08.011.
9. Shine M.B., Guruprasad K.N., Anand A. Enhancement of germination, growth and photosynthesis in soybean by pre-treatment of seeds with magnetic field // Bioelectromagnetics. 2011. Vol. 32. N6. Pp. 474–484. DOI: 10.1002/bem.20656.
10. Racuciu M. 50 Hz Frequency Magnetic Field Effects on Mitotic Activity in the Maize Root // Romanian Journal of Biophysics. 2011. Vol. 21. N1. Pp. 53–62.
11. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. Минск, 2011. 28 с.
12. Hampton J.G., TeKrony D.M. Handbook of viger test methods. Switzerland, 1995. 120 p.
13. Гладилович В.Д., Подольская Е.П. Возможности применения метода ГХ-МС // Научное приборостроение. 2010. Т. 20. №4. С. 36–49.
14. Рокицкий П.Ф. Биологическая статистика. Мн.: Высш. школа,1967. 272 с.
15. Moreau R.A., Whitaker B.D., Hicks K.B. Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses // Progress in lipid research. 2002. Vol. 41(6). Pp. 457–500.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ В *VACCINIUM ULIGINOSUM L.*, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

В.Н. Невзоров, Ж.А. Кох, Д.А. Кох

Красноярский государственный аграрный университет, пр. Мира, 90, Красноярск, 660049, (Россия), e-mail: jannetta-83@mail.ru

Для обеспечения жизнедеятельности человека рекомендуется повышенное потребление фруктов, ягод и овощей, поскольку они богаты питательными веществами и фитохимическими веществами. Среди видов *Vaccinium*

голубика обыкновенная (*Vaccinium uliginosum L.*) набирается все большую популярность в рационе человека, как в свежем, так и в переработанном виде. Их употребление было связано с профилактикой некоторых хронических и дегенеративных заболеваний, и наиболее значительная польза для здоровья приписывается фенольным соединениям и витамину С. Эти ягоды также содержат другие биологически активные вещества, такие как фолат, калий и растворимая клетчатка. Плоды *Vaccinium uliginosum L.* применяются в свежем, высушенном виде, в профилактике различных заболеваний, как источник микронутриентов с широким спектром действия [1, 2].

Полифенолы, такие как флавоноиды и производные гидроксициннаминовой и гидроксибензойной кислот, антоцианы и процианидины, обнаруживаются в особенно высоких концентрациях в различных ягодах. Различия в фенольных профилях плодов голубики связаны с видами и сортами, а также с условиями произрастания, зрелостью при сборе и обработке. Однако существующие технологии и оборудование не обеспечивают максимальное извлечение биологически активных веществ, в частности полифенольных веществ [3, 4].

Цель исследования – оценить основные классы полифенольных соединений из дикорастущих ягод *Vaccinium uliginosum L.* произрастающих на территории Красноярского края и определить основные направления по модернизации технологии и разработке нового ресурсосберегающего оборудования.

Для извлечения полифенольных соединений из исследуемых ягод были выбраны вода и этанол-водный раствор (53 : 47, об./об.). Таким образом, в предварительных экспериментах стабильность фенольных соединений, присутствующих в исследуемых ягодах, проверялась при повышенной температуре в процессе экстракции. Более высокая температура (55 °С) привела к увеличению экстракционного выхода общих фенольных соединений из ягод на 15–21% по сравнению с температурой 25 °С. Как отмечалось ранее [2, 5, 6], повышение температуры экстракции может способствовать более высокой растворимости фенолов из растительных материалов, но также термическая обработка может быть причиной их частичного разрушения. Предполагается, что фенольные свойства ягод относительно стабильны в условиях более высоких температур в течение 25 мин экстракции, максимально сохранили свою биологическую активность.

Результаты по общему содержанию фенола и общего флавоноида в исследованных экстрактах приведены в таблице. Для этанол-водных экстрактов были получены более высокие показатели по выходу полифенольных компонентов, по сравнению с водными растворами, так как растворимость фенольных соединений выше в спиртах. Общее количество фенолов в водно-спиртовых экстрактах *Vaccinium uliginosum L.* варьировало от 635 до 679 мг/100 г.

Анализируя результаты исследований приведенных в таблице было отмечено, что в образцах ягод *Vaccinium uliginosum L.* собранных в Канском районе на территории Красноярского края общее содержание фенольных веществ значительно выше, чем в Ермаковском и Манском районах и составляет 610 мг/100 г с использование в качестве экстрагента воду и 679 мг/100 г этано-водную смесь соответственно. Среднее общее содержание полифенолов определенное в *Vaccinium uliginosum L.* составило 651 мг/100 г и было на 92% выше по сравнению с водными экстрактами (600 мг/100г). Учитывая пользу для здоровья, связанную с употреблением полифенолов, ягоды голубики могут оказаться хорошим источником группы фитохимических соединений для их непосредственного употребления или использования в качестве ингредиентов для разработки новых пищевых продуктов или пищевых добавок.

В результате проведенных исследований изучены полифенольные компоненты ягод *Vaccinium uliginosum L.* собранных на территории Красноярского края, содержание которых зависит не только от экстрагента, но и от паровой обработки ягод. Для максимального извлечения полифенольных веществ из растительного сырья рекомендуется технология с применением паровой обработки перед процессом экстракции и необходимость создания модернизированного оборудования для максимального извлечения биологически активных веществ из растительного сырья с применением паровой обработки.

Общее содержание полифенольных компонентов в водно-этанольных экстрактах *Vaccinium uliginosum L.*в зависимости от места сбора ягодного сырья

Местность сбора	Общее количество фенольных веществ, мг/100 г	Флавоноиды, %	Дубильные вещества, %	Антоцианы, %	Общее количество фенольных веществ, мг/100 г	Флавоноиды, %	Дубильные вещества, %	Антоцианы, %
	Vaccinium uliginosum: водные экстракты				*Vaccinium uliginosum*: этанол-водные экстракты			
Канский район	610±0,05	4,48±0,04	4,25±0,05	0,97±0,05	679±0,03	4,82±0,04	4,98±0,05	1,45±0,02
Манский район	590±0,04	4,75±0,03	3,74±0,05	0,88±0,04	635±0,04	5,10±0,04	4,74±0,05	1,23±0,04
Ермаковский район	600±0,04	4,24±0,03	4,05±0,02	0,94±0,04	641±0,03	4,67±0,02	4,67±0,04	1,37±0,04

В настоящее время на кафедре «Технология, оборудование бродильных и пищевых производств» института пищевых производств Красноярского ГАУ проводится разработка и модернизация технологического оборудования для комплексной переработке растительного сырья и максимального извлечения биологически активных веществ.

Список литературы

1. Снакина Т.И., Кукушкина Т.А. Изменчивость химического состава голубики топяной (*Vaccinium uliginosum* L.) в условиях интродукции // Химия растительного сырья. 2018. №3. С. 107–114.
2. Babova O., Occhipinti A., Capuzzo A., Maffei M. E. Extraction of bilberry (Vaccinium myrtillus) antioxidants using supercritical/subcritical CO_2 and ethanol as co-solvent // The Journal of Supercritical Fluids. 2016. N107. Pp. 358–363.
3. Кожухарь Е.Н., Невзоров В.Н. Обоснование конструкции комплексного измельчителя растительного сырья // «Наука и образование: опыт, проблемы, перспективы развития»: Материалы Межд. научно-практ. конференции. Красноярск, 2014. С. 104–106.
4. Фролова Н.С., Курчанова Е.А., Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Количественный анализ содержания фенольных гидроксильных групп методом ИК-Фурье спектроскопии // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2012. Т. 17. №3. С. 80–83.
5. Кох Ж.А., Кох Д.А. Плоды *Prunus spinosa* Красноярского края - перспективный источник для получения биологически активных веществ // Дальневосточный аграрный вестник. 2017. №1. С. 57–61.
6. Кох Ж.А. Биологически активные вещества ягод *Ribes rubrum* в получении концентрированного экстракта // Дальневосточный аграрный вестник. 2017. №2. С. 126–132.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДУШИЦЫ ОБЫКНОВЕННОЙ, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В КРАСНОЯРСКОМ КРАЕ

И.Д. Зыкова[1], А.А. Ефремов[1,2]

[1] Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: izykova@sfu-kras.ru

[2] Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» федерального исследовательского центра КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/45, Красноярск, 660036 (Россия)

Душица обыкновенная (*Origanum vulgare* L.) традиционно используется как пищевое и лекарственное растение. Антирадикальные и антибактериальные свойства *O. vulgare* во многом определяются природой биологически активных веществ, входящих в ее состав.

Ранее [1] методом хромато-масс-спектрометрии был исследован химический состав эфирного масла *O. vulgare*, произрастающей в условия Красноярского края. В его составе обнаружено 77 индивидуальных веществ, из которых идентифицировано 53. Установлено, что основными компонентами являются кариофиллен, транс-ß-оцимен, цис-ß-оцимен и гермакрен D.

Цель данного исследования заключалась в определении антирадикальной активности (АРА) эфирного масла, а также водного и спиртового экстрактов *O. vulgare*.

Эфирное масло получали методом исчерпывающей гидропародистилляции из надземной части *O. vulgare*, произрастающей в Манском районе Красноярского края, как показано в [2]. Экстракцию водой и этанолом проводили из измельченного сырья в течение 1 ч при температуре кипения растворителя. Исходная навеска сырья для получения экстрактов составляла 10,0 г, гидромодуль процесса 1 : 10. Для установления природы экстрактивных веществ использовали УФ-спектроскопию. Для изучения антирадикальной активности использовали реакцию компонентов эфирного масла и полученных экстрактов со стабильным свободным 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил радикалом (ДФПГ) [3]. АРА изучали на сканирующем спектрофотометре UV–1700 (Shimadzu, Япония) при длине волны 517 нм. Реакцию проводили в кварцевых кюветах с толщиной слоя образца 10 мм при температуре 293 путем приливания к $2{,}0\times10^{-4}$ М раствора ДФПГ в этаноле 10 и 20 мкл экстрактов или эфирного масла. Величину АРА определяли через 30 мин от начала реакции.

Результаты проведенного спектрофотометрического исследования подтверждили наличие в *O. vulgare* различных классов биологически активных соединений, обеспечивающих широкий спектр фармакологического действия растения: хлорофиллсодержащих соединений, комплекса биофлавоноидов, углеводных компонентов, антоцианов и дубильных веществ. В УФ-спектре водного экстракта душицы обыкновенной, представленного на рисунке 1 (А), регистрируются полосы поглощения, которые свидетельствуют о наличии в экстракте фенольных веществ различных групп.

Поглощение водного экстракта в области 230–260 нм обусловлено, вероятнее всего, наличием в экстракте водорастворимых флавонов и флавонолов, углеводных компонентов, дубильных веществ, катехинов. Полоса поглощения с max при 326,4 нм может быть отнесена к лейкоантоцианам, кумаринам и флавононам [4, 5]. На присутствие водорастворимых оксибензойных и оксикоричных органических кислот (кофейной, хлорогеновой, феруловой, кумариновой и др.) указывают полосы поглощения в диапазоне 270–290 нм [4, 5].

В спиртовом экстракте душицы обыкновенной, представленном на рисунке 1 (Б), присутствуют хлорофилл А и В (п.п. 664,4 и 615,4 нм соответственно), антоцианы (п.п. 536,8 нм) и, возможно, ауроны, поглощающие в диапазоне 390–430 нм.

Результаты ДФПГ-теста показали, что все исследуемые образцы проявляют АРА. На рисунке 2 приведен спектр поглощения радикала ДФПГ в присутствии 10 мкл водного экстракта *O. vulgare.* АРА водного экстракта в реакции с ДФПГ через 30 мин составила 100%, что сравнимо с АРА раствора аскорбиновой кислоты, взятой в эквивалентной концентрации. Причем надо отметить, что 100%-ное ингибирование радикала достигается сразу после добавления водного экстракта к раствору ДФПГ. Полностью ингибирует ДФПГ спиртовый экстракт *O. vulgare* при добавлении его в объеме 10 мкл.

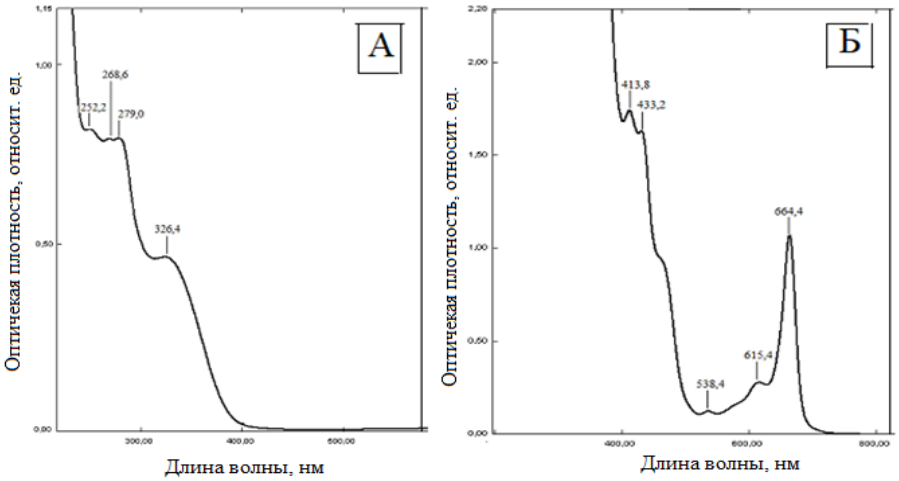


Рис. 1. УФ-спектр водного (А) и спиртового (Б) экстрактов надземной части *O. vulgare*

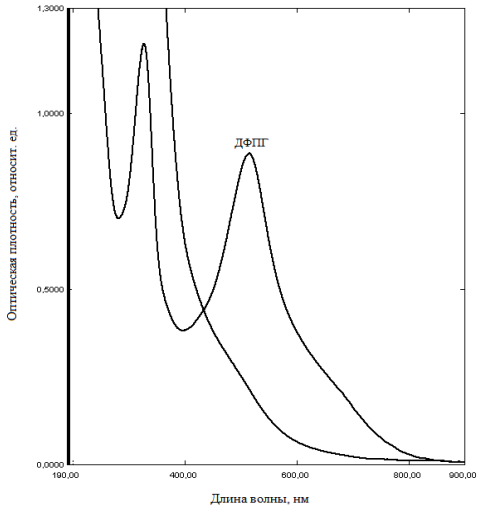


Рис. 2. УФ-спектр поглощения радикала ДФПГ (верхняя линия) и динамика его изменения после добавления 10 мкл водного экстракта *O. vulgare*

АРА эфирного масла *O. vulgare* через 30 мин составила 15,4±0,6%.

Таким образом, водный и спиртовый экстракты *O. vulgare* обладают АРА, сопоставимой с АРА аскорбиновой кислоты, что, по-видимому, связано с высоким содержанием в их составе веществ, отвечающих за антирадикальную активность, что не противоречит литературным данным [6–8].

Низкая АРА эфирного масла *O. vulgare*, произрастающей в Красноярском крае, может быть объяснена отсутствием в его составе карвакрола и низким (~0,1) содержанием тимола, характерных для эфирного масла растений рода *Origanum*. Именно с этими компонентами связывают проявление высокой АРА эфирных масел [9].

Список литературы

1. Алякин А.А., Ефремов А.А., Качин С.В., Данилова О.О. Фракционный состав эфирного масла душицы обыкновенной Красноярского края // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 99–104.
2. Зыкова И.Д., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирных масел дикорастущих лекарственных растений флоры Сибири. Красноярск, 2014. 215 с.
3. Molyneux P. The use of the stable free radical diphenilpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity // Songklanakarin J. Sci. Technol. 2004. Vol. 26. N2. Pp. 211–219.
4. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М., 1974. 214 с.
5. Клышев Л.К., Бандюкова В.А., Алюкина Л.С. Флавоноиды растений (распространение, физико-химические свойства, методы исследования). Алма-Ата, 1978. 220 с.
6. Анохина И.Н., Скрыпник Л.Н. Влияние растворителя на антирадикальную активность экстрактов лекарственных растений // Успехи современного естествознания. 2018. №7. С. 15–19.
7. Базарнова Ю.Г., Иванченко О.Б. Исследование состава биологически активных веществ экстрактов дикорастущих растений // Вопросы питания. 2016. Т. 85. №5. С. 100–107.
8. Karaboduk K., Karabacak O., Karaboduk H., Tekinay T. Chemical analysis and antimicrobial activities of the *Origanum vulgare subsp.* Hirtum // Journal of Environmental Protection and Ecology. 2014. Vol.15. N3. Pp. 1283–1292.
9. Ruberto G., Baratta M.T. Antioxidant activity of selected essential oil components in two lipid model systems // Food Chemistry. 2000. Vol. 69. N2. Pp. 167–174.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПЛОДОВ *PASTINACA SYLVESTRIS* MILL., *PLEUROSPERMUM URALENSE* HOFFM. И *HERACLEUM DISSECTUM* LEDEB. В РЕАКЦИИ С ДИФЕНИЛПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ

И.Д. Зыкова[1], А.А. Ефремов[1,2]

[1] Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: izykova@sfu-kras.ru

[2] Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» федерального исследовательского центра КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/45, Красноярск, 660036 (Россия)

Пастернак дикий (*Pastinaca silvestris* Mill.), реброплодник уральский (*Pleurospermum uralense* Hoffm.) и борщевик рассеченный (*Heracleum dissectum* Ledeb.) – травянистые многолетники семейства Зонтичные (*Apiaceae*), растения-сорняки, территория произрастания которых в Сибирском регионе увеличивается с каждым годом на десятки квадратных километров [1]. Все части растений содержат эфирное масло, основное количество которого сосредоточено в плодах (вислоплодниках) растений. Выход эфирного масла плодов перечисленных выше растений составляет 1–3%, что позволяет получить отдельные «представительные» по объему фракции масла, различающиеся по компонентному составу. Учитывая то, что антирадикальная активность (АРА) эфирных масел сложным образом связана с их составом, а также с концентрацией и соотношением наиболее активных компонентов, можно ожидать, что отдельные фракции эфирного масла будут проявлять разную АРА.

Исследования АРА дикорастущих растений на сегодняшний день остаются весьма актуальными, так как именно дикоросы сочетают в себе низкую токсичность со способностью эффективно ингибировать процессы свободно-радикального окисления в живых организмах. В связи с этим целью данного исследования являлось определение АРА отдельных фракций эфирного масла плодов *P. silvestris, P. uralense* и *H. dissectum*, произрастающих на территории Сибирского региона.

Исходное сырье – плоды *P. silvestris, P. uralense* и *H. dissectum* – заготавливали в июле–августе 2019 г. в лесном массиве Октябрьского района г. Красноярска. Эфирные масла получали методом исчерпывающей гидропародистилляции до момента полного выделения масла как в [2]. В процессе перегонки масла фракционировали в зависимости от времени выделения, в результате чего было выделено по 4 фракции эфирного масла из плодов каждого растения. Первая фракция масла получена через 45 мин от начала перегонки, вторая – через 2 ч, третья – через 5 ч, четвертую фракцию собирали после окончания гидропародистилляции. Компонентный состав полученных масел устанавливали методом хромато-масс-спектрометрии, аналогично [3].

Для определения антирадикальной активности (АРА) использовали метод на основе реакции компонентов эфирного масла со стабильным свободным 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил радикалом (ДФПГ) (Sigma-Aldrich). Антирадикальную активность (% ингибирования ДФПГ) определяли по формуле:

$$\%\ \text{ингибирования} = \frac{D_{контр} - D_x}{D_{контр}} \cdot 100\%$$

где D_x – оптическая плотность исследуемого раствора, $D_{контр}$ – оптическая плотность контрольного раствора.

Каждое определение проводили в трех параллелях, причем различия в полученных значениях АРА составляли не более 0,5% от определяемой величины.

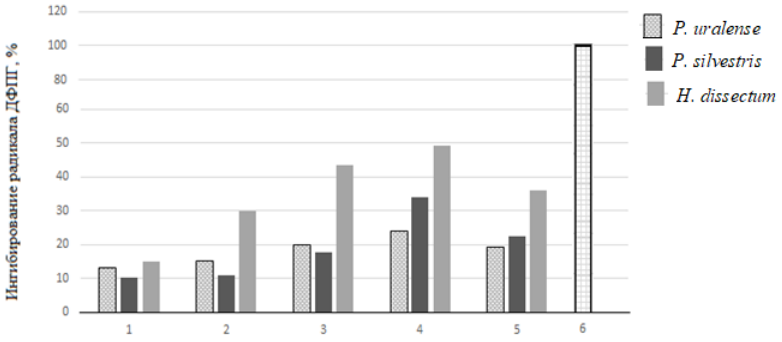
Ранее [2] было установлено, что компонентный состав эфирных масел растений семейства *Apiaceae* представлен в основном кислородсодержащими соединениями – эфирами, спиртами и альдегидами. Так мажорными компонентами эфирного масла плодов *H. dissectum* являются октилацетат (60,0%), октил-2-метилпропаноат (10,2%), *н*-гексил-2-метилбутаноат (9,5%), причем основное количество октилацетата (54,5%) сосредоточено в первой фракции масла. Основные компоненты эфирного масла *P. silvestris* – октилбутаноат (32%), октилацетат (27%) и Z-азарон (14,1%), эфирного масла *P. uralense* – Z-азарон (37,8%), α-пинен (12,0%) и E-азарон (9,8%). Суммарное содержание монотерпенов, сесквитерпенов и кислородсодержащих соединений в исследуемых эфирных маслах приведено в таблице.

Из данных, представленных в таблице, видно, что «лидерами» по количеству кислородсодержащих соединений явля chem68@mail.ru ются эфирные масла плодов *H. dissectum* и *P. silvestris*, а по числу монотерпенов – эфирное масло *P. uralense*.

Результаты ДФПГ-теста показали, что все исследуемые образцы эфирного масла проявляют антирадикальную активность (рис.).

Суммарное содержание монотерпенов, сесквитерпенов и кислородсодержащих соединений в исследуемых эфирных маслах

Классы соединений	Количество, % от суммарного содержания компонентов масла		
	P. silvestris	*P. uralense*	*H. dissectum*
Монотерпены	0,2	26,7	0,2
Сесквитерпены	2,8	11,7	2,0
Кислородсодержащие соединения	94,7	60,6	96,8



Степень ингибирования радикала ДФПГ разными фракциями эфирного масла плодов реброплодника уральского, пастернака дикого и борщевика рассеченного (1–4 – фракции эфирного масла, 5 – цельное масло, 6 – аскорбиновая кислота) за 30 мин

Результаты расчета АРА как цельных масел, так и его отдельных фракций для представителей семейства *Apiaceae*, произрастающих в Сибирском регионе, показали, что исследуемые растения по значению АРА располагаются в следующий ряд:

АРА эф. масла *H. dissectum* > АРА эф. масла *P. silvestris* > АРА эф.масла *P. uralense.*

Такая расстановка в ряду эфирных масел, по-видимому, связана с разным содержанием в них кислородсодержащих соединений, предположительно ответственных за проявление антирадикальных свойств.

Список литературы

1. Пименов М.Г., Остроумова Т.А. Зонтичные (*Umbelliferae*) России. М., 2012. 480с.
2. Зыкова И.Д., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирных масел дикорастущих лекарственных растений флоры Сибири. Красноярск, 2014. 216 с.
3. Ефремов А.А., Зыкова И.Д. Компонентный состав эфирных масел хвойных растений Сибири. Красноярск, 2013. 130 с.

АНТРАЦЕНПРОИЗВОДНЫЕ ЩАВЕЛЯ ПРИМОРСКОГО И КНОРРИНГИИ СИБИРСКОЙ

В.В. Подгурская, Е.С. Гущина, Е.А. Лукша, И.А. Савченко, И.Н. Корнеева

Омский государственный медицинский университет, ул. Ленина, 12, Омск, 644099 (Россия), e-mail: chem68@mail.ru

Расширение ассортимента лекарственных растительных средств на основе поиска новых источников биологически активных веществ среди малоизученных представителей отечественной флоры является актуальным направлением развития современной фармации. К малоизученным растениям относятся щавель приморский (*Rumex maritimus* L.) и кнорингия сибирская (*Knorringia sibirica* (Laxm.) Tzvelev) семейства Polygonaceae Juss. Щавель приморский и кнорингия сибирская используются в народной и традиционной медицине и являются перспективными для внедрения в медицинскую практику [1, 2].

Анализ литературных данных свидетельствует о фрагментарной изученности антраценпроизводных указанных растений. До недавнего времени считалось, что антраценпроизводные растительного происхождения проявляют преимущественно слабительный эффект, но в последнее время было доказано наличие антиоксидантной, противовоспалительной, бактерицидной, противоопухолевой и других видов активности, которая зависит от структурных особенностей молекул антраценпроизводных [3].

Цель работы – определение антраценпроизводных в этанольных извлечениях *Rumex maritimus* и *Knorringia sibirica*.

Объектами исследования являлась трава щавеля приморского в стадии цветения, собранная в 2019 г. на территории Омской области (Любинский р-н, берег р. Авлуха), и трава кнорингии сибирской, собранная и заготовленная в период массового цветения в 2019 г. Сушка сырья проводилась воздушно-теневым способом.

Сырье измельчали до размера частиц, проходящих через сито с диаметром отверстий 1 мм. Измельченное сырье экстрагировали 95%-м этанолом на водяной бане в течение 40 мин. Полученное извлечение фильтровали, отгоняли этанол на роторном испарителе, прибавляли 50 мл воды, помещали в делительную воронку и добавляли хлороформ, далее проводили исчерпывающую экстракцию антраценпроизводных хлороформом. Хлороформную фракцию (после удаления растворителя) анализировали методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с диодно-матричным детектором на приборе Shimadzu LC-20 Prominence в изократическом режиме. Условия хроматографирования: аналитическая колонка, заполненная сорбентом PerfectSil 300 ODS C18, 4,6×250 мм, с размером частиц 5 мкм; состав подвижной фазы: ацетонитрил–вода в соотношении 70 : 30; детектирование при длине волны 254 нм; температура колонки – комнатная; скорость подвижной фазы 0,5 мл/мин; объем вводимой пробы 20 мкл.

Идентификацию соединений проводили с использованием литературных данных о спектральных характеристиках антраценпроизводных [3].

В результате было определено наличие четырех агликонов антраценпроизводных в хлороформной фракции спиртового извлечения из щавеля приморского (рис. 1).

В хлороформной фракции спиртового извлечения из кнорингии сибирской был идентифицирован эмодин, два вещества идентифицировать не удалось. Относительно вещества «С» со временем удерживания t_r=28,38 возможно сделать предположение о том, что данное вещество по строению близко к фисциону или является его производным (рис. 2).

Доминирующим компонентом среди веществ антраценовой природы в хлороформных фракциях извлечений из щавеля приморского и кнорингии сибирской является эмодин (рис. 1 и 2).

Наиболее подробно антраценпроизводные щавеля приморского и кнорингии сибирской описаны в работе Г.И. Высочиной [4], посвященной хемосистематическому исследованию фенольных соединений растений семейства гречишные. Полученные нами результаты согласуются с литературными данными, за исключением сведений об алоэ-эмодине, присутствие которого до настоящего времени в щавеле приморском не отмечалось.

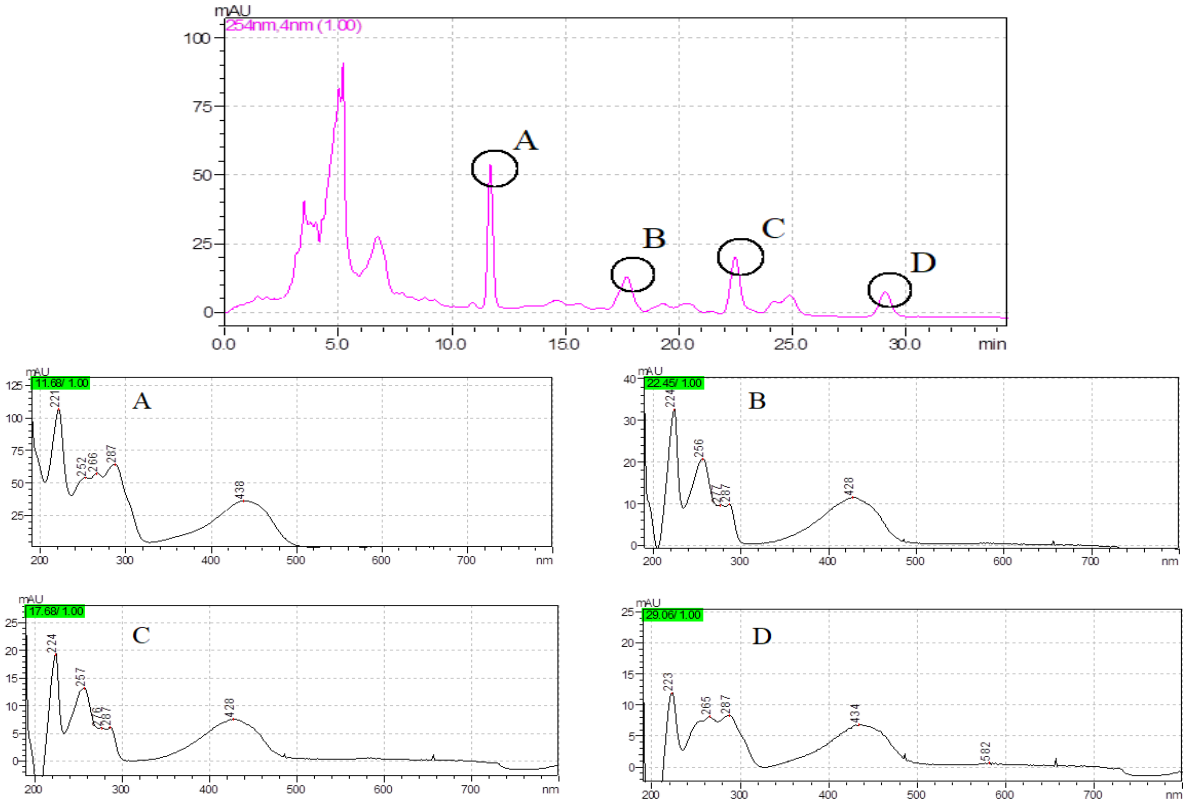


Рис. 1. Хроматограмма хлороформной фракции спиртового извлечения щавеля приморского. A – эмодин (t_r=11,68, λ_{max} 221, 252, 266, 287, 438 нм), B – хризофанол (t_r=17,68, λ_{max} 224, 256, 276, 287, 428 нм), C – алоэ-эмодин (t_r=22,45, λ_{max} 226, 256, 278, 287, 430 нм), D – фисцион (t_r=29,06, λ_{max} 223, 265, 287, 434 нм)

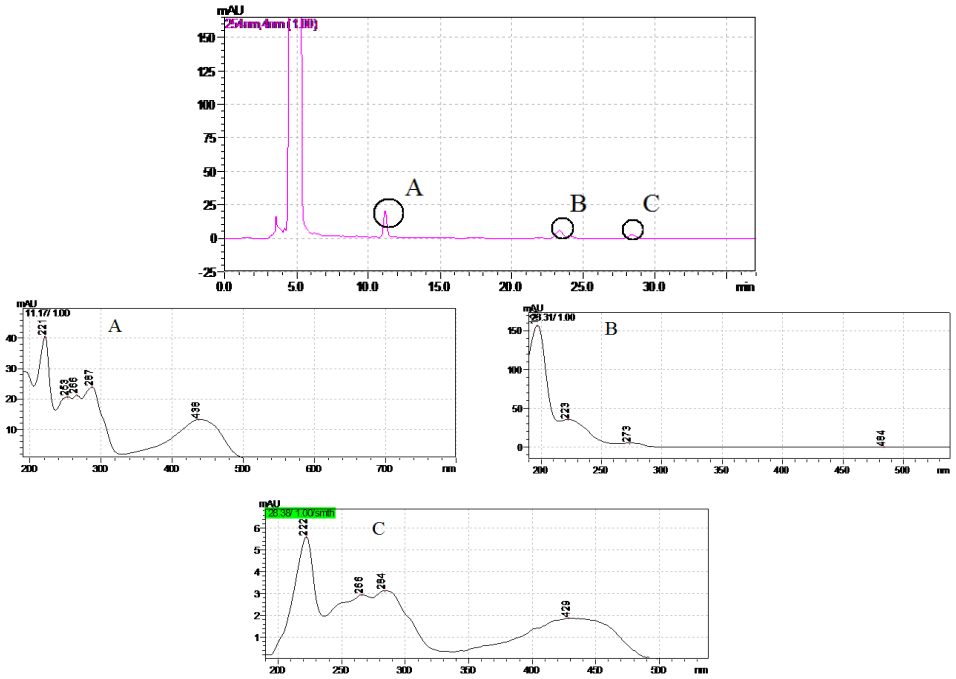


Рис. 2. Хроматограмма хлороформной фракции спиртового извлечения кнорингии сибирской. A – эмодин (t_r=11,17, λ_{max} 221, 253, 266, 287, 438 нм), B – неидентифицированное вещество (t_r=23,31, λ_{max} 197, 223, 273, 484 нм), C – неидентифицированное вещество (t_r=28,38, λ_{max} 222, 266, 284, 429 нм)

Список литературы

1. Uddin K., Rahman A.H.M.M., Islam A.K.M.R. Taxonomy and traditional medicine practices of Polygonaceae (Smartweed) Family at Rajshahi, Bangladesh // International Journal of Advanced Research. 2014. Vol. 2. N11. Pp. 459–469.
2. Xiao-ming D., Wu H.P., Chen L. Effect of *Polygonum sibiricum* Laxm. on vascular smooth cells proliferation induced by oxidized LDL // Chinese Journal of Traditional Medical Science and Technology. 2007. N5. P. 34.
3. Музычкина Р.А. Природные антрахиноны: биологические свойства и физико-химические характеристики. М.: Фазис, 1998. С. 47–55.
4. Высочина Г.И. Фенольные соединения в систематике и филогении семейства гречишные (*Polygonaceae* Juss.). Новосибирск: Наука, 2004. 240 с.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТЫСЯЧЕЛИСТНИКА ОБЫКНОВЕННОГО

А.А. Ефремов[1,2], И.Д. Зыкова[1]

[1] Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: aefremov@sfu-kras.ru

[2] Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» федерального исследовательского центра КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/45, Красноярск, 660036 (Россия)

При разработке современных технологий извлечения биологически активных веществ (БАВ) из недревесного растительного сырья наиболее важными являются такие вопросы как: условия проведения процесса (температура, электрофизические параметры процесса; последовательность проведения определенных операций, выбор экстрагента); продолжительность процесса; гидромодуль процесса – соотношение сырье : экстрагент.

В настоящее время для извлечения всей суммы БАВ применяют настаивание исходного сырья в определенном растворителе при различных температурах; экстракцию органическим растворителем в аппаратах Сокслета; экстракцию под действием микроволнового излучения, под действием СВЧ излучения и ультразвуковой предобработки.

При выборе экстрагента всегда руководствуются тем, что он должен быть доступен и извлекать как можно большее количество БАВ. Таким экстрагентом чаще всего является вода, этанол, диэтиловый эфир, гексан и некоторые другие, которые в сумме могут извлекать такие БАВ недревесного растительного сырья как: эфирные масла, хлорофилл, каротиноиды, витамины, дубильные вещества, флавоноиды, сапонины и некоторые другие [1–4].

В данной работе мы исследовали антирадикальную активность (АРА) водных и спиртовых экстрактов тысячелистника обыкновенного, а также АРА его эфирного масла.

Экстракцию водой и этанолом проводили из измельченного сырья в течение 1 ч при температуре кипения растворителя, а эфирное масло получали методом исчерпывающей гидродистилляции, компонентный состав которого описан в [5]. Исходная навеска сырья для получения экстрактов составляла 10,0 г, гидромодуль процесса 1 : 10. Для установления природы экстрактивных веществ использовали УФ-спектроскопию. Определение АРА проводили на сканирующем спектрофотометре UV–1700 (Shimadzu, Япония) при длине волны 517 нм. Реакцию проводили в кварцевых кюветах с толщиной слоя образца 10 мм при температуре 293 путем приливания к $2{,}0\times10^{-4}$ М раствора ДФПГ в этаноле 20 мкл экстрактов или эфирного масла. Величину АРА определяли через 30 мин от начала реакции.

На рисунке 1 представлен УФ-спектр водного экстракты тысячелистника обыкновенного, из которого следует, что в экстрактах присутствуют, вероятнее всего, дубильные вещества (п.п. 268,6 нм) и халконы (п.п. 323 нм). АРА водного экстракта через 30 мин. составила 51,8%.

В случае спиртового экстракта наряду с вышеуказанными соединениями присутствуют хлорофилл А и В (п.п. 664 и 612 нм соответственно) и антоцианы (п.п. 536,8 нм).

Так как величина АРА спиртового экстракта при 30 мин составила 100%, мы исследовали АРА при меньших временах взаимодействия. На рисунке 2 приведены УФ-спектры ДФПГ при добавлении спиртового экстракта через 5 и 10 мин взаимодействия. Здесь же приведены рассчитанные величины АРА. Таким образом, экстрактивные вещества тысячелистника обыкновенного обладают значительной величиной АРА, причем спирторастворимые вещества имеют большую величину, чем водорастворимые вещества.

На рисунке 3 приведены величины АРА для экстрактивных веществ тысячелистника обыкновенного.

Максимальную величину АРА имеют спиртовые растворы и эфирное масло тысячелистника обыкновенного.

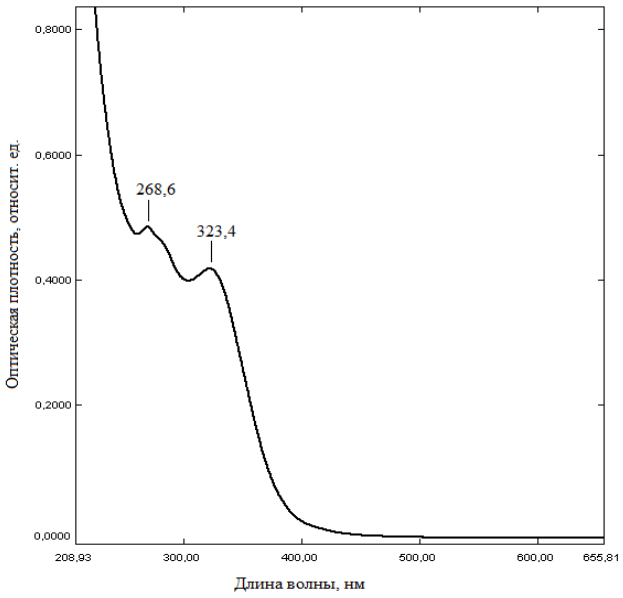


Рис. 1. УФ-спектр водного экстракта надземной части тысячелистника обыкновенного

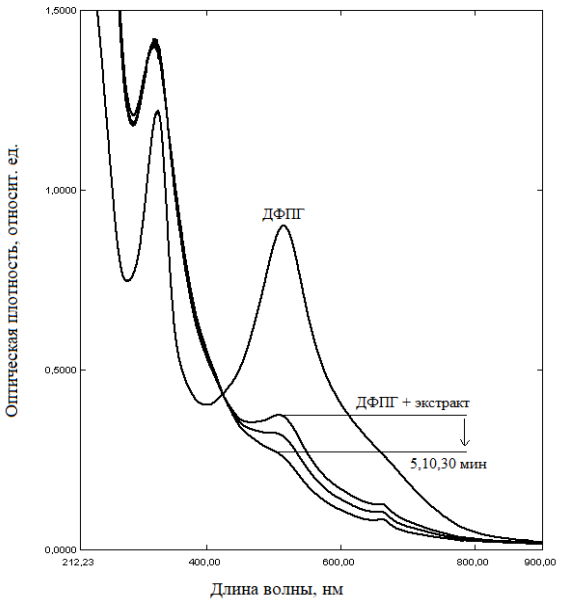


Рис. 2. УФ-спектр поглощения ДФПГ и динамика его изменения после добавления спиртового экстракта тысячелистника обыкновенного: АРА (5 мин) – 58,4%; АРА (10 мин) – 64,5%; АРА (30 мин) – 100%

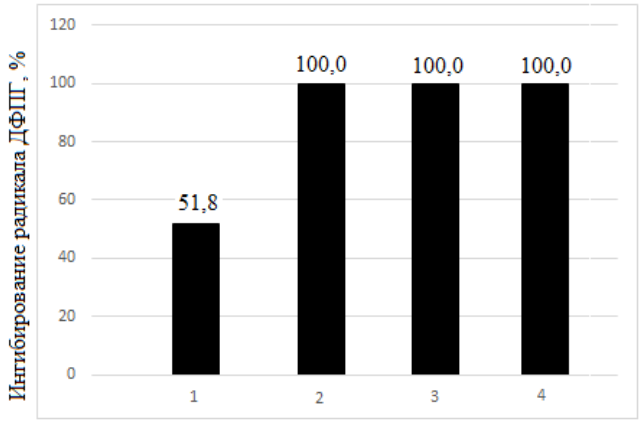


Рис. 3. Степень ингибирования радикала ДФПГ экстрактивными веществами тысячелистника (1 – водный экстракт, 2 – спиртовый экстракт, 3 – эфирное масло, 4 – аскорбиновая кислота) за 30 мин

Список литературы

1. Тутельян В.А., Суханов Б.П., Австриевских А.Н., Позняковский В.М. Биологически активные добавки в питании человека. Томск, 1999. 395 с.
2. Ладыгина Е.Я., Сафронович Л.Н., Отряшенкова В.Э., Баландин Е.А., Гринкевич Н.И., Сорокина А.А., Сокольский И.Н., Глызин В.И., Молодожникова Л.М., Митин Ю.С., Самылина И.А.,Ермакова В.А. Химический анализ лекарственных растений: Учеб. пособие для фармацевтических вузов. М., 1983. 176 с.
3. Краснов Е.А., Березовская Т.П., Алексеюк Н.В., Белоусова Н.И., Демиденко Л.А., Дудко В.В., Калинкина Г.И., Дмитрук С.Е., Романова Г.А. Выделение и анализ природных биологически активных веществ. Томск, 1987. 183 с.
4. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М., 1974. 214 с.
5. Зыкова И.Д., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирных масел дикорастущих лекарственных растений флоры Сибири. Красноярск, 2014. 215 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗЕЛЕНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Д.А. Слободова[1], Р.М. Горшкова[2], Д.Х. Халиков[3], Н.П. Новоселов[1], Е.Ф. Панарин[2]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Большая Морская, 18, Санкт-Петербург, 191186 (Россия), e-mail: dar.slobodova@gmail.com

[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН, В.О. Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия)

[3] Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, ул. Айни, 299/2, Душанбе, 734063 (Таджикистан)

В основе большинства существующих на сегодняшний день технологий производства пектиновых полисахаридов (ППс) лежит продолжительная (t=60–180 мин) высокотемпературная (T=363–393 K) кислотная (pH=1,05–2,0) гидролиз-экстракции в закрытой системе, что является процессом небезопасным и не экологическим. Учитывая данный факт, весьма актуальным вопросом является разработка принципиально новых экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий, которые могли бы позволить широкомасштабное производство высококачественного целевого продукта, не нанося при этом ущерб окружающей среде.

Решение данной проблемы заключается в реализации основных принципов зеленой химии: использование возобновляемого сырья, снижение уровня токсичности процесса без потери продуктивности, уменьшение энергозатрат и др. В связи с этим, было изучено влияние факторов гидролиз-экстракции (pH гидролизующего агента, продолжительности процесса экстрагирования, температуры, давления и др.) на выход и физико-химические характеристики ППс, полученные из вторичной сельскохозяйственной фитомассы. Полученные результаты стали основой для создания принципиально новых технологий: бароэкстракции в статическом режиме (БЭС) [1], комбинированного фракционирования (КФр) [2, 3] и бароэкстракции в динамическом режиме (БЭД) [4]. Было доказано, что БЭС благодаря использованию баропроцессов, позволяет ускорить процесс до 3–5 мин, использовать гидролизующий агент с щадящим значением pH (3,5–5,6), и, в зависимости от сырьевого источника, увеличить выход целевого продукта в 1,5–2 раза. Непрерывный поток реакционной среды при КФр, позволяет одновременно получать ППс с высоким выходом и оптимальным качеством как для медицины, так и для пищевой промышленности. Воздействие давления (1,0–2,5 атм.) при БЭД позволяет значительно сократить процесс комбинированного фракционирования гидролизата в потоке до 5–7 мин без использования агрессивных реакционных сред, приводя к повышению выхода целевых продуктов с оптимальными физико-химическими параметрами и высоким значением молекулярной массы.

Таким образом, полученные результаты доказывают эффективность разработанных технологий, базирующихся на принципах зеленой химии, для получения пектиновых полисахаридов из широкого спектра сырья.

Список литературы

1. Gorshkova R., Khalikov D., Slobodova D., Uspensky A., Slobodov A. Physico-chemical and molecular-mass parameters of pectin polysaccharides obtained under high temperatures and pressures // IOP Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1045. Article 012014.
2. Горшкова Р.М. Халиков Д.Х., Слободова Д.А., Успенский А.Б., Слободов А.А. Влияние pH гидролизующего агента на распад протопектина в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. №40(66). С. 80–83.
3. Слободова Д.А., Горшкова Р.М., Новоселов Н.П., Панарин Е.Ф. Комбинированное фракционирование продуктов распада протопектина // Химические волокна. 2019. №5. С. 10–15.
4. Слободова Д.А., Горшкова Р.М., Панарин Е.Ф. Перспективы применения барофракционной технологии биополимеров // Химия и технология растительных веществ: Тезисы докладов XI Всероссийской научной конференции с международным участием и школой молодых ученых. Сыктывкар, 2019. С. 209.

ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕКТИНОВЫХ ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДОВ

Р.М. Горшкова[1], Д.А. Слободова[2], Б.С. Ёрова[3], Д.Х. Халиков[3], Е.Ф. Панарин[2]

[1] Институт высокомолекулярных соединений РАН, В.О. Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия), e-mail: gorshkova@gmail.com

[2] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Большая Морская, 18, Санкт-Петербург, 191186 (Россия)

[3] Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, ул. Айни, 299/2, Душанбе, 734063 (Таджикистан)

Разработка инновационных методов получения пектиновых олиго- и полисахаридов – продуктов распада протопектина (ПП) представляет собой не только научный интерес, но и позволяет одновременно решить проблему рационального использования промышленных сельскохозяйственных отходов и обеспечить население продукцией функционального назначения.

В качестве сырья использовались вторичные ресурсы пищевой промышленности (плодоовощные выжимки, свекловичный жом и корзинки подсолнечника). При анализе полученных данных использованы представления о распаде сетчатого полимера, как совокупности ряда параллельно и последовательно протекающих процессов, включающих каталитические реакции и извлечение ионов кальция из сетчатого полимера, с образованием водонабухающих, водорастворимых и низкомолекулярных полисахаридов [1]. Разделяя раствор гидролизата на три, условно названные: микрогель (МГ), пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС), и более фракции, изучена кинетика распада ПП в режимах статики и динамики [2], под воздействием высокой температуры и давления [3], при различной температуре, pH, а также продолжительности процесса гидролиз-экстракции и скорости потока элюента. Рассчитаны значения констант распада связей в ПП и МГ, проведена количественная оценка энергии активации, что позволило выявить механизм распада протопектина. Полученные данные легли в основу разработки эффективных технологий получения пектиновых олиго- и полисахаридов из широкого спектра сырья: в динамическом режиме; под воздействием высокой температуры и давления и комбинированного фракционирования продуктов распада ПП.

Доказано, что разработанные способы приводят к сокращению продолжительности процесса, исключают необходимость использования агрессивных реагентов, улучшают качество целевых продуктов, снижают их себестоимость, а также позволяют регулировать физико-химические и молекулярно-массовые параметры олиго- и полисахаридов непосредственно в процессе получения.

В условиях in vivo доказана эффективность применения пектиновых олиго- и полисахаридов, полученных разработанными методами, в качестве нетоксичных и высокоэффективных энтеросорбентов для связывания ионов тяжелых металлов и токсинов, а также как компонентов парентерального питания и перспективных криоконсервирующих и криопротекторных средств.

Список литературы

1. Горшкова Р.М., Халиков Д.Х., Слободова Д.А., Успенский А.А., Слободов А.А. Распад протопектина под действием кислотных катализаторов // Известия СПбГТИ(ТУ). 2018. №43(68). С. 7–11.
2. Горшкова Р.М., Халиков Д.Х., Слободова Д.А., Успенский А.Б., Слободов А.А. Влияние pH гидролизующего агента на распад протопектина в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. №40(66). С. 80–83.
3. Gorshkova R., Slobodova D., Uspensky A., Slobodov A. Influence of the parameters of hydrolysis-extraction high-temperature process on epy yield, physico-chemical and molecular mass characteristics of pectin substances // IOP Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1045. Article 012015.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ХВОЙНЫХ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ

А.А. Ефремов[1,2], И.Д. Зыкова[1]

[1] Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: aefremov@sfu-kras.ru

[2] Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» федерального исследовательского центра КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/45, Красноярск, 660036 (Россия)

Сибирь – крупнейший лесосырьевой регион не только Российской Федерации, но и всего мира, так как содержит 19% мировых запасов древесины. В лесах Сибири преобладают насаждения хвойных пород: на их долю приходится более 83% площади и 88% запаса древесины [1]. В составе лесов преобладает лиственница (52% по площади и 46% по запасу), сосна (16% и 20% соответственно) и кедр (8% и 12% соответственно). Значительна доля ели и пихты (вместе 7% и 10% соответственно), а также мягколиственных пород (13% и 12% соответственно), представленных преимущественно березой. Хвойные древесные растения богаты эфирными маслами, их содержание в хвое пихты сибирской может достигать 4–6 вес.% [2]. Известно, что эфирные масла обладают бактерицидной активностью к различным микроорганизмам и грибкам, а, кроме того, некоторые эфирные масла обладают значительной антирадикальной активностью [3–5]. Синтетические и природные соединения, обладающие антиоксидантной и антирадикальной активностью (АРА) защищают клетки живого организма от разрушения и способствуют длительной сохранности многих пищевых продуктов [6]. В силу этого такие соединения принято считать необходимыми ингредиентами здорового питания, защищающими живой организм от окислительного стресса [6]. В этой связи представляет интерес исследование АРА эфирных масел хвойных древесных растений Сибири, так как такие данные отсутствуют в имеющейся литературе.

В данной работе с использованием ДФПГ определена АРА эфирных масел пихты сибирской (*Abies sibirica*), сосны сибирской кедровой (*Pinus sibirica*) и сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris)*, произрастающих в Красноярском крае.

Эфирные масла указанных хвойных древесных растений получали из лапки хвойных, собранной в июле месяце с 25–30 деревьев Манского района Красноярского края. Свежую лапку (не менее 1000 г) загружали в перегонный аппарат, объемом 20 л, и собирали выделяющееся масло в течение 15–20 ч как указано в [2]. Компонентный состав полученных масел был исследован нами ранее с использованием метода хромато-масс-спектрометрии и описан в [2].

АРА эфирных масел определяли с использованием стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ), растворенного в этаноле. Этот метод является общепринятым для эфирных масел, так как обладает высокой чувствительностью и образует гомегенные смеси со всеми эфирными маслами [3–5]. Определение АРА проводили на сканирующем спектрофотометре UV–1700 (Shimadzu, Япония) при длине волны 517 нм. Реакцию проводили в кварцевых кюветах с толщиной слоя образца 10 мм при температуре 293 путем приливания к 2,0 $\times 10^{-4}$ М раствора ДФПГ в этаноле 10–30 мкл эфирного масла.

Антирадикальная активность (поглощение радикалов ДФПГ, %) рассчитывали по формуле:

$$\text{АРА} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \cdot 100\%$$

где A_0 – оптическая плотность $2{,}0\times10^{-4}$ М раствора ДФПГ в этаноле; A_1 – оптическая плотность $2{,}0\times10^{-4}$ М раствора ДФПГ в этаноле с добавлением эфирного масла.

Каждое определение проводили в трех параллелях, причем различия в полученных значениях АРА составляли не более 0,5% от определяемой величины

Существуют два варианта выполнения этого теста: динамическая и статическая [5]. Динамическая версия метода заключается в построении кривых зависимости % ингибирования радикалов ДФПГ от времени в течение 120 мин, на основании которых можно посчитать такой показатель как τ_{50} – время, необходимое для поглощения 50% радикалов ДФПГ. Данные по антирадикальной активности, полученные динамическим методом, показали, что эфирные масла исследуемых хвойных растений за выбранный промежуток времени (120 мин) не достигают 50%-ного ингибирования радикала ДФПГ (рис. 1–3).

Как следует их полученных данных, с увеличением количества введенного эфирного масла процент ингибирования радикала ДФПГ возрастает, однако за 120 мин не достигает величины 50%. Поэтому данный показатель не подходит для оценки их АРА.

В результате статических испытаний измерения были проведены через 30 мин от момента приливания к $2{,}0\times10^{-4}$ М раствора ДФПГ в этаноле 30 мкл эфирного масла. Результаты представлены на рисунке 4.

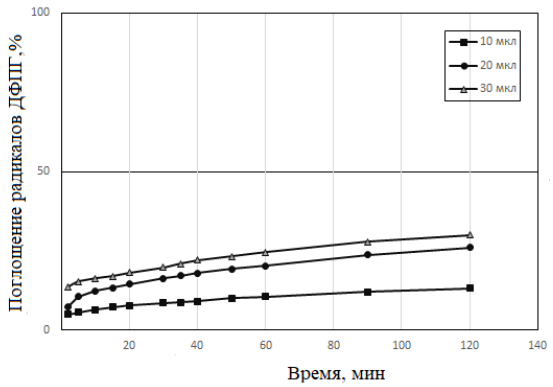


Рис. 1. Данные по антирадикальной активности эфирного масла пихты сибирской

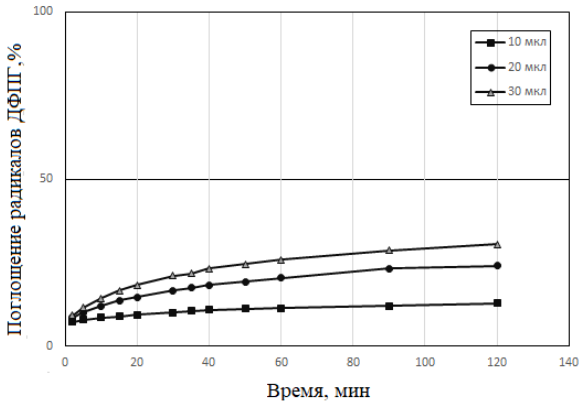


Рис. 2. Данные по антирадикальной активности эфирного масла сосны сибирской кедровой

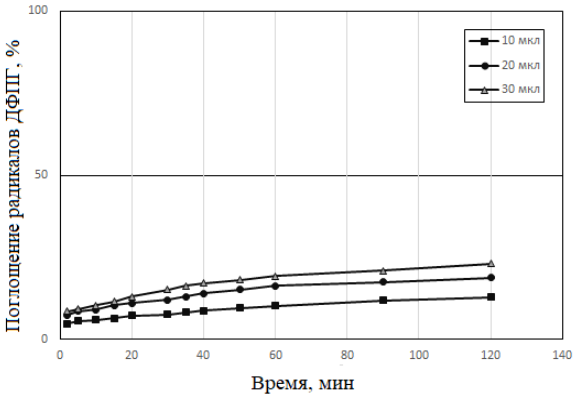


Рис. 3. Данные по антирадикальной активности эфирного масла сосны обыкновенной

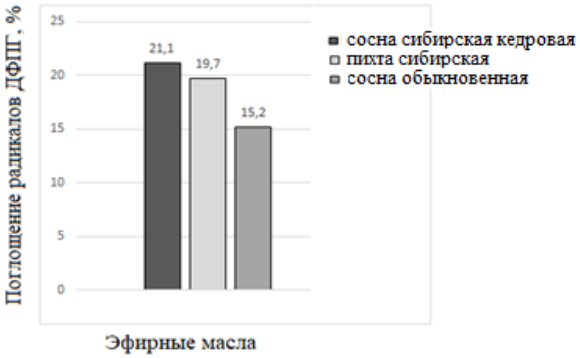


Рис. 4. Данные по антирадикальной активности эфирных масел, пихты сибирской и сосны обыкновенной при добавлении 30 мкл масел

Таким образом, эфирные масла хвойных древесных растений обладают антирадикальной активностью, причем эта величина изменяется следующим образом:

АРА эф. масла сосны кедровой > АРА эф. масла пихты сибирской > АРА эф. масла сосны обыкновенной.

Однако следует отметить, что даже при концентрациях масел 7,5 мл/л величина АРА не превышает 21,1%.

Список литературы

1. Исаев А.С. Лесной комплекс в составе производительных сил Сибири // Мат. Всесоюзной конференции “Развитие производительных сил Сибири и задачи ускорения научно-технического прогресса. Красноярск, 1985. С. 6–22.
2. Ефремов Е.А. Компонентный состав эфирного масла июльской лапки пихты сибирской Красноярского края // Химия растительного сырья. 2010. №2. С.135–138.
3. Алинкина Е.С. Антирадикальные свойства эфирных масел орегано, тимьяна и чабера // Прикладная биохимия и микробиология. 2013. Т. 49. №1. С. 82–87.
4. Lima R.K., Cardoso M.G., Andrade M.A., Guimaraes P.L., Batista L.R., Nelson D.L. Bactericidal and Antioxidant Activity of Essential Oils from Myristica fragrans Houtt and Salvia microphylla H.B.K. // J. of American Oil Chemists Society. 2012. Vol. 8. N3. Pp. 523–528.
5. Scherer R., Godoy H.T. Antioxidant activity index (AAI) bu the 2,2-diphenil-1-picrilhydrazyl method // Food Chemistry. 2009. Vol. 112. N3. Pp. 654–658.
6. Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин Ф.Я., Черноусова Н.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека. М.: ТрансЛит, 2009. 192 с.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ОТДЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ЭФИРНОГО МАСЛА *PINUS SIBIRICA* DU TOUR И *ABIES SIBIRICA* LEDEB.

А.А. Ефремов[1,2], И.Д. Зыкова[1], В.А. Сенашова[3], И.Д. Гродницкая[3], Н.В. Пашенова[3]

[1] Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: aefremov@sfu-kras.ru

[2] Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» федерального исследовательского центра КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/45, Красноярск, 660036 (Россия)

[3] Институт леса им. В.Н. Сукачева федерального исследовательского центра КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/28, Красноярск, 660036 (Россия)

Эфирные масла относятся к наиболее важному классу биологически активных веществ древесной зелени хвойных растений, обладающих бактерицидными противовоспалительными, успокаивающими и обезболивающими свойствами. Анализ имеющихся литературных данных показывает, что антирадикальные свойства эфирных масел древесной зелени хвойных растений практически не изучены. А учитывая то, что антирадикальная активность эфирных масел сложным образом связана с их составом, а также с концентрацией и соотношением наиболее активных компонентов, можно ожидать, что отдельные фракции эфирного масла будут проявлять разные антирадикальные свойства. Поэтому данное исследование посвящено изучению антирадикальной (АРА) и антимикробной активности отдельных фракций эфирных масел сосны сибирской кедровой (*Pinus sibirica* Du Tour) и пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.).

Эфирные масла указанных хвойных древесных растений получали из лапки, собранной в июле месяце 2019 г. с 25–30 деревьев Манского района Красноярского края. Свежую лапку (не менее 1000 г) загружали в перегонный аппарат, объемом 20 л, и собирали выделяющееся масло в течение 15–20 ч через определенные промежутки времени. В результате чего были получены отдельные фракции масла: первая через 45 мин от начала перегонки, вторая – через 2 ч, третья – через 5 ч, четвертая – через 10 ч, пятая фракция была собрана после окончания гидропародистилляции. Компонентный состав полученных масел был исследован нами ранее с использованием метода хромато-масс-спектрометрии и описан в [1].

АРА эфирных масел определяли с использованием стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ), растворенного в этаноле [2–4]. Реакцию проводили в кварцевых кюветах с толщиной слоя образца 10 мм при температуре 293 путем приливания к $2{,}0 \times 10^{-4}$ М раствора ДФПГ в этаноле 20 мкл эфирного масла. Антирадикальную активность (поглощение радикалов ДФПГ, %) рассчитывали по формуле:

$$\text{АРА} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \cdot 100\%,$$

где A_0 – оптическая плотность раствора ДФПГ в этаноле; A_1 – оптическая плотность раствора ДФПГ в этаноле с добавлением эфирного масла.

Каждое определение проводили в трех параллелях, причем различия в полученных значениях АРА составляли не более 0,5% от определяемой величины.

Как было отмечено выше, компонентный состав фракций исследуемых эфирных масел известен [1], и он меняется в зависимости от продолжительности гидропародистилляции. Для сравнения в таблице 1 приведено содержание отдельных классов соединений в первой и последней фракции исследуемых масел, т.к. именно эти фракции резко отличаются по компонентному составу.

Основными компонентами эфирных масел хвойных деревьев являются монотерпеновые углеводороды, массовая доля которых составляет (за исключением пихтового масла) до 90% от суммы всех соединений. Во всех исследуемых образцах превалирует α-пинен. Эфирное масло A. sibirica богато кислородсодержащими соединениями, среди которых превалирует борнилацетат. Из сесквитерпеновых производных большое место занимают кариофиллен и муролены – до 70% от общего содержания сесквитерпенов. В эфирном масле *A. sibirica* много бизаболена. Отмечено, что количественное соотношение компонентов эфирных масел древесной зелени хвойных, как и их массовая доля, подвержены сезонной динамике [1].

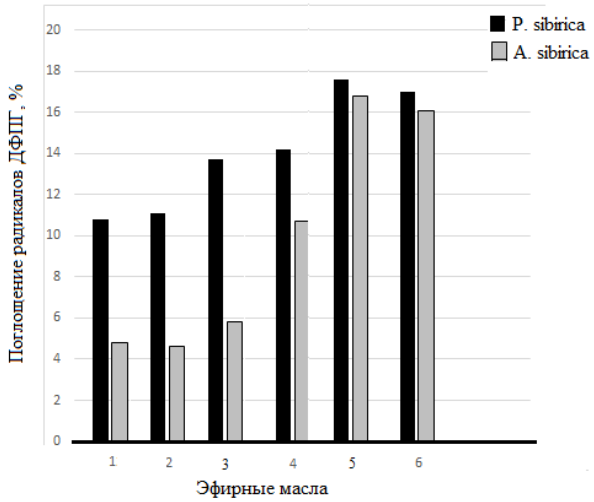
Результаты ДФПГ-теста (рис.) показали, что все исследуемые образцы эфирного масла проявляют АРА, значения которой возрастают при переходе от первой фракции к последней. Раствор аскорбиновой кислоты, взятой в эквивалентной концентрации по отношению к эфирному маслу, за 30 мин полностью ингибирует ДФПГ.

Анализ данных, представленных на рисунке, показал, что АРА всех выделенных фракций эфирного масла *P. sibirica* выше АРА фракций эфирного масла *A. sibirica*. АРА цельных эфирных масел *P. sibirica* и *A. sibirica* практически одинакова (17,0% и 16,1%, соответственно).

Определение антимикробных свойств эфирных масел *P. sibirica* и *A. sibirica* проводили диско-диффузионным методом [5]. В качестве тест-объектов использовали музейные культуры санитарно-показательных условно патогенных бактерий: *Klebsiella pneumonia* Т 904, *Escherichia co*li ATCC 39/21141, *Staphylococcus aureus* ATCC 25922, и *Micrococcus luteus* ATCC 9341 (получены из Всероссийской коллекции микроорганизмов ГИСК им. Тарасевича), и выделенные из клинического материала сотрудниками клинико-диагностической лаборатории бактериологичекого отдела КГБУЗ «Красноярской межрайонной клинической больницы № 20 имени И.С. Берзона»: *Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Acinetobacter baumanii, Candida albicans.* Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 1. Содержание отдельных классов соединений в отдельных фракциях и цельном эфирном масле *P. sibirica* и *A. sibirica*.

Эфирное масло	Классы соединений	Количество, % от суммарного содержания компонентов масла		
		первая фракция	последняя фракция	цельное масло
P. sibirica	Монотерпены	87,2	11,2	42,9
	Сесквитерпены	9,1	55,9	39,8
	Кислородсодержащие соединения	3,6	32,2	17,1
	ВСЕГО	99,9	99,8	99,8
A. sibirica	Монотерпены	41,8	17,3	39,6
	Сесквитерпены	1,6	22,0	10,0
	Кислородсодержащие соединения	56,5	60,5	50,2
	ВСЕГО	99,9	99,8	99,8



Антирадикальная активность эфирных масел *P. sibirica* и *A. sibirica* при добавлении 20 мкл масел (1–5 – номера фракций эфирных масел, 6 – цельные эфирные масла)

Таблица 2. Площадь зон отсутствия роста тестовых культур микроорганизмов в присутствии эфирных масел *P. sibirica* и *A. sibirica* (мм^2) (учет на первые сутки)

Эфирное масло	Название тестовых культур							
	*Klebsiella pneumonia**	*Escherichia coli**	*Staphylococcus aureus**	*Micrococcus luteus**	*Escherichia coli***	*Pseudomonas aeruginosa***	*Acinetobacter baumanii***	*Candida albicans***
Фр.1 *P.s.*	Р.О.	1622±396	Р.О.	1466±272	1666±251	0	1362±149	459±5
Фр.4 *P.s.*	Р.О.	505±104	Р.О.	965±52	624±34	0	322±53	587±34
Фр.1 *A.s.*	800±89	367±89	Р.О.	Р.О.	717±42	0	418±43	1541±193
Фр.4 *A.s.*	1812±220	133±19	Р.О.	Р.О.	92±10	0	116±30	326±63

* музейная культура; ** клинический изолят; Р.О. – рост отсутствует

Выполненные исследования показали, что на все тестовые микроорганизмы, кроме *P. aeruginosa*, изучаемые эфирные масла хвойных оказывали бактерицидное либо бактериостатическое действие. Чувствительность тест-культур варьировала в зависимости от их вида и фракции эфирных масел. К эфирным маслам сосны сибирской наиболее чувствительными оказались *Klebsiella pneumonia* Т 904 и *Staphylococcus aureus* ATCC 25922. К эфирным маслам пихты сибирской наименее устойчивыми оказались *S. aureus, Micrococcus luteus* и *Klebsiella pneumonia*. Отмечено, что в основном антимикробная активность исследуемых эфирных масел при переходе от первой к последней фракции ослабевает, что по-видимому связано с уменьшением в составе масел количества монотерпенов [1].

Список литературы

1. Ефремов А.А., Зыкова И.Д. Компонентный состав эфирных масел хвойных растений Сибири. Красноярск, 2013. 133 с.
2. Алинкина Е.С. Антирадикальные свойства эфирных масел орегано, тимьяна и чабера // Прикладная биохимия и микробиология. 2013. Т. 49. №1. С. 82–87.
3. Lima R.K., Cardoso M.G., Andrade M.A., Guimaraes P.L., Batista L.R., Nelson D.L. Bactericidal and Antioxidant Activity of Essential Oils from Myristica fragrans Houtt and Salvia microphylla H.B.K. // J. of American Oil Chemists Society. 2012. Vol. 8. N3. Pp. 523–528.
4. Scherer R., Godoy H.T. Antioxidant activity index (AAI) bu the 2,2-diphenil-1-picrilhydrazyl method // Food Chemistry. 2009. Vol. 112. N3. Pp. 654–658.
5. МУК 4.12.1890-04. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам: Методические указания. М., 2004. 91 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

С.С. Халиков[1], А.В. Душкин[2]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 (Россия), e-mail: salavatkhalikov@mail.ru

[2] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)

Растворимость субстанции играет существенную роль в действии лекарств, прежде всего предназначенных для перорального приема, так как максимальная скорость пассивного транспорта препарата через биологические мембраны – основной путь для поглощения лекарственных веществ (ЛВ) – зависит от проницаемости мембраны и концентрации раствора. [1]. Для увеличения растворимости ЛВ применяют различные методы, в т.ч. физические (микронизация, включение в поры, образование сокристаллов, получение твердых дисперсий со вспомогательными веществами, получение наносуспензий и коллоидных систем и пр.) и химические (образование солей, комплексообразование, синтез метаболитов и пр.) [2–4].

Цель настоящего сообщения – обзор по лекарственным твердым дисперсиям (ЛТД) с использованием растительных метаболитов (арабиногалактан, глицирризиновая кислота и ее производные, ламинария и др.).

Одним из интересных в ряду таких ТД являются таковые для плохо растворимых субстанций перспективных антигельминтиков бензимидазольного ряда [5], о которых нами впервые было упомянуто в работах 90-х годов прошлого века.

Целью настоящего обзора является анализ результатов исследований по разработке методов изменения растворимости труднорастворимых субстанций ЛВ с использованием растительных полимеров, обсуждение преимуществ и недостатков этих подходов, представление перспектив альтернативного метода механохимической модификации ЛВ для увеличения их растворимости и фармакологической активности.

Как было отмечено выше, одним из путей увеличения растворимости ЛВ является получение ТД этих ЛВ со вспомогательными веществами, в частности, с полимерами. При этом не всегда наличие межмолекулярных взаимодействий в ТД подтверждается физико-химическими исследованиями. Так, группой российских ученых проведен комплекс исследований по получению ТД ряда известных лекарственных веществ, увеличение растворимости которых объяснялось образованием т.н. комплексов включения [6].

Впервые об образовании комплексов включения (inclusion complexes) было упомянуто в 70-х годах XX века несколькими группами японских ученых (Nakai Y., Yamamoto K., Ikekawa A.) при изучении процессов совместного измельчения (co-grinding) субстанции некоторых ЛВ с МКЦ и другими вспомогательными веществами, используемыми в приготовлении порошкообразных лекарственных форм [7]. Значимость этих работ авторами обуславливалась необходимостью понимания процессов, которые могут происходить при приготовлении лекарственных форм медицинских препаратов с использованием процессов механообработки (измельчение, прессование, ультразвуковая обработка и пр.). При этом, увеличение скорости растворения ЛВ объяснялось образованием комплексов включения в виде порошкообразных дисперсий ЛВ с полимерами.

Этот прием увеличения растворимости был нами впервые применен для решения практической задачи – увеличения растворимости антигельминтного препарата медамин (бензимидазолил-2-метилкарбамат/БМК/) [8]. При совместной механообработке субстанции медамина с яблочным пектином был получен препарат, названный нами «медапек», с повышенной растворимостью (45 мг/л), который, сохранив высокую активность против нема-

тод, оказался эффективным и на модели личиночного эхинококкоза белых крыс, наиболее близкой к соответствующей человеческой патологии [9]. Проявление такого биологического эффекта нами объяснялось образованием комплекса включения.

Нами на протяжении ряда лет проводятся исследования по увеличению растворимости ряда субстанций антигельминтных препаратов (албендазол, фенбендазол, празиквантел, фенасал и др) путем их совместной механообработки с полисахаридами, сапонинами и другими растительными метаболитами [5]. По результатам этих исследований нами был предложен механохимический метод получения ТД, который имеет целый ряд преимуществ перед известными:

– возможность получения продуктов в одну технологическую стадию;

– отсутствие растворителей и расплавов;

– возможность «сочетания» твердых веществ, не имеющих областей совместной растворимости или разлагающихся при плавлении/нагревании, а также реагирующих между собой при растворении;

– образование более «прочных» супрамолекулярных комплексов по сравнению

с жидкофазным синтезом, обеспечивающих наибольшее увеличение растворимости и проявляющих высокую фармакологическую активность;

– возможность использовать в качестве комплексообразователей хорошо изученные и применяющиеся в фармацевтической или пищевой промышленности растительные или модифицированные полисахариды, отличающиеся низкой токсичностью;

– «гибкость» технологического процесса, позволяющая минимизировать протекание нежелательных химических превращений.

Для разработки новых транспортных форм известных лекарственных препаратов нами использованы такие растительные метаболиты как глицирризиновая кислота (ГК) и ее производные биосинтетического и растительного происхождения для образования ТД с ЛВ. Возможным механизмом взаимодействия ГК с ЛВ в растворе является включение молекул этих веществ в самоассоциаты – мицеллы, образуемые в растворах ГК в широком диапазоне концентраций.

Для исследования структуры водных растворов ГК в присутствии малорастворимых ЛВ, был также применен метод гель-проникающей хроматографии, позволяющий определить наличие и размеры самоассоциатов / мицелл и оценить диапазон концентраций их существования. Для сравнительной оценки прочности связывания молекул ЛВ в межмолекулярные комплексы или мицеллы ГК в водных растворах был использован критерий повышения растворимости изученных малорастворимых ЛВ [10]. При растворении полученных дисперсий наблюдается значительное повышение водорастворимости ЛВ, что демонстрирует высокую эффективность ГК в качестве солюбилизатора и эффективности механохимического способа получения водорастворимых твердых дисперсий.

Распространяя механохимическую технологию модификации на бензимидазольные субстанции ЛВ были получены ТД альбендазола и фенбендазола с различными растительными метаболитами – АГ, ГК и ее производными (натриевая соль ГК, экстракт солодки) Так, ТД альбендазола (АБЗ) и фенбендазола (ФБЗ) с арабиногалактаном (АГ) из лиственницы сибирской *Larix sibirica* были получены при различном соотношении исходных компонентов в измельчителях-активаторах планетарно-центробежного (АГО-2) и ударного типа действия (ВМ и LE-101). Полученные ТД альбендазола и фенбендазола были охарактеризованы методами гранулометрического и термического анализа, электронной микроскопии, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Данные ИК-спектров подтвердили, что при механообработке в этих измельчителях деструкции АБЗ и ФБЗ не происходит, наблюдается лишь уширение полос поглощения ЛВ за счет равномерного распределения их микронизированных частиц в порах АГ. Данных об образовании Н-связей между характеристичными группами ЛВ и АГ не наблюдалось, что, однако, не исключает возможность образования комплексов включения за счет сил адгезии, электростатического и ванн-дер-ваальсового взаимодействия.

Исследование растворимости в воде исходных субстанций ЛВ и их ТД показало, что наблюдается существенное изменение этого показателя, а именно, наблюдается увеличение растворимости ЛВ. Величина увеличения растворимости меняется в зависимости от массового соотношения ЛВ/АГ и времени обработки в мельнице. При этом замечено, что совместная механообработка АБЗ с АГ приводит к значительному уменьшению размера частиц [12].

На основе выше описанных методов исследования были выделены перспективные ТД с точки зрения увеличения водорастворимости, как параметра ответственного за увеличение биодоступности и антигельминтной активности. Результаты изучения противопаразитарной активности ТД альбендазола с АГ показали 100% эффективность при трихинеллезе и гименолепидозе мышей [13]. Выявленная высокая эффективность ТД альбендазола с АГ на лабораторных моделях была подтверждена испытаниями в производственных условиях, которые проводили в экспериментальном хозяйстве «Курилово» Подольского района Московской области в ноябре–декабре

2013 года на 45 помесных овцах разного возраста, спонтанно инвазированных нематодирусами и другими видами желудочно-кишечных стронгилят [14].

Испытание ТД фенбендазола и АГ, которые были проведены в ООО «Агроресурс» Пестравского района Самарской области на 48 головах молодняка овец, спонтанно инвазированных нематодирусами и другими видами желудочно-кишечных стронгилят, а также на 42 головах, инвазированных *Dictyocaulus filaria*, 21 голове, зараженных *Strongyloides papillosus* и 24 овцах, инвазированных *Trichocephalus ovis,* показали высокую эффективность этой ТД состава ФБЗ : АГ (1 : 10) [15].

Универсальность разработанной нами технологии была показана на следующих примерах:

А). модификация антигельминтной субстанции фенасала, которая обладает низкой растворимостью в воде (5,0 мг/л). При механообработке субстанции фенасала с АГ при их весовом соотношении (1 : 2 и 1 : 5) были получены соответствующие твердые дисперсии, которые были изучены при аноплоцефалидозах лошадей [16]. При этом была установлена 100% эффективность ТД состава фенасал : АГ (1 : 2) в дозе 20 мг/кг по ДВ и базового препарата – фенасала в дозе 100 мг/кг, что указывает на перспективность использования этой ТД на практике.

В). использование растительных метаболитов – глицирризиновая кислот (ГК) и ее производные – для улучшения растворимости ряда ЛВ. Так, механохимическая модификация субстанции альбендазола с помощью ГК и ее натриевой соли (Na_2ГК) позволила получить твердые дисперсии, которые обладали не только повышенной растворимостью (вплоть до 200 и более раз), но и высокой активностью при гименолепидозе белых мышей, нежели применяемый на практике препарат альбендазол при равной дозе применения – 2 мг/кг по ДВ. Применение же известного растительного метаболита – экстракта солодки- для улучшения параметров растворимости бензимидазольных субстанций позволило получить ТД альбендазола и фенбендазола с высокой антигельминтной активностью. В то же время ТД, полученные из субстанции фенбендазола и экстракта солодки (ЭС) при различном соотношении компонентов, также обладали высокой эффективностью при смешанных гельминтозах.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Patil S.K., Wagh K.S., Parik V.B., Akarte A.M., Baviskar D.T. Strategies for solubility enhancement of poorly soluble drugs // International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research. 2011. Vol. 8(2). Pp. 74–80.
2. Kalpana P., Manish S., Dinesh S.K., Surendra J.K. Solid Dispersions: Approaches, Technology, Involved, Unmet need and Challenges // Drug Invention Today. 2010. Vol. 2(7). Pp. 349–357.
3. Krishnaiah Yellela T.S.R. Pharmaceutical Technologies for Enhancing Oral Bioavailability of Poorly Soluble Drugs // Journal of Bioequivalence & Bioavailability. 2010. Vol. 2. Pp. 28–36.
4. Vemula V.R., Lagishetty V., Lingala S. Solubility enhancement technique // International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research. 2010. Vol. 5(1). Pp. 41–51.
5. Архипов И.А., Халиков С.С., Душкин А.В., Варламова А.И., Мусаев М.Б., Поляков Н.Э., Чистяченко Ю.С., Садов К.М., Халиков М.С. Супрамолекулярные комплексы антигельминтных бензимидазольных препаратов, получение и свойства. М.: Новые авторы, 2017. 90 с.
6. Никулина О.И., Краснюк И.И., Беляцкая А.В., Краснюк (мл.) И.И., Харитонов Ю.Я., Попков В.А., Решетняк В.Ю. Изучение высвобождения фурацилина из твердых дисперсий // Химико-фармацевтический журнал. 2012. Т. 46. №12. С. 49–52.
7. Nakai Y. Effect of Grinding on Physical and Chemical Properties of Crystalline Medicinals with Microcrystalline Cellulose // J. Pharm. Soc. of Japan. 1985. Vol. 105. Pp. 801–811.
8. Халиков С.С., Кутлымурадов А.П., Кристаллович Э.Л., Абдуллаев Н.Д., Ходжаева М.А., Садиков Т., Арипов Х.Н. Модификация растворимости бензимидазольных лекарственных веществ при механической обработке с пектином // Химия природных соединений. 1995. №4. С. 556–562.
9. Джабарова В.И., Коваленко Ф.П., Лебедева М.Н. Экспериментальное обоснование пригодности медапека в качестве препарата выбора для лечения эхинококкозов // Медицинская паразитология и паразитарные болезни. 2004. №4. С. 40–44.
10. Душкин А.В., Сунцова Л.П., Халиков С.С. Механохимическая технология для повышения растворимости лекарственных веществ // Фундаментальные исследования. 2013. №1-2. С. 448–455.
11. Chistyachenko Y.S., Meteleva E.S., Pakharukova M.Y., Katokhin A.V., Khvostov M.V., Varlamova A.I., Glamazdin I.I., Khalikov S.S.,.Polyakov N.E, Arkhipov I.A., Tolstikova T.G., Mordvinov V.A., Dushkin A.V., Lyakhov N.Z. Physicochemical and pharmacological study of the newly synthesized complex of albendazole and polysaccharide arabinogalactan from larch wood // Current Drug Delivery. 2015. Vol. 12(5). Pp. 477–490.
12. Халиков С.С., Чистяченко Ю.С., Душкин А.В., Метелева Е.С., Поляков Н.Э., Архипов И.А., Варламова А.И., Гламаздин И.И., Данилевская Н.В., Создание антигельминтных препаратов повышенной эффективности на основе межмолекулярных комплексов действующих веществ с водорастворимыми полимерами, в том числе с полисахаридами // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. №5. С. 567–577.
13. Гламаздин И.И., Архипов И.А., Одоевская И.М., Хилюта Н.В., Халиков С.С., Чистяченко Ю.С., Душкин А.В. Антигельминтная эффективность лекарственных форм альбендазола, полученных по механохимической технологии с использованием адресной доставки Drug Delivery System на лабораторной модели // Российский паразитологический журнал. 2013. №3. С. 92–95.

14. Гламаздин И.И., Архипов И.А., Курносова О.П., Халиков М.С., Чистяченко Ю.С., Халиков С.С., Душкин А.В. Эффективность лекарственных форм альбендазола как средств доставки, полученных по механохимической технологии при нематодозах овец // Ветеринария. 2014. №5. С. 32–36.
15. Варламова А.И., Долгошев В.А., Садов К.М., Белова Е.Е., Гламаздин И.И., Халиков С.С., Чистяченко Ю.С., Душкин А.В., Дурдусов С.Д., Архипов И.А. Эффективность супрамолекулярных комплексов антигельминтиков при желудочно-кишечных стронгилятозах овец в производственных условиях // Российский паразитологический журнал. 2015. №1. С. 71–74.
16. Arkhipov I.A., Sadov K.M., Limova Yu.V., Sadova A.K., Varlamova A.I., Khalikov S.S., Dushkin A.V., Chistyachenko Yu.S. The efficacy of the supramolecular complexes of niclosamide obtained by mechanochemical technology and targeted delivery against cestode infection of animals // Veterinary Parasitology. 2017. Vol. 246. Pp. 25–29.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СТАНДАРТИЗАЦИИ ТРАВЫ ЧАБРЕЦА

Р.Ш. Хазиев, И.Р. Гатиятуллина, Р.Р. Гумаров, Е.С. Елизарова

Институт фармации Казанского государственного медицинского университета, ул. Бутлерова, 49, Казань, 420012 (Россия), e-mail: xaziev@inbox.ru

Трава чабреца (тимьяна ползучего) используется в качестве противовоспалительного и отхаркивающего средства при инфекционно-воспалительных заболеваниях дыхательных путей и легких, входя в виде жидкого экстракта в состав таких препаратов, как «Пертуссин», «Коделак Бронхо с чабрецом», «Коделак Фито» и др. В зависимости от путей использования, российская фармакопея стандартизует траву чабреца либо по содержанию суммы флавоноидов, либо по содержанию экстрактивных веществ, извлекаемых водой и 30% спиртом [1]. В то же время известно, что основные действующие вещества травы чабреца – это эфирное масло, в котором главные компоненты – ароматические соединения тимол, карвакрол, п-цимен. Близкими к чабрецу по составу эфирного масла (и по фармакологической активности) являются тимьян обыкновенный и душица обыкновенная, которые европейская фармакопея стандартизует не только по содержанию эфирного масла, но и по содержанию в эфирном масле основных действующих компонентов тимола и карвакрола, определение которых проводится методом газовой хроматографии [2]. Известно, что тимьян ползучий является очень полиморфным видом и образует различные хемотипы, отличающиеся химическим составом, в том числе компонентным составом эфирного масла [3–5]. На наш взгляд с учетом вышеизложенных обстоятельств, в стандартизацию травы чабреца можно было бы внести коррективы, заключающиеся в замене стандартизации по экстрактивным веществам на стандартизацию по содержанию эфирного масла с дополнительным определением в эфирном масле целевых компонентов тимола и карвакрола. Метод газовой хроматографии является практически идеальным для определения компонентного состава эфирных масел, некоторым его недостатком является необходимость довольно дорогостоящей аппаратуры и высококвалифицированного персонала. К слову в российской фармакопее не одно лекарственное растительное сырье не подвергается количественной стандартизации по действующим веществам с использованием газохроматографического анализа. В случае с травой чабреца, на наш взгляд, альтернативой газохроматографическому определению основных компонентов эфирного масла, мог бы стать спектрофотометрический метод, основанный на способности тимола и карвакрола поглощать УФ-свет в диапазоне 270–280 нм.

Для исследования использовали траву чабреца (*Thymus serpyllum* L. сем. *Lamiaceae*), заготовленную в Бугульминском районе Татарстана. Определение содержания эфирного масла проводили фармакопейным методом 1 (ОФС.1.5.3.0010.15) [6]. Содержание эфирного масла составило 1,0%, что свидетельствовало о достаточно высоком уровне его содержания (по европейской фармакопее, минимальный уровень содержания эфирного масла в траве чабреца 0,3%) [2]. Для определения доминирующих ароматических соединений в составе эфирного масла записали его УФ-спектр (рис. 1), предварительно растворив аликвоту масла в 95% этиловом спирте.

Паралелльно был записан УФ-спектр раствора тимола в 95% спирте (рис. 2).

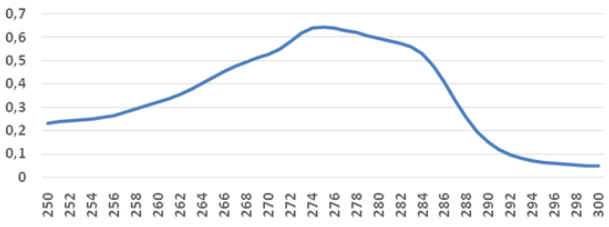


Рис. 1. УФ-спектр эфирного масла травы чабреца в 95% спирте

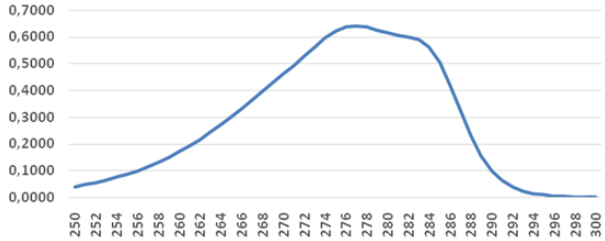


Рис. 2. УФ-спектр раствора тимола в 95% спирте

Спектры имели высокую степень схожести, с точкой максимума при 275 нм, что позволило предположить – в указанном диапазоне характер спектра эфирного масла определяется присутствием ароматических соединений, преимущественно тимола и карвакрола. Для уточнения доминирующего соединения ароматической природы эфирного масла чабреца провели ТСХ-анализ спиртового раствора эфирного масла чабреца в присутствии достоверных образцов тимола и карвакрола на пластинках «Силуфол» в системе растворителей хлороформ–гексан (2 : 1). Обнаружение зон определяемых веществ проводили, опрыскивая пластинку раствором п-диметиламинобензальдегида в смеси уксусной и хлористоводородной кислот, с последующим нагреванием пластинок при 110 °С. Определяемые соединения проявлялись в виде пятен красно-малинового цвета. В исследуемом образце эфирного масла доминировал тимол, карвакрол присутствовал в следовых количествах.

Для определения содержания в эфирном масле ароматических соединений в пересчете на тимол аликвоту эфирного масла помещали в мерную колбу объемом 10 мл растворяли в 9,0 мл 95% этилового спирта, доводили объем раствора спиртом до метки и перемешивали. 1,0 мл этого раствора переносили в мерную колбу объемом 10 мл, доводили объем раствора спиртом до метки, перемешивали и фотометрировали при 275 нм, используя в качестве раствора сравнения 95% этиловый спирт.

Таким образом, окончательный вариант нового подхода к количественной стандартизации травы чабреца может быть представлен в следующем виде:

1. Эфирное масло.

В соответствии с требованиями ОФС «Определение содержания эфирного масла в лекарственном растительном сырье и лекарственных препаратах» (метод 1, из навески 20,0 г сырья, измельченного до величины частиц, проходящих сквозь сито с размером отверстий 2 мм, время перегонки – 1 ч).

2. Сумма ароматических соединений в эфирном масле.

0,1 г (точная навеска) полученного в предыдущем определении эфирного масла, помещают в мерную колбу объемом 10 мл, растворяют в 9,0 мл спирта этилового 95%, доводят объем раствора спиртом этиловым 95% до метки и перемешивают (раствор А).

1,0 мл раствора А помещают в мерную колбу объемом 10 мл, доводят объем раствора спиртом этиловым 95% до метки и перемешивают (раствор Б).

Измеряют оптическую плотность раствора Б на спектрофотометре при длине волны 275 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно раствора сравнения. В качестве раствора сравнения используют спирт этиловый 95%.

Параллельно измеряют оптическую плотность раствора стандартного образца (РСО) тимола в аналогичных условиях.

Содержание суммы ароматических соединений в эфирном масле в пересчете на тимол в процентах (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{D_1 \cdot m_0 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 100}{D_0 \cdot m_1}$$

где D_1 – оптическая плотность испытуемого раствора; D_0 – оптическая плотность РСО тимола; m_1– навеска эфирного масла, в граммах; m_0– навеска тимола, взятая для приготовления РСО тимола, в граммах.

Для определения метрологических характеристик разработанной методики определения ароматических соединений в эфирном масле травы чабреца провели 10 параллельных определений, ошибка метода не превышает 3,15% (табл.).

Метрологические характеристики метода определения суммы ароматических соединений в эфирном масле чабреца

f	$\bar{X}$	S^2	S	P	t (0,95; 9)	Δx	ε, %
9	11,36	0,2508006	0,5008	0,95	2,26	0,36	3,15

Содержание суммы ароматических соединений в эфирном масле исследуемого образца травы чабреца составило 11,36±0,36%. Это достаточно низкий уровень, с учетом того, что европейская фармакопея нормирует минимальное содержание суммы тимола и карвокарола в эфирном масле тимьяна обыкновенного на уровне 40%, а в эфирном масле травы душицы обыкновенной на уровне 60%, необходимость определения этих соединений в траве чабреца, получила дополнительное подтверждение.

Список литературы

1. Государственная фармакопея Российской Федерации, XIV издание. М., 2018. Т. 4. URL: http://resource.rucml.ru/feml/pharmacopia/14_4/HTML/index.html
2. European Pharmacopoeia 8.0. 2013. Vol. 1.
3. Банаева Ю.А., Покровский Л.М., Ткачев А.В. Исследование химического состава эфирного масла представителей рода *Thymus* L., произрастающих на Алтае // Химия растительного сырья. 1999. №3. С.41–48.

4. Бузук А.Г., Юрченко Р.А., Бузук Г.Н., Кузовлев В.Ю. Химическая изменчивость эфирного масла чабреца Республики Беларусь // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 32. №11. С.75–80.
5. Маланкина Е.Л., Ткачёва Е.Н., Аль Карави Х., Козловская Л.Н. Варьирование биохимических показателей сырья тимьяна ползучего (*Thymus serpyllum* L.) в зависимости от сорта // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2018. Т. 21. №7. С. 11–15. DOI: 10.29296/25877313-2018-07-03.
6. Государственная фармакопея Российской Федерации, XIV издание. М., 2018. Т. 2. URL: http://resource.rucml.ru/feml/pharmacopia/14_2/HTML/index.html

АРАБИНОГАЛАКТАН В СОСТАВЕ ПРОТИВОПАРАЗИТАРНОГО ПРЕПАРАТА ТРИКЛАФАСЦИД ПРИ ЛЕЧЕНИИ КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА

М.С. Халиков[1], М.Б. Мусаев[2], С.С. Халиков[3], М.В. Арисов[2]

[1] ООО «НВЦ Агроветзащита», Игарский проезд, 4, стр. 2, Москва, 129329 (Россия), e-mail: marat.xalikov88@bk.ru

[2] Всероссийский научно-исследовательский институт фундаментальной и прикладной паразитологии животных и растений – филиал ФГБНУ ФНЦ ВИЭВ РАН, ул. Б. Черемушкинская, 28, Москва, 117218 (Россия)

[3] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 29, Москва, 119334 (Россия)

В настоящее время в РФ нет отечественных препаратов для дегельминтизации животных при фасциолёзе и единственной базовой субстанций, разрешенной для использования является триклабендазол (ТКБ). В мировой практике известен препарат фазинекс (5% суспензия ТКБ) фасциолоцидного действия, который более активен против преимагинальных фасциол, начиная с 2-недельного возраста и имагинальных форм фасциол. Среди недостатков ТКБ отмечается его плохая растворимость и поэтому приходится заведомо завышать дозу применения препарата, чтобы достичь желаемого результата, а также имеет большой срок предубойного ожидания (30 сут.) [1].

Учитывая успехи механохимической технологии в улучшении растворимости лекарственных субстанций [2], нами проведена модификация субстанции ТКБ с помощью полисахарида арабиногалактана (АГ) из лиственницы сибирской *Larix sibirica* и получен комплексный препарат триклафасцид для борьбы с фасциолезом жвачных животных. Препарат представляет собой тонко измельченную твердую дисперсию, образующую удобную суспензию для применения. В отличие от субстанции триклабендазола, растворимость триклафасцида увеличена в 56 раз, что позволяет добиться снижения терапевтической дозы, при сохранении терапевтической активности и снижения токсичности [3].

Учитывая, что химиотерапевтические антигельминтные препараты являются ядами убивающие живые организмы (гельминтов) паразитирующие в организме животных ожидалось, что арабиногалактан обладающий иммуностимулирующим, гепатопротективным и рядом положительных свойств [4], способствующих увеличению растворимости, может снизить токсические действий комплексного препарата триклафасцид и выведению его метаболитов из организма животных. В результате титрации триклафасцида, при фасциолёзе крупного рогатого скота была установлена терапевтическая доза 2,5 мг/кг ДВ, по препарату 25 и 3,0 мг/кг в смеси с кормом при групповом методе, при котором была получена 100%-я эффективность, это в 5 раз уменьшенная доза по сравнению с субстанцией триклабендазола в терапевтической дозе 12 мг/кг.

Целью настоящего сообщения является эмбриотропное испытание комплексного препарата триклафасцида, согласно Федеральному закону от 12 апреля 2010 г № 61-ФЗ «Об обращении лекарственных средств», которые являются неотъемлемой частью, направленных на внедрение в ветеринарную практику.

Эмбриотоксическое и тератогенное действие триклафасцида изучали в соответствии с "Руководством по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ" [5]. Изучение эмбриотропного действия препарата триклафасцид проводили на 40 белых беспородных крысах – самках массой 220–260 г и 10 самцах, в соответствии с «Методическими рекомендациями по оценке влияния препарата на генеративную функцию животных» [6]. В связи с различием в чувствительности эмбриона к химическому веществу и ее зависимости от стадий развития плода, животных разделили на 4 группы, по 10 особей в каждой. Триклафасцид вводили беременным самкам перорально в трехкратно увеличенной терапевтической дозе 6,0 мг/кг (60 мг/кг по препарату), первой группе с 1 по 6 день беременности, второй с 7–14, третьей с 15–19, четвертая группа служила контролем и получала 1% крахмальный гель.

После осмотра эмбрионы от каждой крысы делили на две равные группы: первую фиксировали в растворе Буэна на 14 суток для изучения внутренних органов плодов и аномалий в развитии плодов, которые являются показателями тератогенного эффекта определяемые по методу J.G. Wilson в модификации отдела эмбриологии

НИИЭМ АМН СССР (схема разрезов, сделанных через плод); вторую – фиксировали в 96% спирте для изучения костной системы после ее окрашивания по методу Даусона.

Полученные параметры обрабатывали методом вариационной статистики с помощью простого сравнения средних по двустороннему t-критерию Стьюдента. Различие определяли при 0,05 уровне значимости. Расчет выполнен с помощью программы «Student-200».

Изучение эмбриотоксического и тератогенного действия триклафасцида провели, воздействуя препаратом в основные периоды эмбриогенеза крыс: 1–7; 7–14 и с 14–20 дни беременности (образования зиготы, период нейруляции и органогенеза). Данные периоды были взяты в связи с тем, что производные бензимидазола повреждают развивающийся плод именно в данные сроки беременности. На протяжении периода введения препарата у крыс-самок не наблюдали признаков токсикоза, видимых нарушений беременности, нарушения физиологических функций. Прирост массы у опытных животных не отличался от контроля.

На основании полученных данных сделан вывод о том, что триклафасцид не оказывает отрицательного влияния на эмбриональное развитие плода. По значениям пред- и постимплатационной и общей эмбриональной смертности опытных животных, в сравнении с контрольными значениями, можно сказать, что препарат не индуцировал гибель эмбрионов в различные периоды эмбриогенеза. Масса и размеры плодов также не отличались от контроля, при воздействии триклафасцида на 1–6 дни наблюдалась тенденция к уменьшению общей и предимплантационной смертности, а показатели размера и массы плодов в подопытных и контрольной группах не значительно отличались ($P \geq 0,05$), то есть отсутствовал эмбриотоксический эффект.

При тщательном визуальном осмотре плодов во всех опытных группах не было обнаружено каких-либо внешних аномалий развития, в сравнении с контролем. По результатам выполнения девяти сагиттальных разрезов внутренних уродств, аномалий развития внутренних органов, нарушения топографии не было обнаружено.

Тератогенный эффект, характеризующийся различными аномалиями со стороны внутренних органов плодов (метод Вильсона) и внешними дефектами развития, также не был отмечен. При изучении костной системы: размеры зачатков лопаточной; плечевой; локтевой; лучевой; бедренной; большой и малой берцовых костей у опытных и контрольных эмбрионов были близки по показателям. Состояние костной системы было без изменений ($P \geq 0,05$). Следовательно, триклафасцид не проявил тератогенной активности при воздействии в “критические” периоды эмбриогенеза крыс.

На основании проведенных исследований сделан вывод, что разработанный нами отечественный препарат триклафасцид при внутрижелудочном введении в различные периоды эмбриогенеза даже в трёхкратно увеличенной терапевтической дозе 6,0 мг/кг не оказал эмбриотропной активности при воздействии в «критические» периоды эмбриогенеза крыс, когда идёт стадия бластоцисты (1–2 дни), начало имплантации с одновременным началом плацентации (7–8 дни) и период активного органогенеза (13–14 дни), развития мозгового придатка. Закрытия заднего невропора, формирование скелета из мезенхимы, в основном черепа, позвонков и дуг, формирование нёбного гребня и т.д., в то время как лекарственные формы производных бензимидазола показывают различную активность в отношении развивающихся плодов.

По результатам исследования было установлено, что препарат триклафасцид обладает рядом положительных признаков по сравнению с субстанцией триклабендазола и обеспечивает высокую фасциолоцидную и экономическую эффективность, безопасность применения за счёт снижения терапевтической дозы, а также включения в состав препарата арабиногалактана, обладающего гепатопротекторной, антимутагенной, митогенной, гастропротекторной свойствами.

При изучении остаточных количеств триклабендазола и его метаболитов в тканях и органах животных после дачи триклафасцида в терапевтической дозе 2,5 мг/кг после убоя животных на 7, 14 и 21 сутки, в мышцах, жире, легких, селезёнке, почках уже на 7-е сутки остаточные количества препарата и его метаболитов не были обнаружены, через 14 суток остаются следовые количества у всех животных в печени, что позволяет более чем в 2 раза сократить время ожидания (с 30 до 14 суток) препарата триклафасцид [7].

Полученные результаты подтвердили перспективность инновационного подхода для улучшения показателей качества антигельминтных препаратов и получения эффективных препаратов для ветеринарии.

Список литературы

1. Архипов И.А. Антигельминтики: фармакология и применение. М., 2009. 406 с.
2. Архипов И.А., Халиков С.С., Душкин А.В., Варламова А.И., Мусаев М.Б., Поляков Н.Э., Чистяченко Ю.С., Садов К.М., Халиков М.С. Супрамолекулярные комплексы антигельминтных бензимидазольных препаратов, получение и свойства. М.: Новые авторы, 2017. 90 с.
3. Мусаев М.Б., Халиков М.С., Архипов И.А., Халиков С.С.Отечественный препарат триклафасцид для лечения животных при фасциолезе // Теория и практика борьбы с паразитарными болезнями: сборник научных статей. М., 2018. Т. 19. С. 308–310.
4. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования (Обзор) // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 27–37.

5. Хабриев Р.У. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. М., 2005. 832 с.
6. Кондрахин И.П., Архипов А.В., Левченко В.И., Таланов Г.А., Фролова Л.А., Новиков В.Е. Методы ветеринарной клинической лабораторной диагностики. М., 2004. 520 с.
7. Миленина М.В., Мусаев М.Б. Доклиническое тестирование нового отечественного супрамолекулярного комплекса триклабендазола «триклафасцид» на эмбриотропную активность // Российский паразитол. журнал. 2017. Т. 41, вып. 3. С. 266–267.
8. Халиков М.С., Мусаев М.Б. Механохимическая модификация триклабендазола для получения эффективного препарата против фасциолеза // Теория и практика борьбы с паразитарными болезнями: материалы международной конференции. М., 2019. Т. 20. С. 656–662. DOI: 10.31016/978-5-9902340-8-6.2019.20.656-662.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ КАЛЛУСНЫХ КУЛЬТУР ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО (*CENTAUREA SCABIOSA* L.)

А.Н. Савельева

Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, стр. 18, Томск, 634050 (Россия), e-mail: violet.feel.2000@mail.ru

Растения являются источниками разнообразного спектра биологически активных соединений, которые трудно получить искусственным синтезом. Такие химические вещества растительного происхождения являются перспективными для применения в фармацевтической, пищевой и косметической промышленностях, благодаря своим многочисленными фармакологическим эффектам. Однако качество и количество этих веществ может изменяться в виду влияния различных факторов роста в естественных условиях. В итоге актуальной задачей современной науки является поиск альтернативных источников различных биологически активных веществ. Выращивание каллусных культур растений рассматривается как эффективный подход к обеспечению стабильных и устойчивых источников фитохимических веществ для использования в различных отраслях. Одним из перспективных классов веществ для изучения являются полисахариды, обладающие по данным литературы различными фармакологическими свойствами. Ряд работ посвящены исследованию гепатопротекторной активности полисахаридов (ПС) и экстрактов василька шероховатого. Каллусные культуры василька шероховатого (*Centaurea scabiosa* L.) получены на кафедре Физиологии растений и биотехнологии биологического института НИ ТГУ, предоставлены Филоновой Марией Васильевной – аспирант, ассистент кафедры.

Объектами исследования являлись каллус КЛ1CS, который был выращен из настоящего листа, и КЛ2CS – семядольного. Каллусы депигментировали этилацетатом при нагревании в течение 1 ч. Для выделения водорастворимых полисахаридов (ВРПС) использовали метод экстракции водой при нагревании (60 °С) в течение 2 ч. Далее шрот экстрагировали подкисленной водой (HCl) при температуре 80 °С в течение 2 ч для получения кислых ПС (КПС). Пектины получали путем экстракции шрота раствором 0,5% $(NH_4)_2C_2O_4$ (80 °С, 2 ч). ПС осаждали этанолом, растворяли в H_2O, диализировали в течение 2 дней. Выход ПС определяли гравиметрически. Мономерный состав ПС изучали методом газожидкостной хроматографии после кислотного гидролиза трифторуксусной кислотой, с последующим ацетилированием полиолов. Содержание уроновых кислот (УК) определяли спектрофотометрическим методом по реакции с 3,5-диметилфенолом после полного кислотного гидролиза концентрированной серной кислотой, содержание белка методом Лоури [1]. Молекулярно-массовое распределение изучали методом эксклюзионной ВЭЖХ. Полисахариды из каллусных культур разделяли на фракции методом колоночной ионообменной хроматографии на DEAE-целлюлозе (OH^--форма, емкость сорбента 0,9–1,0 мэкв/г, размер частиц 100–200 мкм), предварительно сорбент суспендировали 12 ч в воде очищенной, после чего отмучивали раствором соляной кислоты (0,1 М, 500 мл), далее последовательно промывали 0,1 М NaOH (500 мл), вода очищенная (до нейтрального значения pH), 0,1 М HCl (500 мл), вода очищенная (до нейтрального значения pH) и уравновешивали в 0,01 М NaCl [2]. Навеску полисахарида (30 мг) растворяли в 5 мл воды очищенной, наносили на колонку объемом 87 см³. В качестве элюента использовали растворы NaCl (0,01, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 и 1 моль/л) объемом по 400 мл, отбирали фракции по 15 мл с объемной скоростью подвижной фазы 1,5 мл/мин. Наличие сахаров во фракциях определяли фенол-серным методом [3].

Установлено, что КЛ1CS характеризовался высоким содержанием пектиновых полисахаридов (ПП) – 9,6±0,5%. При этом содержание в данном каллусе фракции КПС наименьшее – 1,3±0,1%. Содержание фракции ВРПС составило 2,65±0,22%. Иная тенденция содержания фракций полисахаридов наблюдалась в КЛ2CS, так наибольшим содержанием характеризовалась также, как и в КЛ1CS, фракция ПП – 5,7±0,4%, однако содержание фракции КПС значительно выше – 3,3±0,3% и наименьшим содержанием отличалась фракция ВРПС – 2,1±0,2%. Содержание уроновых кислот, как и следовало ожидать, возрастает от ВРПС до ПП для двух каллусов (табл. 1).

При этом ВРПС и КПС КЛ1CS отличается более кислой природой полисахаридов, чем аналогичные фракции КЛ2CS. Однако ПП КЛ2CS представлены гомогалактуронаном, что подтверждается и анализом мономерного состава. В КЛ1CS Наибольшим содержанием примесей (белок) характеризовался ВРПС 9,4±0,2%, а наименьшим ПП 5,6±0,2%. Для кислой фракции составлял 8,8±0,2%. В КЛ2CS ВРПС – 7,6±0,2, КПС – 8,0±0,3, ПП – 4,0±0,2 (табл. 2). Разница в молекулярных массах во всех трех фракциях полисахаридов говорит о том, что клетки различных типов тканей листа одного и того же растения синтезируют различные полисахариды. Особенно ярко это заметно в пектиновых полисахаридах, разница в молекулярных массах составила в 3 раза больше. В остальных фракциях разница незначительна (табл. 3). Различие в мономерном составе полисахаридов, полученных из разных каллусов объясняется различиями их функций. Предполагается, что арабиногалактановые полисахариды играют важную роль в ряде процессов роста растений, включая расширение и деление клеток, дифференциация ксилемы. Данные процессы присущи семядольному листу, поэтому арабиногалактановые полисахариды преимущественно обнаружены в 2 каллусе. Нейтральные моносахара, в пектиновых фракциях либо отсутствовали, либо присутствовали в незначительном количестве (табл. 1).При фракционировании кислых полисахаридов каллусов определено, что мажорными полисахаридами являются полисахариды, элюированные 0,2 М, при этом выход для 1 каллуса составил 47,0±2,7%, а для 2 каллуса 43,0±2,5%. Разделение водных полисахаридов не позволило выявить мажорного компонента (содержание фракций 18–21%). Как показал анализ, пектиновые полисахариды каллусов в основном состоят из гомогалактуранана, что объясняет наибольший выход фракций, элюированных 0,3 М раствором NaCl, 81±4% и 82±4% соответственно.

Таблица 1. Мономерный состав

Название образца		Арабиноза %	Галактоза %	Ксилоза %	Рамноза %	Глюкоза %	УК, %
КЛ1CS	Водорастворимые ПС	11,8	47,24	3,57	–	7,8	20,2±1,1
	Кислые ПС	12,63	23,01	–	3,6	–	51,6±2,2
	Пектиновые ПС	1,08	3,4	0,32	0,57	–	89,1±3,2
КЛ2CS	Водорастворимые ПС	71,5	8,03	–	–	–	12,9±0,8
	Кислые ПС	35,4	16,6	–	–	–	40,0±2,13
	Пектиновые ПС	–	–	–	–	–	96,0±3,8

Таблица 2. Содержание белка

Название образца		Содержание (%)
КЛ1CS	Водорастворимые полисахариды	9,4±0,2
	Кислые полисахариды	8,8±0,2
	Пектиновые полисахариды	5,6±0,2
КЛ2CS	Водорастворимые полисахариды	7,6±0,2
	Кислые полисахариды	8,0±0,3
	Пектиновые полисахариды	4,0±0,2

Таблица 3. Молекулярные массы

Название образца		$M_{w\,ср}$, кДа
КЛ1CS	Водорастворимые полисахариды	110,9
	Кислые полисахариды	176,2
	Пектиновые полисахариды	169,9
КЛ2CS	Водорастворимые полисахариды	143,4
	Кислые полисахариды	211,7
	Пектиновые полисахариды	56,9

Список литературы

1. Lowry O.H., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Folin fenol reagent // J. Biol. Chem. 1951. Vol. 19. Pp. 265–275.
2. Ровкина К.И., Кривощеков С.В., Гурьев А.М. Фракционирование водорастворимых полисахаридов люцерны посевной (*Medicago sativa* L.) На DEAE-целлюлозе // Сборник III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». Томск, 2014. С. 282–283.
3. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J., Robers P.A., Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances // Analyt. Chem. 1956. Vol. 28. Pp. 350–356.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ РОДА *POTENTILLA* L.

Е.Е. Савельева[1], Е.З. Лапкина[1], Н.А. Булгакова[1], Е.С. Тютрина[1], В.И. Курбатский[2]

[1] Красноярский государственный медицинский университет им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого, ул. П. Железняка, 1, Красноярск, 660022 (Россия), e-mail: e.z.lapkina@mail.ru

[2] Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия)

Род *Potentilla* L. является одним из самых многочисленных в семействе *Rosaceae*. Более ста видов растений этого рода встречается на территории Восточной и Западной Сибири, Дальнего Востока [1]. Некоторые из них активно используются в народной медицине разных стран, в том числе и в России, в качестве вяжущего, кровоостанавливающего, противовоспалительного, седативного средства [2–4].

Ценность лекарственных растений в значительной степени определяется антиоксидантной активностью соединений, содержащихся в этих растениях [5]. Антиоксиданты регулируют протекание свободно-радикальных превращений в организме человека, прерывая цепную реакцию образования свободных радикалов и препятствуя развитию окислительного стресса, которым сопровождаются многие патологические процессы [6, 7], оказывая, таким образом, существенное влияние на состояние организма. Поэтому исследование антиоксидантой и антирадикальной активности лекарственного растительного сырья различными методами получило широкое распространение.

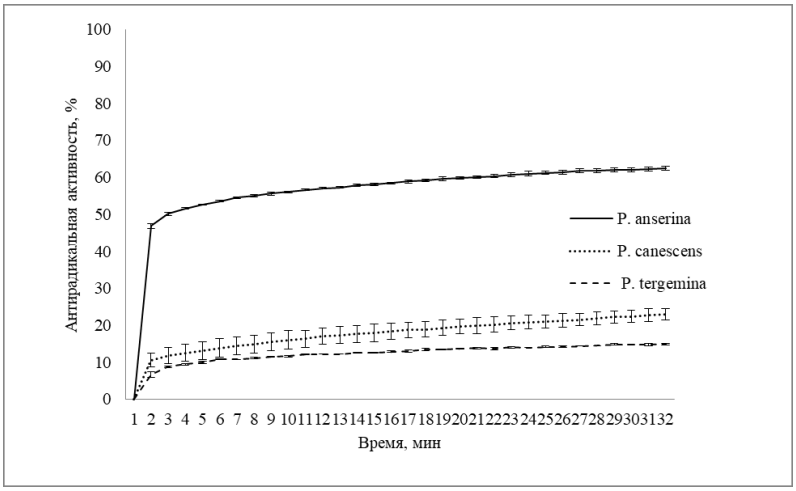
Цель данной работы – исследование антирадикальных и антиоксидантных свойств трех видов рода Potentilla для оценки перспективы их возможного применения.

В качестве объекта исследования использовали надземную часть лапчатки гусиной (*Potentilla anserina* L.), лапчатки седоватой (*Potentilla canescens* Besser.), лапчатки трёхпарной (*Potentilla tergemina* Sojak), собранныхв фазу цветения.

Антирадикальную активность экстрактов на спирте этиловом 95% исследуемого растительного сырья определяли спектрофотометрическим методом с участием стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ) [8]. Антиоксидантную активность водных экстрактов оценивали по способности ингибировать аутоокисление адреналина *in vitro*, предотвращая, таким образом, образование активных форм кислорода [9]. Результаты выражали в процентах ингибирования ДФПГ иаутоокисления адреналина соответственно.

Антирадикальную активность этанольных экстрактов оценивали по изменению оптической плотности растворов в видимой области на длине волны 517 нм в течение 30 мин. На рисунке показаны кинетические кривые восстановления радикала ДФПГ. Как видно из рисунка, в первые же минуты реакции антирадикальная активность практически достигает своего максимального значения. Наибольшую величину антирадикальной активности показывает экстракт *Potentilla anserina,* наименьшую – экстракт *Potentilla tergemina.*

Антиоксидантную активность водных экстрактов исследуемого растительного сырья оценивали спектрофотометрически по истечении 30 минут реакции на длине волны 347 нм. Значения антиоксидантной и антирадикальной активности экстрактов представлены в таблице.



Антирадикальная активность экстрактов наспирте этиловом 95%

Антиоксидантная и антирадикальная активность экстрактов *Potentilla anserina, Potentilla canescens, Potentilla tergemina*

Исследуемые виды растений рода *Potentilla*	Антиоксидантная активность, %	Антирадикальная активность, %
Лапчатка гусиная (*Potentilla anserina* L.*)*	24,8±2,3	62,48±0,48
Лапчатка седоватая (*Potentilla canescen* Besser.*)*	23,5±1,9	22,96±1,64
Лапчатка трехпарная (*Potentilla tergemina* Sojak.)	21,6±1,7	14,91±0,28

Видно, что водные экстракты всех трех видов лапчаток проявляют схожую по величине антиоксидантную активность, в то время как антирадикальная активность этанольных экстрактов различается в 2–4 раза. Наибольшую величину в том и другом случае демонстрируют экстракты *Potentilla anserina.*

Таким образом, установлено наличие антирадикальной и антиоксидантной активности экстрактов *Potentilla anserina, Potentilla canescens, Potentilla tergemina.* По результатам исследований наиболее перспективным растением для дальнейшего изучения является *Potentilla anserina.*

Участие в конференции поддержано Красноярским краевым фондом науки в рамках Конкурса по организации участия студентов, аспирантов и молодых ученых в конференциях, научных мероприятиях и стажировках 2020 г.

Список литературы

1. Курбатский В.И. Определитель видов рода PotentillaL. (лапчатка) Азиатской России. Томск, 2016. 52 с.
2. Chen H.Q., Zhang R.X., Huang L.Q. Review on Potentillaanserina L. a kind of Tibetan herbs // J. Clin. Mater. Med. 2000. Vol. 25. Pp. 311–313.
3. Tomczyk M., Leszczynska K., Jakoniuk P. Antimicrobial activity of Potentilla species // Fitoterapia. 2008. Pp. 592–594.
4. Khare C.P. Indian medicinal plants. Springer, New Delhi, 2007. 514 p.
5. Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека. Москва, 2009. 212 с.
6. Preiser J.-Ch. Oxidative Stress // Journal of Parenteral and Enteral Nutrition. 2012. Vol. 36. N2. Pp. 147–154. DOI: 10.1177/0148607111434963.
7. Andonova L., Georgieva M., Zlatkov Al. Free radicals, oxidative stress, and diseases associated with them // Pharmacia. 2015. Vol. 62. N2. Pp. 26–39.
8. Marinova G., Batchvarov V. Evaluation of the methods for determination of the free radical scavenger activity by DPPH // Bulgarian Journal of Agricultural Science. 2011. Vol. 17. N1. Pp. 11–24.
9. Рябинина Е.И., Зотова Е.Е., Ветрова Е.Н., Пономарева Н.И., Илюшина Т.Н. Новый подход в оценке антиоксидантной активности растительного сырья при исследовании процесса аутоокисления адреналина // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 117–121.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА АСТРОВЫЕ

Д.А. Теренжев, С.К. Гумерова, А.П. Любина, К.Н. Бушмелева, Т.Г. Белов

Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Лобачевского, 2/31, Казань, 420111, (Россия), e-mail: dmitriy.terenzhev@mail.ru

Приоритетным направлением развития современного сельского хозяйства является создание устойчивых систем экологического земледелия. Каждый год бактериальные и грибковые микроорганизмы прямо или косвенно приводят к значительным потерям урожая во всем мире [1]. По некоторым оценкам 20–40% потерь урожая сельскохозяйственных культур обусловлено патогенными инфекциями [2]. Тенденцией последних лет является поиск соединений из природных источников, обладающих широким спектром биологической активности и оказывающих комплексный эффект. Особый интерес в качестве потенциального источника сырья представляют растения семейства Астровые. Сем. Астровые (Asteraceae) – большое семейство цветковых растений, состоящее из около 1100 родов и 20000 видов. Многие виды растений семейства Asteraceae обладают терапевтическим потенциалом и содержат широкий спектр биологически активных соединений [3].

Оценку антимикробной активности проводили путем определения минимальных ингибирующих концентраций (МИК), минимальных бактерицидных концентраций (МБК) и минимальных фунгицидных концентраций (МФК) методом серийных разведений [4, 5]. В экспериментах были использованы следующие штаммы: стандартный бактериальный штамм патогена человека – *Staphylococcus aureus 209P*, полученный из государственной коллекции патогенных микроорганизмов Государственного института стандартизации и контроля медико-био-

логических препаратов; фитопатогенные штаммы – *Agrobacterium tumefaciens A-47*, *Erwinia amylovora S59/5*, *Erwinia carotovora spp. carotovora SCC3193*, *Xanthomonas arboricola S3, Pantoea agglomerans SK-1, Pseaudomonas syringae pv. Atrofacience AP_2* и фитопатогенные грибы *Alternaria solani St108*, *Fusarium graminearum PH-1*, *Fusarium culmorum 3288*, *Phytophthora sp*.

Микроорганизмы культивировали в стерильных питательных бульонах. Концентрацию бактерий определяли с помощью денситометра «DEN-1B» (Biosan, Латвия) по стандартным протоколам. В качестве эталонных соединений в экспериментах использовали норфлоксацин (Sigma-AldrichCo., США), кетоконазол (Sigma-AldrichCo., США), хлорамфеникол (Казанский фармацевтический завод, Россия) и дифеноконазол (Score250 EC, Syngenta, США).

На первом этапе был проведен скрининг антибактериальной активности метанольных экстрактов растений сем. Астровые: Мелколепестник канадский, или Кониза канадская *(Erigeron canadensis L.),* Тысячелистник птармика, или Чихотная трава, или Чихотник обыкновенный *(Achillea ptarmica L.),* Тысячелистник обыкновенный, или Порезная трава *(Achillea millefolium L.),* Василек луговой *(Centaurea jacea L.),* Василёк синий, или В. посевной (*Centaurea cyanus L.*), Василек шероховатый (*Centaurea scabiosa L.*), Мордовник русский, или Мордовник обыкновенный *(Echinops ritro var. tenuifolius DC.),* Бодяк полевой, или Розовый осот (*Cirsium arvense (L.) Scop*), Осот полевой, или Осот жёлтый, или Осот молочайный *(Sonchus arvensis L.),* Лопух большой *(Arctium lappa L.),* Чертополох Термера, или Чертополох поникающий (*Carduus Thoermeri Weinm.),* Бархатцы прямостоячие, или Бархатцы африканские (*Tagetes erecta L.*), Золотарник канадский *(Solidago canadensis L.),* Кульбаба щетинистая, или Кульбаба шершаволистная, или Кульбаба шершавая *(Leontodon hispidus L.*).

Минимальные ингибирующие концентрации метанольных экстрактов, подавляющие рост микроорганизмов, варьировали в диапазоне от 0,125 до 1% и более. По результатам исследований активность экстракта мелколепестника канадского была наибольшей.

Минимальные бактерицидные концентрации метанольных экстрактов, приводящие к гибели патогенов, составили 0,25% и более. Наименьшие значения показателей МБК выявлены также в случае мелколепестника канадского. Аналогичные данные получены для показателей фунгицидной активности.

Наиболее чувствительными к действию компонентов метального экстракта мелколепестника канадского являлись бактериальные фитопатогены – *Agrobacterium tumefacien, Erwinia carotovora, Xanthomonas arboricola* и фитопатогенный оомицет –*Phytophthora sp.*

Растения являются основным источником природных антиоксидантов; их вторичные метаболиты часто имеют множественные эффекты.

Оценку антиоксидантной активности соединений проводили методом люминол-зависимой хемилюминесценции [6]. Активность поглощения свободных радикалов экстрактов количественно определяли с использованием аналитической системы ААРН/люминол. Дозировку экстрактов выражали в мг сухого веса экстракта на мл смеси для анализа. Кверцетин и тролокс использовали в качестве контрольных соединений.

Значение TRAP представляет собой латентный период, во время которого все радикалы реагируют с антиоксидантом. Значение TAR сопоставимо со степенью гашения интенсивности свечения хемилюминесценции. Считается, что TRAP отражает количество антиоксиданта в системе, а TAR – его активность, т.е. скорость взаимодействия антиоксиданта с радикалами. Значение TRAP для кверцетина составляло более 2000 сек в концентрации 0,1 мг/мл, для тролокса – 10 сек, значение TAR 98,9% и 18% соответственно. Растительные экстракты тысячелистника обыкновенного и тысячелистника птармика, чертополоха Тремера, бодяка полевого (надземная часть) проявляли высокую активность при очистке радикалов в концентрации 1 мг/мл со значениями TAR 99,52; 99,91; 99,73 и 99,79 соответственно и значениями TRAP, находящимися в пределах 4500–12000 с. Активность метальнольных экстрактов мелколепестника канадского, лопуха большого, осота полевого, бархатцев прямостоячих была ниже; значения TAR в концентрации 1 мг/мл составили от 82 до 98%. В случае экстракта бодяка полевого (корни) в концентрации 1 мг/мл установлена прооксидантная активность.

Таким образом, проведен скрининг антимикробной активности растительных экстрактов 14 растений семейства Астровые в отношении патогенов человека и фитопатогенов, а также сравнительный анализ их антиоксидантной активности. Выявлены растения, перспективные для дальнейшего изучения.

Список литературы

1. Meela M.M., Mdee L.K., Masoko P., Eloff J.N. Acetone leaf extracts of seven invasive weeds have promising activity against eight important plant fungal pathogens // S. Afr. J. Bot. 2019. Vol. 121. Pp. 442–446. DOI: 10.1016/j.sajb.2018.12.007
2. Savary S., Ficke A., Aubertot J.-N., Hollier C. Crop losses due to diseases and their implications for global food production losses and food security // Food Security. 2012. Vol. 4(4). Pp. 519–537. DOI: 10.1007/s12571-012-0200-5
3. Koc S., Isgor B.S., Isgor Y.G., Moghaddam N.S., Yildirim O. The potential medicinal value of plants from Asteraceae family with antioxidant defense enzymes as biological targets // Pharmaceutical Biology. 2015. Vol. 53(5). Pp. 746–751. DOI: 10.3109/13880209.2014.942788
4. CLSI. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically. In 11th ed. Wayne; Pennsylvania; USA, 2018. 112 p.

5. NCCLS. Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts. In Approved Standard – Second Edition. Wayne; Pennsylvania; USA, 2002. 31 p.
6. Vyshtakalyuk A.B., Semenov V.E., Sudakov I.A., Bushmeleva K.N., Gumarova L.F., Parfenov A.A., Nazarov N.G., Galyametdinova I.V., Zobov V. Xymedon conjugate with biogenic acids. Antioxidant properties of a conjugate of Xymedon with L-ascorbic acid // Russ. Chem. Bull. 2018. Vol. 67. Pp. 705–711.

ИННОВАЦИОННЫЕ КОМПОЗИЦИИ ХИТОЗАНА С ТЕБУКОНАЗОЛОМ В ЗАЩИТЕ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ ОТ БОЛЕЗНЕЙ

О.И. Теплякова[1], О.В. Кулагин[1], А.В. Душкин[2], Е.С. Метелева[2]

[1] Сибирский НИИ земледелия и химизации сельского хозяйства СФНЦА РАН, пгт. Краснообск, 630501 (Россия), e-mail: tepol@ngs.ru

[2] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)

Для применения на большинстве сельскохозяйственных культур, в том числе и зерновых, как для обработки семян, так и для опрыскивания растений используются препараты на основехитозана, не токсичные для человека и окружающей среды [1]. Препараты на его основе повышают устойчивость растений к вредным организмам и усиливают сопротивляемость насекомым-фитофагам [2]. Есть сведения о свойствехитозана стимулировать рост и развитие растений [3]. Показана перспективность использования хитозановых комплексов для защиты пшеницы от мучнистой росы, бурой ржавчины и септориоза [4]. Отмечена также активность хитозана против нематод [5], различных видов тлей, и листогрызущих гусениц [6].Снижение пестицидной нагрузки на агроценозыза счет применения биофугицидов, разработка новых, более безопасных действующих препаратов и оптимизация применения уже существующих далеко не исчерпала своих возможностей. Для создания инновационных комплексных фунгицидных препаратов используется механохимический метод получения супрамолекулярных комплексов. Применение полисахарида хитозан в качестве вещества, формирующегосупрамолекулярные системы, включающие в свою структуру молекулы тебуконазола, позволяет получить препараты с улучшеннымибиодоступностью и растворимостью действующего вещества пестицида [7].

Таким образом, целью исследований явилось изучение эффективности супрамолекулярных систем хитозана с действующим веществом тебуконазолпротив болезней яровой мягкой пшеницы.

Для реализации поставленной цели на опытном поле СибНИИЗиХ в ОПХ «Элитное» Новосибирской области на посевах яровой пшеницы сорта Новосибирская 31 размещенной по пару был заложен опыт по испытаниям эффективности композиции хитозана с тебуконазолом (ТБК) (1 : 10). Опыт включал 3 варианта. 1. Контроль (без обработки фунгицидом); 2. Фоликур, КЭ (д.в. тебуконазол, 250г/л) с нормой расхода 1л/га (химический эталон), расход д.в. тебуконазола – 250 г/га; 3. Комплекс хитозана с ТБК (1 : 10) – 0,5 кг/га,расход д.в. тебуконазола – 45 г/га. Обработку посевов препаратами проводили в начале колошения ручным опрыскивателем с нормой расхода рабочей жидкости 200 л/га. Оценку эффективности средств защиты против септориоза, бурой листовой ржавчины, мучнистой росы проводили в фазе молочной спелости по существующим шкалам, заселенность колосьев личинками пшеничного трипса определяли путем просмотра отобранных проб колосьев. Показатели структуры урожая определяли на 50 колосьях в фазе восковой спелости. Уборку урожая осуществляли прямым комбайнированием, урожайность приводили к стандартной влажности и чистоте. Математическую обработку данных осуществляли с помощью пакета прикладных программ «SNEDECOR»(7) и Statistica 7.0.

Учеты развития болезней показали, что до фазы колошения на листьях пшеницы регистрировались единичные проявления мучнистой росы. К фазе молочной спелости развитие всех болезней увеличилось (табл. 1). Биологическая эффективность комплекса хитозана с ТБК против доминирующей в посевах бурой ржавчины составила 93,2%, септориоза – 88, мучнистой росы – 79,9%. У стандартного препарата она была чуть выше (99,9; 99,7; 99,8% соответственно). Кроме того, было установлено, что обработка комплексом хитозана с солодкой снизила численность вредителя генеративных органов – пшеничного трипса на 36,5% (в контроле – 79–84 шт./колос). Таким образом, имеются определенные возможности, помимо болезней, одновременно снижать численность важного вредителя – трипса.

Помимо высокого фитосанитарного эффекта комплекс хитозана с тебуконазолом показал и ростостимулирующие действие, что выразилось в увеличении площади флагового листа даже по сравнению с химическим эталоном (табл. 2). Обработка фунгицидными препаратами привела к росту всех показателей структуры урожая, на лучшие результаты в сравнении с Фоликуром получены для массы зерна с колоса и массы 1000 зерен. Применение изучаемой композиции повысило урожайность пшеницы на 0,55 т/га, а Фоликура – на 0,74 т/га.

Таблица 1. Развитие и распространенность болезней листьев яровой пшеницы в зависимости от обработки препаратом хитозан : ТБК, %

Болезни	Варианты					
	Контроль		Фоликур		Хитозан : ТБК	
	индекс развития болезни	распространенность болезни	индекс развития болезни	распространенность болезни	индекс развития болезни	рспространенность болезни
Септориоз	19,1	100	0,06	6	2,3	66
Мучнистая роса	16,8	100	0,03	3	3,4	68
Бурая ржавчина	35,3	100	0,02	2	2,4	45

Таблица 2. Влияние обработки препаратом хитозана на площадь флагового листа, урожайность и ее структурные показатели

Вариант	Площадь листа, см^2	Структурные показатели урожайности				Масса 1000 зерен, г	Урожайность, т/га
		длина колоса, см	число колосков, шт.	число зерен, шт.	масса зерна с колоса, г		
Без фунгицида	12,2±0,07	9,3±0,1	16,2±0,2	33,5±1,1	1,1±0,04	32,6	3,16
Фоликур	15,3±0,12	10,4±0,1	16,6±0,2	40,2±1,0	1,5±0,04	36,5	3,90
Хитозан + ТБК	16,9±0,09	10,5±0,1	16,4±0,1	39,9±1,1	1,6±0,03	38,2	3,71
$НСР_{05}$						0,23	0,06

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования хитозана в комплексе с химическим препаратом при возделывании яровой пшеницы в качестве фунгицида и индуктора защитных механизмов. Следует подчеркнуть, что сравнимый фитосанитарный и хозяйственный эффекты получены при снижении дозировки ТБК более, чем в 5 раз, что очень перспективно с точки зрения охраны окружающей среды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области (проект 18-416-540007/19). Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2019-0005) и ИХКГ СО РАН (проект 0304-2017-0009).

Список литературы

1. Тютерев С.Л. Научные основы индуцированной болезнеустойчивости растений. СПб, 2002. 329 с.
2. Гришечкина Л.Д. Проблемы защиты овощных культур от болезней в теплицах // Защита и карантин растений. 2011. №2. С. 16–18.
3. Гамзазаде А.И., Исмаилов Э.Я., Тютерев С.Л. и др. Новая модификация индуктора болезнеустойчивости растений и регулятора роста // Матер. докл. V Всероссийской конф. «Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана». Москва–Щелково, 1999. С. 83–87.
4. Колесников Л.Е., Новикова И.И., Попова Э.В., Прияткин Н.С., Колесникова Ю.Р. Биологическое обоснование совместного использования микробов-антагонистов и хитозановых комплексов в защите яровой мягкой пшеницы от корневой гнили и листовых пятнистостей // Вестник защиты растений. 2017. №2(92). С. 28–35.
5. Удалова Ж.В., Удалова В.Б. Зиновьева С.В. Применение хитина и хитозана в борьбе с паразитическими нематодами // Российский паразитический журнал. 2011. №3. С. 109–115.
6. Шаманская Л.Д. Эффективность хитозанового препарата «Артафидин» против сосущих и листогрызущих вредителей // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2018. №11(169). С. 24–30.
7. Халиков С.С., Душкин А.В., Давлетов Р.Д., Евсеенко В.И. Создание инновационных фунгицидных средств на основе тебуконазола с привлечением механохимических процессов // Фундаментальные исследования. 2013. №10–12. С. 2695–2700.
8. Сорокин О.Д. Прикладная статистика на компьютере. Новосибирск, 2012. 282 с.

ОБ ЭКСТРАКЦИИ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ НАДЗЕМНЫХ ОРГАНОВ РАСТЕНИЙ КАЛАНХОЕ

Н.В. Загоскина[1], П.В. Лапшин[1], Л.В. Назаренко[2]

[1] Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, ул. Ботаническая, 35, Москва, 127276 (Россия), e-mail: biophenol@gmail.com

[2] Институт естествознания и спортивных технологий Московского городского педагогического университета, ул. Чечулина, 1, Москва, 105568 (Россия)

Растения каланхое (*Kalanchoe*) относятся к семейству Толстянковые, насчитывают более 200 различных видов и представлены полукустарниками, суккулентами и травянистыми многолетними растениями представлены.

Растут они в тропических областях Азии, Австралии и Америки [1, 2]. Как правило, листья каланхое толстые, сидячие или с небольшими черешками, могут быть слабо либо сильно рассеченными. При соблюдении правил ухода почти все их виды прекрасно растут в домашних условиях и в теплицах.

Каланхое успешно используются в фармакологии при различных заболеваниях. Известно, что полученные из них экстракты обладают антиоксидантной, антибактериальной, антионкогенной, иммуностимулирующей и другими видами активностей [3, 4]. В определенной степени эти свойства каланхое обусловлены накоплением в них различных фенольных соединений, в том числе флавоноидов. В листьях и стеблях некоторых их представителей были идентифицированы кверцетин, кемпферол и их гликозиды (3-арабинозид кверцетина и 3-гликозид кемпферола), а также рутин, лютеолин, астрагалин, патулетина [5–7]. Следует также отметить, что в экстрактах этих растений присутствуют не только флавоноиды, но и другие представители фенольных соединений, включая оксибензойные и оксикоричные кислоты [8]. Все это свидетельствует о том способности этих растений к накоплению разнообразных полифенолов.

Поскольку флавоноиды это наиболее многочисленная группа фенольных представителей вторичного метаболизма, то достаточно часто важным моментом при оценке растительного сырья является подбор условий, способствующий их эффективному извлечению. Хорошими экстрагенами в этом случае являются растворы с различным содержание этанола, что неоднократно отмечалась в литературе [9, 10].

Целью работы являлась сравнение суммарного содержания флавоноидов при их извлечении из листьев растений каланхое водой или водными растворами этанола.

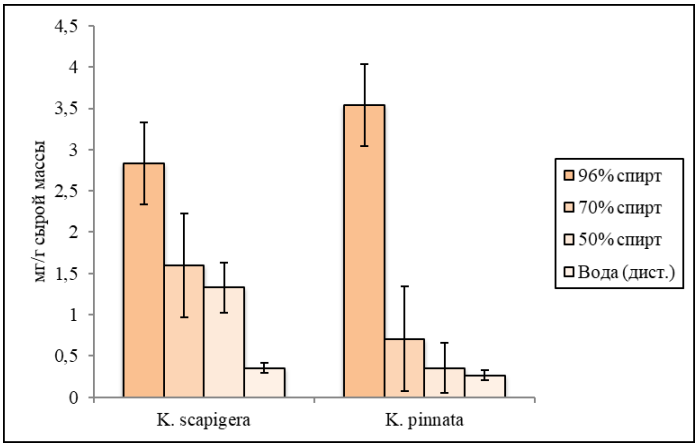
Объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись 2 вида рода *Kalanchoe*: *K. pinnata* (Lam.) Pers. и *K. scapigera* Welw. ex Britten. Растения выращивались в коллекции Института физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН в горшках, при естественном уровне солнечного освещения и температурном режиме 17–22 °С днем и 10–12 °С ночью. В качестве эксплантов использовали молодые листья растений.

Для извлечения флавоноидов свежий растительный материал гомогенизировали в воде или водно-этанольных растворах (96%-ном, 70%-ном и 50%-ном). Гомогенаты выдерживали в течение 30 мин при 45 °С, после чего центрифугировали (16000 об./мин., 2 мин). В надосадочной жидкости определяли содержание флавоноидов спектрофотометрическим методом по реакции с хлоридом алюминия при длине волны 415 нм [11]. Калибровочную кривую строили по рутину.

Все определения проводили в трех биологических и 4 аналитических повторностях. На рисунках представлены среднеарифметические значения определений.

Результаты и обсуждение. Флавоноиды являются вторичными метаболитами, которым отводится важная роль в защите растений от действия активных форм кислорода [12]. Для человека они служат антиоксидантами, поступающими в организм из растительных продуктов или БАДов, а также обладают антибактериальными/антимикробными и другими чрезвычайно разнообразными свойствами [13].

При определении их содержания в молодых листьях *K. pinnata* и *K. scapigera* общая картина свидетельствует о том, что в этом случае их уровень достаточно низок (рис.). При этом виды каланхое отличались по количеству флавоноидов, извлекаемых из молодых листьев различными экстрагентами. Наибольший их уровень в обоих случаях был получен при использовании 96%-ного этанола, особенно у *K. pinnata*. Это согласуется и с данными других авторов об успешном использовании этого экстрагента для извлечения фенольных соединений из растительного материала [10].



Содержание флавоноидов, экстрагируемых различными растворителями из молодых листьев *Kalanchoe pinnata* и *Kalanchoe scapigera*

При использовании 70%-ного и 50%-ного этанола, как часто рекомендуется в Государственной фармакопее, количество флавоноидов, извлекаемых из листьев каланхое, уменьшалось по сравнению с таковым при использовании 96%-ного этанола: у *K. pinnata* и *K. scapigera*, соответственно в 2 и 4 раза. Можно даже отметить, что уровень снижения «извлекаемости» этих фенольных соединений практически не зависел от используемых концентраций и статистически был близок.

При экстракции листьев водой количество флавоноидов у этих видов каланхое было практически равным и самым низким из всех исследованных вариантов. Следовательно, водные экстракты характеризуются самым низким уровнем этих соединений.

Все вышеизложенное свидетельствует о том, что наибольшее количество флавоноидов извлекалось из молодых листьев двух представителей рода *Kalanchoe* (K. pinnata, K scapigera) экстракцией 96%-ным этанолом, а наименьшее – при экстракции водой. Что касается часто используемой в фармакологии экстракции более низкими концентрациями этанола (в нашем случае 50% и 70%-ный этанол), то уже в этом случае «извлекаемость» этих представителей вторичных метаболитов значительно снижалась, особенно у *K. pinnata*. Полученные нами данные имеют важное значение, поскольку при медицинском применении лекарственных растений, в частности *Kalanchoe*, часто используют не спиртовые экстракты, а выжатый или разведенный водой сок [3, 6]. Судя по нашим данным, в нем, вероятно, количество фенольных соединений меньше, что должно отразиться и на биологической активности этих препаратов. Все это еще раз подтверждает важное значение технологических подходов при оценке как растительного сырья, так и получаемые на его основе препаратов.

Список литературы

1. Куркин В.А. Фармакогнозия. Самара, 2007. 1239 с.
2. Eggli U. Illustrated handbook of succulent plants: Crassulaceae. Berlin: Springer, 2003. 458 p.
3. Быков В.А. Суслина С.Н. Байльман Р.А. Волжанова М.И. Каланхоэ перистое и дегремона: химический состав, применение в медицине (обзор) // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2010. №7. С. 14–20.
4. Cryer M., Lane K., Greer M., Cates R., Burt S., Andrus M., Satheshkumar P.S. Isolation and identification of compounds from *Kalanchoe pinnata* having human alphaherpesvirus and vaccinia virus antiviral activity // Pharmaceutical biology. 2017. Vol. 55(1). Pp. 1586–1591.
5. Маринина Т.Ф., Савченко Л. Н., Саушкина А.С. Изучение возможности комплексного использования растения каланхоэ перистое // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2015. Т. 17. №5. С. 143–148.
6. Milad R., El-Ahmady S., Singab A.N. Genus *Kalanchoe* (Crassulaceae): a review of its ethnomedicinal, botanical, chemical and pharmacological properties // European Journal of Medicinal Plants. 2014. Vol. 4. Pp. 86–104.
7. Costa S.S., Muzitano M.F., Camargo L.M., Coutinho M.A. Therapeutic potential of *Kalanchoe* species: flavonoids and other secondary metabolites // Natural Product Communications. 2008. Vol. 3(12). Pp. 2151–2164.
8. Parkola M., Matlawska I. Role of plants of the *Kalanchoe* genus // Herba Polonica. 2007. Vol. 53(2). Pp. 108–109.
9. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М.: Высшая школа, 1974. 172 с.
10. Тихонов Б.Б., Сидоров А.И., Сульман Э.М., Ожимкова Е.В. Комплексная экстракция гликанов и флавоноидов из растительного сырья // Вестник ТвГТУ. 2011. Т. 128(19). С. 57–63.
11. Запрометов М.Н. Фенольные соединения и методы их исследования // Биохимические методы в физиологии растений. М.: Наука, 1971. С. 185–197.
12. Lewis N.G. Plant phenolics // Antioxidants in higher plants. Boca Raton: CRC press, 2017. Pp. 135–169.
13. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пущино, 2013. 310 с.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА В СИСТЕМЕ АЦЕТОНИТРИЛ/HCl

Д.А. Матвеев, Е.М. Кондратьева

Иркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003(Россия), e-mail: matweew_isu@mail.ru

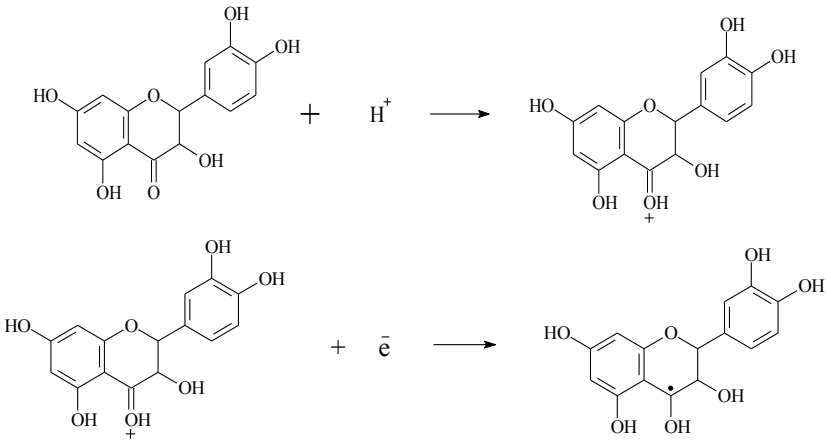
Ранее [1, 2] было показано, что дигидрокверцетин (ДКВ) подвергается электрохимическому восстановлению на ртутном капающем электроде (РКЭ) на фоне смеси различных органических растворителей и буферных растворов. Не менее интересным является изучение электрохимического восстановления ДКВ при использовании небуферных растворов. Нами были проведены исследования с использованием следующих систем: ДКВ/ацетонитрил/HCl в присутствии KCl методом полярографии переменного тока. Концентрация HCl изменялась в диапазоне от 10^{-1} до 10^{-6} М.

На полярограмме ДКВ с концентрацией 10^{-3} М в присутствии HCl с концентрацией 10^{-1} М регистрируется пик со значением потенциала в максимуме Е=-1235 мВ, относительно хлорсеребряного электрода. Высота данного пика линейно возрастает в интервале концентраций ДКВ от 10^{-4} до 10^{-3} М. Понижение содержания HCl в растворе до концентрации 10^{-2} М приводит к появлению на полярограмме двух пиков с потенциалами в максимуме E_1=-1295 и E_2=-1635 мВ соответственно. При дальнейшем уменьшение концентрации HCl в растворе до 10^{-3} М на полярограмме регистрируется три пика: E_1=-1345, E_2=-1550 мВ и E_3=-1800 мВ соответственно. В интервале концентраций HCl от 10^{-4} до 10^{-6} М наблюдается исчезновение первых двух пиков на полярограмме. Важно отметить, что по мере уменьшения количества кислоты в растворе наблюдается сдвиг первого пика в более катодную область с одновременным уменьшением его высоты. Для вторых пиков характерно более резкое уменьшение высоты при понижении концентрации кислоты. Единственный пик с Е=-1820 мВ при концентрациях HCl от 10^{-4} М до 10^{-6} М, вероятно, относится к восстановлению ДКВ в непротонированной форме. Потенциал в максимуме данного пика практически не зависит от концентрации кислоты, это свидетельствует о том, что донорами протонов в данном случае выступают молекулы воды [3]. Высота данного пика линейно зависит от концентрации ДКВ в растворе в интервале от 10^{-4} до 10^{-3} М.

Зависимость потенциалов пиков и их высот от концентрации HCl в растворе однозначно свидетельствует об участии в процессе ионов водорода. В области концентраций HCl от 10^{-1} до 10^{-3} М в растворе преобладает протонированная форма ДКВ, аналогично кверцетину вследствие сходного строения их молекул [4]. Таким образом, с уменьшением концентрации HCl в растворе и соответственно с увеличением pH раствора снижается скорость протонизации карбонильной группы ДКВ и наблюдается затруднение электрохимического восстановления. Об этом свидетельствует как уменьшение высот, связанных с концентрацией протонированной формы ДКВ, так и их сдвиг к более катодным значениям потенциалов.

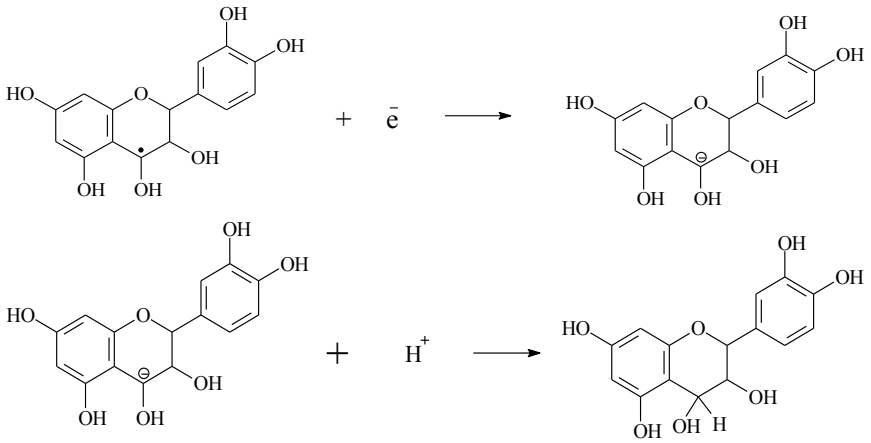
При десятикратном изменении концентрации соляной кислоты в растворе от 10^{-1} до 10^{-2} М сдвиг потенциала в максимуме для первого пика составляет 60 мВ, а при переходе от 10^{-2} М HCl к 10^{-3} М раствору кислоты – 50 мВ. Это свидетельствует об участии в процессе одинакового количества протонов и электронов. Для ароматических и гетероароматических карбонильных соединений характерен именно такой сдвиг потенциалов и их восстановление протекает в две одноэлектронные стадии с участием одного протона на каждой [3].

Таким образом, вероятно, на первой стадии протекает сначала химическая реакция протонизации карбонильной группы ДКВ (предшествующая реакция протонизации), а затем присоединение электрона с образованием свободного радикала:



На второй стадии происходит дальнейшее восстановление образовавшихся радикалов с участием одного электрона и одного протона.

В результате, электрохимическое восстановление дигидрокверцетина на РКЭ в небуферных системах с концентрацией соляной кислоты от 10^{-1}М до 10^{-3}М протекает по CEEC-механизму.



При концентрации HCl в интервале от 10^{-4} М до 10^{-6} М электрохимическому восстановлению ДКВ на РКЭ, вероятно, подвергается его непротонированная форма.

Список литературы

1. Матвеев Д.А., Арбузова Е.А., Крайкивский П.Б., Апрелкова Н.Ф., Карачун Т.В., Хуторянский В.А. Влияние состава фонового электролита на аналитический сигнал при электрохимическом исследовании дигидрокверцетина // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 157–160.
2. Матвеев Д.А., Арбузова Е.А., Крайкивский П.Б., Апрелкова Н.Ф., Хуторянский В.А., Крюкова К.М. Электрохимическое восстановление дигидрокверцетина на ртутном электроде // Электрохимия. 2011. Т. 47. №9. С. 1096–1102.
3. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. Л.: Химия, 1975. 351 с.
4. Чеботарев А.Н., Снигур Д.В. Цветометрическое изучение кислотно-основных свойств кверцетина в водных растворах // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. №1. С. 53–57.

ГЛИЦИРРИЗИНОВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ НАТРИЕВАЯ СОЛЬ КАК НОВАЯ ОСНОВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ – КОМПЛЕКСОВ И МИЦЕЛЛ АНТИГЕЛЬМИНТНОГО ЛЕКАРСТВА ПРАЗИКВАНТЕЛЯ

А.В. Душкин[1], Н.З. Ляхов[1], Е.С. Метелева[1], В.И. Евсеенко[1], М.В. Хвостов[2], С.А. Борисов[2], Т.Г. Толстикова[2], Н.Э. Поляков[3], О.Ю. Селютина[4], М.А. Цыганов[4], Д.Ф. Августинович[1,4], В.А. Мордвинов[4]

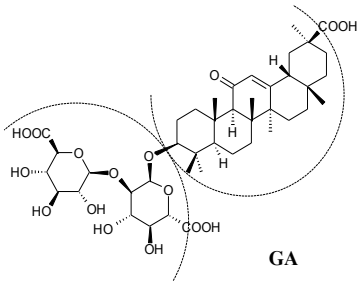
[1] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: dushin@solid.nsc.ru

[2] Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

[3] Институт химической кинетики и горения СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090 (Россия)

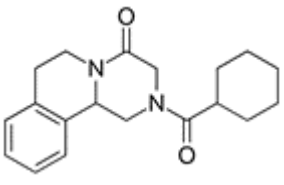
[4] Институт цитологии и генетики СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 10, Новосибирск, 630090 (Россия)

Целью исследования было повышение растворимости и биодоступности празиквантела (PZQ) с помощью механохимических методов. Получение его твердых композиций с динатриевой солью глицирризиновой кислоты (Na2GA; GA), которая является основным компонентом водного экстракта корня растения солодки Уральской.



GA

Глицирризиновая кислота



Празиквантел (PZQ)

Композиции исследовали в твердой фазе с помощью сканирующей электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифракции и термического анализ, а также в водных растворах с помощью ВЭЖХ, гель-проникающей хроматографии, методом фазовой растворимости, анализа ^{1}H ЯМР-спектроскопия. Трансмембранную проницаемость PZQ исследовали с помощью параллельной искусственной мембраны методом PAMPA на искуственных химических мембранах и монослоях клеток Caco-2. Фармакокинетические характеристики и острая токсичность PZQ и его механохимически полученных композиций изучались на лабораторных животных – мышах. Растворимость PZQ в композициях увеличивается до 3,5 раз. Мицеллы в растворах Na2GA обладают молекулярной массой ≈60 КДА. Увеличение растворимости PZQ может быть связано с его включением его молекул в мицеллы глицирризиновой кислоты. Установлено, что трансмембранная проницаемость PZQ значительно увеличивается из его композиций. Увеличение биодоступности PZQ из полученных композиций возрастает в 3 раза по сравнению с исходной субстанцией PZQ. Также происходят изменения формы фармакокинетической кривой были продемонстрированы при пероральном введении.

Твердые композиции проявляют высокую химическую стабильность при в тесте «ускоренного» хранения. Полученные композиции PZQ могут быть перспективной основой для разработки антигельминтных препаратов с повышенной эффективностью.

Миллионы людей во всем мире имеют хроническую инфекцию печеночной двуустки *Opisthorchis felineus*, которая вызывает описторхоз у человека и животных. Единственным известным эффективным препаратом при этом заболевании является празиквантел (PzQ),однако, эффективность его применения не достигает 100% результата излечения, кроме того использующиеся по необходимости завышенные дозы этого препарата имеют некоторые отрицательные последствия.

В данном исследовании водорастворимый комплекс PzQ с динатриевой солью глицирризиновой кислоты (динатрий глицирризинат; Na2GA) в соотношении 1 :10 (PzQ : Na2GA) позволил уменьшить дозу PrzQ в 11 раз для эффективного уничтожения *O. felineus*. В лабораторных экспериментах показано, что достаточная антигельминтная эффективность PzQ:Na2GA в отношении как взрослых, так и ювенильных особей *O. felineus* (сирийские хомячка) изученная проявляет значительный антигельминтный эффект при всех испытанных дозах PrzQ : Na2GA (50, 100, 200, 400, и 1100 мг/кг) с самой лучшей эффективностью при на 400 и 1100 мг/кг (общая доза композиции). Дальнейшее сравнение эффекты PzQ (400 мг/кг) и PzQ : Na2GA (400 мг/кг) в отношении состояния хозяина указывают на значительные преимущества последнего. Гистологическое исследование показало, что PzQ : Na2GA было благоприятно для уменьшении индуцированная воспалительная инфильтрации (по сравнению только с PzQ), а также препятствовала развитию эпителиальной дисплазии и метаплазии в крупных желчных протоках и холангиофиброзе. Как PzQ, так и PzQ : Na2GA снижало количество миелоидных (кое-ГМ) и эритроидных (БФУ-е+кое-е) колоний, индуцированных *O. Felineus* инфекциий. Препараты не оказывали отрицательного влияния на поведение животных в открытом поле через 2–4 ч после введения.

Празиквантел (PZQ) является одним из самых распространенных антигельминтных препаратов. Однако, часто недостаточная эфффективность применения PZQ после приема внутрь связано с его низкой растворимостью, скорость проникновения и биодоступностью. В настоящем исследовании, проникновение молекул PZQ через мембрану 1,2-диолеоил-sn-глицеро-3-фосфохолина (DOPC) для оценки его вспомогательного транспорта. Глицирризин (или глицирризиновая кислота, GA), природный сапонин, проявляет способность усиливать терапевтическую активность различных лекарственных средств при их использовании в качестве системы доставки лекарственных средств.

Однако молекулярный механизм этого эффекта до сих пор находится в стадии обсуждения. В настоящем исследовании скорость переноса измеряли экспериментально с помощью параллельного анализа проницаемости искусственной мембраны методом (PAMPA) и моделирование молекулярной динамики (MD) с помощью липидных бислоев DOPC. Методом ЯМР-релаксации доказано образоване нековалентного супрамолекулярного комплекс PZQ с динатриевой солью GA (Na2GA) в водном растворе. Эксперименты PAMPA показывают сильное увеличение количества проникающих молекул празиквантела по сравнению с насыщенным водным раствором раствор чистого препарата используют в качестве контроля. MD моделирование проникновения PZQ через бислой и демонстрирует увеличение проницаемости мембраны в присутствии молекул глицирризина. Показано уменьшение свободного энергетического барьера в середине липидного бислоя, что связано с водородной связью между PZQ и GA. Кроме того, GA уменьшает поверхностное сопротивление локального бислоя проникновению PQZ путем перегруппировки поверхностных липидных подгрупп. Это исследование уточняет механизм повышения биодоступности препарата в присутствии глицирризина.

Таким образом, комплекс PzQ : Na2GA зарекомендовал себя как хорошее антигельминтное средство, не имея на то явных побочных эффектов от хозяина, таким образом, можно предположить, что дальнейшие доклинические и клинические испытания будут оправданы.

Работа поддержана бюджетным проектом ФИЦ ИЦиГ СО РАН № 0324-2019-0041-С-01, ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2019-0005)и грантами РНФ (грант 18-13-00047), РФФИ и правительства Новосибирской области (грант 18-416-540007).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И МЕМБРАННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСИЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ ФЛАВОНОИДОВ С ПОЛИСАХАРИДОМ АРАБИНОГАЛАКТАНОМ И ДИНАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Л.П. Сунцова, В.И. Евсеенко, А.В. Душкин

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: suntcovalp@mail.ru

Флавоноиды – наиболее многочисленный класс природных фенольных соединений, для которых характерно структурное многообразие, высокая и разносторонняя биологическая активность и малая токсичность. Известно, что дигидрокверцетин, рутин, генистеин и пуэрарин, относящиеся к классам флавонов и изофлавонов, демонстрируют широкий спектр биологического действия: проявляют антиоксидантную, цитопротекторную, антиканцерогенную и кардиопротекторную активности, снижают риск сердечно-сосудистых заболеваний. Однако потенциал их практического применения в составе твердых лекарственных форм ограничен в связи с их низкой растворимостью и биодоступностью. Важным направлением в исследовании флавоноидов является создание комплексных препаратов на их основе.

В настоящей работе исследованы пути повышения растворимости и мембранной проницаемости молекул флавоноидов за счет их включения в супрамолекулярные системы – соединения типа «гость-хозяин» и мицеллы. В качестве комплексообразующих агентов использовали полисахарид арабиногалактан (АГ) и производное глицирризиновой кислоты – ее динатриевую соль (Na_2ГК). Арабиногалактан представляет собой высоко разветвленный полисахарид, выделяемый из древесины лиственницы. Его разветвленная структура может способствовать включению небольших молекул биологически активных веществ в пространство между боковыми цепями макромолекулы. Глицирризиновая кислота – водорастворимый сапонин, выделяемый из корня солодки. Ее молекулы амфифильны и в растворах способны к самоассоциации – мицеллообразованию. При этом молекулы флавоноидов могут находиться как во внутренней части образовавшейся мицеллы, так и на внешней поверхности самоассоциата.

Проведенные исследования показали во всех случаях увеличение растворимости флавоноидов значение которого (от 1,9 до 30 раз) зависит от природы комплексообразующего вещества и способа приготовления композиций. В комплексах с Na_2ГК достигаются большие значения растворимости, чем в комплексах с АГ. В зависимости от способа получения комплекса (механохимического или физического смешивания) значения растворимости имеют сравнимые величины.

Мембранную проницаемость исследовали методом PAMPA (parallel artificial membrane permeability assay). Основой метода служит модель проникновения молекул через искусственные мембраны, применение которой позволяет прогнозировать скорость пассивной диффузии биологически активных веществ через эпителиальные клетки стенок ЖКТ, а также гематоэнцефалический барьер и кожу. Измеренная скорость трансмембранного переноса молекул флавоноидов через модельную гидрофобную мембрану не коррелирует с увеличением их растворимости – повышение мембранной проницаемости незначительно. Достоверное увеличение трансмембранного переноса флавоноидов наблюдается только для твердых дисперсий дигидрокверцетин – Na_2ГК и генистеин – АГ. Тем не менее, полученные результаты в целом согласуются с литературными данными о низкой абсолютной биодоступности изученных соединений.

Необходимо отметить, что фармакокинетика полифенольных соединений, на основе которой определяется биодоступность, в организме человека обусловлена рядом сложных процессов, включающих образование конъюгатов, ферментацию в толстом кишечнике, трансформацию в печени. Кроме того молекулы флавоноидов проявляют мембранотропные свойства и могут влиять на транспортную активность переносчиков. Из этого можно заключить, что результаты модельного эксперимента не следует интерпретировать однозначно, поскольку метод PAMPA не учитывает метаболические превращения, активный транспорт и другие пути трансмембранного переноса.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИМЕСУЛИДА С АРАБИНОГАЛАКТАНОМ И ДИНАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В.И. Евсеенко, А.В. Душкин, Т.Г. Толстикова, М.В. Хвостов, С.А. Борисов, Н.Э. Поляков

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: evseenkov@inbox.ru

Нимесулид (N-(4-Нитро-2-феноксифенил)метансульфонамид) является относительно новым нестероидным противовоспалительным анальгетическим препаратом. Он практически нерастворим в воде (<0,02 мг/мл). Очень низкая растворимость препарата в воде может приводить к низкой биодоступности. Целью настоящего исследования было изучение возможности повышения растворимости и биодоступности нимесулида путем комплексообразования с полисахаридом арабиногалактаном, динатриевой солью глицирризиновой кислоты. Твердые дисперсии были приготовлены с использованием механохимического метода. Физические свойства полученных композиций в твердом состоянии характеризовались методами дифференциальной сканирующей калориметрией, рентгенофазового анализа. Характеристики водных растворов, образующихся из полученных твердых дисперсий, исследовали методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Показано, что растворимость нимесулида возрастает для всех исследуемых комплексов. Это явление объясняется комплексообразованием со вспомогательными веществами, что было показано методами фазовой растворимости и ^{1}H ЯМР-релаксации. Анализ PAMPA использовали для прогнозирования пассивной кишечной абсорбции. Наблюдалось усиленное проникновение нимесулида через искусственную мембрану из механохимически полученных комплексов с полисахаридом арабиногалактаном и динатриевой солью глицирризиновой кислоты по сравнению с чистым нимесулидом.

Полученные комплексы исследовали на противовоспалительную активность на модели гистаминового отека. Вещества вводили однократно перорально белым беспородным мышам. В результате было установлено, что исследуемые комплексы дозозависимо уменьшают степень воспаления. Причем при использовании комплексов нимесулида с арабиногалактаном и динатриевой солью глицирризиновой кислоты наблюдаемый противовоспалительный эффект до 2 раз выше по сравнении с чистым нимесулидом при равных дозах действующего вещества.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ 12-БРОМ- И 12-СУЛЬФОДЕГИДРОАБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТ В ОТНОШЕНИИ КЛЕТОК МИКРООРГАНИЗМОВ

Л.М. Попова[1], А.О. Анисимова[1], О.Б. Иванченко[1], Ю.Г. Базарнова[1], С.В. Вершилов[2], Г.Г. Няникова[3]

[1] Высшая школа биотехнологии и пищевых производств, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Новороссийская, 48, Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: anisimova---nastya@mail.ru

[2] Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева, ул. Гапсальская, 1, Санкт-Петербург, 198035 (Россия)

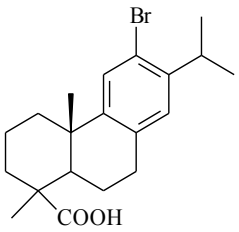
[3] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 49, Санкт-Петербург, 190013 (Россия)

Неослабевающий интерес к производным дитерпенов связан с их высокой и разнообразной биологической активностью. В настоящее время, разработка и внедрение новых химических соединений немыслимы без всесторонней и объективной оценки их влияния на состояние объектов окружающей среды, выявления и предупреждения влияния на живые организмы, а также обеспечения экологической безопасности при их использовании. К настоящему времени большинство исследований посвящено изучению бактерицидной, фитонцидной, репеллентной, инсектицидной, противоопухолевой активностей этих веществ [1], однако пока недостаточно внимания уделено изучению влияния их на рост микроорганизмов как неотъемлемых объектов биоценозов.

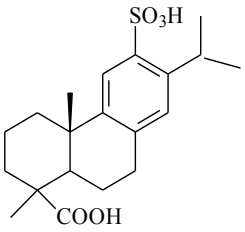
В работе была изучена биологическая активность диспропорционированной канифоли (I), 12-бром- (II), 12-сульфо- (III) дегидроабиетиновой кислот (ДАК), а также калиевые соли диспропорционированной канифоли (IV) и 12-бром-ДАК (V), полученные из соответствующих кислот (I, II).

Образец диспропрорционированной канифоли (Pd/C) предоставлен ФГУП «НИИСК им. академика С.В. Лебедева». 12-Бром-ДАК (II) синтезировали из 12-сульфо-ДАК (II) действием брома с KBr [2], $T_{пл.}$ 197–198 °C; 12-сульфо-ДАК (III) получали из продукта (I) обработкой серной кислотой на основе метода [3], $T_{пл.}$ 330 °C.

Определение токсичности на бактериях проводили в отношении тестерных штаммов *Escherichia coli, Bacillus subtilis и Candida tropicalis.* являющихся естественными обитателями природных биоценозов, но имеющих различия в строении покровных клеточных структур.



II



III

Токсические свойства препаратов исследовали методом дисков при посеве культуры микроорганизмов на поверхность плотной агаризованной среды [4]. Препараты производных ДАК (I-III) растворяли в диметилсульфоксиде (ДМСО) и вещество в исследуемой концентрации наносили на диски. Раствор соединения диффундировал в среду, образуя при этом градиент концентраций вокруг диска. Чашки Петри термостатировали 24 ч при 37 °С (*E. coli* и *B. subtlis*) и 48 ч при 32 °С (*Candida tropicalis*). По окончании культивирования измеряли зоны ингибирования или стимуляции роста культуры микроорганизма вокруг диска в опыте и контроле и делали заключение о степени токсичности соединений. В качестве контроля использовали растворитель (ДМСО), который наносили на диск. Результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2. В контрольных вариантах зона вокруг диска не зарегистрирована.

Установлено, что диспропорционированная канифоль (I), 12-бромдегидроабиетиновая кислота (II) и их калиевые соли (IV, V) обладают биоцидным действием в отношении культур *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* (табл. 1, 2).

Таблица 1. Зона подавления роста грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* препаратами I–V

Препарат	Зона подавления роста, мм				
	Концентрация препарата, мг/мл				
	1	5	10	25	50
I	–	1	6	6	6–7
II	1	2	7–8	4–5	Не диффунд.
III	–	–	–	–	–
IV	–	1	3	5	9
V	–	–	–	2	3

«–» – отсутствие зоны подавления роста

Таблица 2. Зона подавления роста грамположительных бактерий *Bacillus subtilis* препаратами I–V

Препарат	Зона подавления роста, мм				
	Концентрация препарата, мг/мл				
	1	5	10	25	50
I	–	–	3,5	6	8,5
II	2–3	9	9	10	Не диффунд.
III	–	–	–	–	–
IV	2	4	7	9	11
V	–	–	1	3	5

«–» – отсутствие зоны подавления роста

В случае 12-сульфоДАК (III) ингибирующего действия на клетки *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* (табл. 1, 2) обнаружено не было.

Все исследуемые концентрации дитерпеновых производных (I–III, V) не проявили ингибирующего действия в отношении клеток дрожжей *Candida tropicalis*. Исключением явилась калиевая соль диспропорционированной канифоли (IV): зоны подавления роста при концентрациях 25 и 50 мг/мл составили соответственно 1 и 3 мм.

Таким образом, можно заключить, что вещества (I–III) в диапазоне исследуемых концентраций, проявили разное токсическое действие по отношению к используемым в работе клеткам микроорганизмов. Наименее чувствительными оказались клетки дрожжей, а больший токсический эффект соединений зарегистрирован на клетках *Bacillus subtilis*, что, вероятно, может быть связано с разным строением клеточной оболочки тест-организмов и, вследствие этого, различным проникновением веществ внутрь клетки. Наибольшее токсическое действие проявило соединение 12-бром-ДАК (II) в отношении клеток *Bacillus subtilis*.

Список литературы

1. Толстиков Г.А., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Толстиков С.Е., Хвостов М.В. Смоляные кислоты хвойных России. Химия, фармакология. Новосибирск: Гео, 2011. 395 с.
2. Campbell W.P., Morgana M. Substitution reactions of dehydroabietic acide. II // Journal of American Chemical Society. 1941. Vol. 63. N11. Pp. 1838–1843.
3. Fieser L.F., Campbell W.P. Substitution reactions of dehydroabietic acide // Journal of American Chemical Society. 1938. Vol. 60. N11. Pp. 2631–2636.
4. Иванченко О.Б., Хабибуллин Р.Э., Хусаинова Х.Р. Биотесты в мониторинге экологической безопасности сточных вод // Вестник Казанского технологического университета. 2006. №4. С. 157–163.

БИОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФИТОРЕГУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ

Э.С. Давидянц

Северо-Кавказский федеральный научный аграрный центр, ул. Никонова, 49, Михайловск, 356241 (Россия), e-mail: ei_davidyants@mail.ru

Тритерпеновые гликозиды (ТГ) образуют многочисленную и структурно разнообразную группу вторичных метаболитов растений, молекулы которых состоят из 30-углеродного тритерпенового агликона и присоединенных к нему одного и более моносахаридных остатков, включая гексозы, пентозы и метилпентозы [1]. Биологические функции ТГ в растениях недостаточно выяснены. Считается, что эти соединения играют важную экологическую роль, защищая растения от фитопатогенов, насекомых-вредителей и травоядных животных благодаря наличию антифунгальных, антимикробных, антигельминтных, моллюскоцидных, инсектицидных свойств, а также служат аллелопатическими агентами в конкурентных взаимоотношениях между растениями [1, 2]. Помимо выполнения защитных функций ТГ, по-видимому, могут также участвовать в процессах роста и развития растений, о чем свидетельствуют результаты исследований, представленные в ряде обзорных работ последних лет [2, 3]. Как поверхностно-активные вещества ТГ традиционно используются в различных отраслях промышленности, а наличие широкого спектра медико-биологических свойств позволяет использовать ТГ и содержащее их растительное сырье в медицине [2].

Известно, что в зависимости от структуры и концентрации при экзогенном воздействии на растения ТГ способны стимулировать или ингибировать ростовые процессы, при этом низкие концентрации ТГ оказывают стимулирующий эффект, в то время как высокие – ингибирующий [4–7].

Молекулярные механизмы рострегулирующего действия ТГ на растения неизвестны. Поскольку ключевую роль в регуляции жизнедеятельности растительного организма, его взаимодействия с окружающей средой принадлежит гормональной системе, то следует полагать, что физиологическая активность большинства негормональных рострегулирующих веществ в значительной степени может быть обусловлена их способностью влиять на отдельные компоненты гормональной системы – фитогормоны. Изучение физиолого-биохимических основ фиторегулирующего действия ТГ имеет важное значение для понимания биологической роли этих соединений, а также разработке способов их возможного практического использования в качестве регуляторов роста растений.

Нами было показано, что гликозиды олеаноловой кислоты (би- и триозиды), выделенные из *Silphium perfoliatum* L., при концентрациях $0,6–1,0\times10^{-6-8}$ М в биотестах, специфичных для фитогормонов, проявляют физиологические эффекты, характерные для ауксинов, гиббереллинов и цитокининов [5]. Следовательно, ТГ при внесении их в растения оказывают многообразное физиологическое действие, которое проявляется в изменении роста и метаболизма растения. Важными факторами метаболизма, определяющими скорость протекания биохимических реакций, являются ферменты. По уровню активности ферментов можно судить об интенсивности и направленности метаболических процессов.

Влияние экзогенных ТГ на показатели азотного метаболизма растений. Азот является важнейшим элементом, входящим в состав растительных организмов. Растения получают его из почвы в основном в нитратной форме. Ассимиляция неорганического азота растениями является одним из фундаментальных биологических процессов в природе. Первым и ключевым ферментом азотного метаболизма в процессе восстановления нитрата до нитрита является нитратредуктаза (НР). Каталитическая активность фермента определяет скорость ассимиляции нитратного азота и оказывает влияние на весь азотный обмен, важнейшими первичными продуктами которого являются аминокислоты – исходный материал для биосинтеза белка и всех азотистых веществ растительного организма. НР подвержена субстратной и гормональной регуляции нитратом и цитокининами [8].

Наши исследования показали, обработка семян растворами очищенной суммы ТГ из листьев *Silphium perfoliatum* L., содержащей в качестве основных компонентов гликозиды олеаноловой кислоты – сильфиозиды B, C, E, G в концентрациях 0,0005 и 0,001% и экстракта, обогащенного сильфиозидами, в концентрациях 0,2 и 0,4% вызывала увеличение суммарной активности НР корней и листьев 7-суточных растений озимой пшеницы (*Tritium aestivum* L.). Если в контроле суммарная активность НР корней листьев проростков соответствовала 1,57±0,06, то при действии суммы сильфиозидов в концентрации 0,001% и экстракта, обогащенного ими, в концентрации 0,4% соответственно – 1,92±0,08 и 1,85±0,06 мкМ NO_2/г ч, что составило 122 и 116% от контроля, при этом наблюдалось возрастание стимулирующего эффекта препаратов на активность НР на фоне субстратной активации фермента нитратом калия (KNO_3). Увеличение суммарной нитратредуктазной активности корней и листьев проростков этом случае составило относительно контроля – 141 и 137%. Полученные данные позволяют заключить, что увеличение уровня активности НР под влиянием экзогенных ТГ способствует более эффективному

усвоению растениями озимой пшеницы нитратного азота особенно на повышенном фоне азотного питания, при этом отмечается положительная зависимость между активностью НР и ростом растений.

Важным биохимическим показателем, характеризующим интенсивность роста, является содержание в растении белка. Ростовые процессы, как правило, сопровождаются усилением биосинтеза структурных, ферментативных и других функциональных белков, необходимых для новообразования клеток и синтеза различных веществ. Обработка семян растворами сильфиозидов B, C, E и G, а также продуктов их гидролиза – 3-O-β-D-глюкопиранозида олеаноловой кислоты и 3-O-софорозида олеаноловой кислоты в концентрациях 5 и 10 мкМ повышала содержание суммарного белка в 7-суточных растениях озимой пшеницы на 8–16%. Стимулирующий эффект на содержание суммарного белка в проростках оказала также очищенная сумма сильфиозидов в концентрациях 0,0005 и 0,001%. Активность индивидуальных гликозидов и их суммы в данном случае соответствовала уровню активности экзогенного синтетического цитокинина – БАП (6-бензиламинопурина). Повышение содержания белка в растениях озимой пшеницы под влиянием сильфиозидов и их суммы коррелировало с увеличением длины, сырой и сухой массы проростков.

Стимулирование азотного метаболизма у злаков с помощью фиторегуляторов на стадии формирования зерновки имеет важное практическое значение, так как позволяет повысить белковость зерна в целом и в частности – содержание запасных белков зерна, образующих клейковину, которая играет чрезвычайно важную роль в процессе формирования пшеничного теста и определяет его хлебопекарные качества.

После обработки вегетирующих растений озимой пшеницы экстрактом (концентрация 0,2%) из листьев *S. perfoliatum* L., обогащенным ТГ, в фазу колошения наблюдалось увеличение в зерне белка на 1,3–1,6% и сырой клейковины на 1,3–1,9%. Стимулирующее действие исследуемого экстракта на эти показатели качества зерна озимой пшеницы проявлялось как без внесения дополнительного количества азота, так и на фоне некорневой азотной подкормки посева мочевиной в дозе 30 кг/га действующего вещества.

Одним из продуктов азотного метаболизма растений является пигмент хлорофилл, состоящий из двух близких по строению молекул хлорофилла *a* и хлорофилла *b,* и выполняющий функцию сенсибилизатора фотохимических реакций, происходящих при фотосинтезе. Процессы накопления хлорофилла и белков тилакоидных мембран хлоропластов взаимосвязаны и регулируются цитокининами [9]. На свойстве цитокининов препятствовать распаду хлорофилла, основан специфический биотест на эти фитогормоны. Результаты опыта по изучению влияния сильфиозидов на изменение содержания хлорофилла в изолированных отрезках зеленых листьев ячменя показали, что на вариантах с использованием сильфиозидов в отрезках листьев происходила задержка разрушения пигментов в темноте по сравнению с контролем. Суммарное содержание хлорофиллов *a* и *b* в отрезках листьев, помещенных на растворы сильфиозидов B, C и E (концентрации $10–10^{-1}$ мг/л) было на 10–33% выше, чем в контроле. Эти гликозиды проявили высокую цитокининоподобную активность, соответствующую уровню активности БАП.

Количество хлорофилла в растении, и в первую очередь в листьях, определяет эффективность функционирования фотосинтетического аппарата и его потенциальные возможности в формировании общей биологической продуктивности растений. У растений пшеницы существует корреляционная зависимость между количеством пигментов, зерновой продуктивностью и содержанием белка в зерне. В связи с этим применение физиологически активных веществ, повышающих содержания хлорофилла в растениях, и, в конечном итоге, урожайность и качество зерна, является важным элементом технологий возделывания этой культуры. Обработка вегетирующих растений озимой пшеницы экстрактом, обогащенным сильфиозидами, в концентрации 0,2% в зависимости от сорта и условий выращивания повышала содержание суммарного хлорофилла в листьях на 10–31%, включая хлорофилл *a* и хлорофилл *b*, увеличивала урожайность зерна и содержанию в нем белка.

Влияние экзогенных ТГ на показатели углеводного метаболизма растений. Интенсивность прорастания семян и роста проростков зерновых культур в значительной степени определяется скоростью гидролиза запасного крахмала, которая, в свою очередь, зависит от активности амилолитических ферментов – *α*- и *β*-амилаз. Главную роль в амилолизе крахмала на ранних этапах прорастания играет *β*-амилаза, которая из латентной формы переходит в активную. Доля активности *α*-амилазы постепенно нарастает благодаря индуцированному гиббереллином синтезу фермента *de novo* [10]. После обработки семян озимой пшеницы растворами сильфиозидов B, G, 3-O-β-D-глюкопиранозида олеаноловой кислоты и 3-O-софорозида олеаноловой кислоты в концентрациях 5 и 10 мкМ и сильфиозида C в концентрациях 0,5 и 1,0 мкМ наблюдалось существенное увеличение активности *α*-амилазы (в 2,4–3,0 раза), а также суммарной активности *α*- и *β*-амилаз. Следовательно, ТГ, внесенные в семена путем их обработки, подобно гиббереллину, активируют процессы мобилизации запасных полисахаридов эндосперма, продукты гидролиза которых участвуют в формировании структурных элементов проростка, а также вовлекаются в окислительные процессы, обеспечивающие энергией биосинтетические реакции. Предпосевная обработка семян озимой пшеницы экстрактом, обогащенным сильфиозидами, в концентрации 0,2% стимулировала в полевых условиях на ранних этапах развития растений образование побегов кущения и формирование вторичной

корневой системы, при этом содержание водорастворимых углеводов в узлах кущения увеличилось по сравнению с контролем на 2,7%. От степени развитости растений и содержания в них сахаров зависит устойчивость озимой пшеницы к низким температурам во время перезимовки.

Влияние экзогенных ТГ на показатели окислительного метаболизма растений. Первичная активизация метаболических процессов в прорастающих семенах обусловлена интенсификацией дыхания, сопряженного с окислительно-восстановительными реакциями. Многие ферментные системы наряду с участием в общем окислительном метаболизме клетки могут участвовать в регуляции ростовых процессов. К их числу относится пероксидаза (ПО), ИУК-оксидаза (ИУКО) и полифенолоксидаза (ПФО), способные окислять ИУК (индолил-3-уксусную кислоту) и тем самым регулировать уровень гормона в тканях [11]. Обработка семян озимой пшеницы исследуемыми ТГ в концентрациях 5 и 10 мкМ вызывала повышение активности ПО и ПФО в прорастающих зерновках соответственно на 40–80% и 15–23% относительно контроля, что свидетельствует об увеличении интенсивности окислительно-восстановительных процессов и прорастания семян. В проростках под влиянием сильфиозидов наблюдалось понижение активности этих ферментов и в боóльшей степени активности ИУКО в корнях на 24–33% и надземной части – на 33–44%, что, как известно, приводит к повышению уровня эндогенной ИУК и усилению роста.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют теоретически обосновать возможность практического использования тритерпеновых гликозидов и препаратов на их основе для регуляции роста и метаболизма растений.

Список литературы

1. Augustin M., Kuzina V., Andersen S.B., Bak S. Molecular activities, biosynthesis and evaluation of triterpenoid saponins // Phytochemistry. 2011. Vol. 72. Pp. 435–457.
2. Moses T., Papadopoulou K.K., Osbourn A. Metabolic and functional diversity of saponins, biosynthetic intermediates and semi-synthetic derivates // Crit. Rev. Biochem. Molec. Biol. 2014. Vol. 49. N6. Pp. 439–462.
3. Faizal A., Geelen D. Saponins and their role in biological processes in plants // Phytochem. Rev. 2013. Vol. 12. Pp. 877–893.
4. Давидянц Э.С., Нешина Л.П., Нешин И.В. Влияние тритерпеновых гликозидов *Silphium perfoliatum* L. на рост проростков гороха и пшеницы // Раст. ресурсы. 2001. Т. 37, вып. 3. С. 93–96.
5. Давидянц Э.С. Рострегулирующая активность третерпеновых гликозидов *Silphium perfoliatum (Asteraccae)* // Раст. ресурсы. 2006. Т. 42, вып. 1. С. 127–136.
6. Rahman A., Tsurumi S. The unique auxin influx modulator chromosaponin I: a physiological overview // Plant Tissue Cult. 2002. Vol. 12. Pp. 181–194.
7. Saha S., Walia S., Kumar J., Parmar B.S. Triterpene saponins as regulator of plant growth // J. Appl. Bot. Food Quality. 2010. Vol. 83. Pp. 189–195.
8. Garg S.K. Role and hormonal regulation of nitrate reductase activity in higher plants: a review // Plant Sci. Feed. 2013. Vol. 3. Pp. 13–20.
9. Кулаева О.Н., Кузнецов В.В. Новейшие достижения и перспективы в области изучения цитокининов // Физиология растений. 2002. Т. 49. №4. С. 626–640.
10. Sun T.P., Gubler F. Molecular mechanism of gibberellin signaling in plants // Ann. Rev. of Plant Biology. 2004. Vol. 55. Pp. 197–223.
11. Srivastava O.P., Van Huystee R.B. An interrelationship among peroxidase, IAA oxidase, polyphenol oxidase from peanut cells // Can. J. Botany. 1977. Vol. 55. Pp. 2630–2635.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н.В. Мироненко

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 (Россия), e-mail: natashamir@yandex.ru

Новым направлением в создании материалов является получение самоорганизующихся структурированных систем с новыми свойствами. Мицеллообразующие поверхностно-активные вещества (ПАВ) – тритерпеновые сапонины являются примерами таких систем [1].

Известно [2, 3], что водные растворы сапонинов из-за амфифильной структурыих молекул (рис. 1) обладают поверхностной активностью, т.е. способны снижать межфазное натяжение.

В основе строения молекул поверхностно-активных веществ – сапонинов лежит простой принцип дифильности: такие молекулы содержат полярную (углеводную часть) и неполярную часть (агликон).

Известная уникальная особенность многих поверхностно-активных веществ заключается в их способности по достижении определенной критической концентрации (ККМ) в растворе самопроизвольно образовывать мицеллы, которые являются динамическими образованиями [4, 5]. В области ККМ происходит резкое изменение

структуры растворов ПАВ, это подтверждается характерными изломами на кривых концентрационной зависимости от других свойств (рис. 2).

Существуют различные методы определения ККМ поверхностно-активного вещества. В настоящем исследовании измерения проводили сталагмометрическим, вискозиметрическим и пикнометрическим методами. Судя по рисунку 2 процесс ассоциации в растворе, сопровождающийся образованием мицелл, происходит не в точке, а в некоторой узкой области концентраций 0,20–0,30 ммоль/дм^3.

Мицеллобразование заключается в том, что при достижении ККМ отдельные дифильные частицы ассоциируются определенным образом: углеводородные радикалы слипаются за счет вандервальсовых сил [6], образуя внутреннюю часть мицеллы, а гидратированные полярные группы обращаются в сторону водной фазы.

Известно, что при увеличении концентрации ПАВ в растворе могут происходить структурные превращения, обусловленные изменением размера и формы мицелл.

Гистограмма, характеризующая распределение ассоциатов сапонина по гидродинамическим радиусам в водных растворах в концентрационном диапазоне 0,09–3,04 ммоль/дм^3, приведена на рисунке 3.

Выявлено существование структур с гидродинамическими радиусами 1–50 нм, r=51–100 нм и r=101–250 нм в разбавленных растворах. Начиная с концентрации 0,26 ммоль/дм^3, в мицеллярном водном растворе сапонина наблюдается бимодальное поведение корреляционной кривой, следовательно, можно сделать вывод о том, что помимо имеющихся агрегатов появляются агрегаты, размеры которых больше 50 нм.

В области очень низких концентраций ПАВ, при приближении к ККМ молекулы ПАВ существуют сферические мицеллы. Установлено, что частицы с размерами от 1 до 50 нм существуют во всем диапазоне концентраций. Дальнейший рост концентрации сапонина в растворе приводит к уменьшению содержания структур с гидродинамическим радиусом 1–50 нм и появлению более крупных агломератов с размерами больше 51 нм. По-видимому, их наличие свидетельствует о появлении в растворе несферических мицелл, а цилиндрических. Установлено, что мицеллы приобретают цилиндрическую форму в области концентраций 1,7–2,6 ммоль/дм^3. Уплотнение ассоциатов приводит к росту содержания частиц с гидродинамическим радиусом 151–250 нм, их наличие предсказывает появление более крупных агломератов. Одновременно число свободных молекул остается постоянным. Анализируя данные ДРС (динамического рассеяния света) можно сделать вывод о том, что в объеме водных растворов сапонина при определенных концентрациях сосуществуют агрегаты нескольких размеров.

В. Филипповым было предложено, что малые мицеллы сохраняют все особенности пластинчатых мицелл, но при малых агрегациях имеют сходство с моделью Г. Хартли. По его мнению, при увеличении числа агрегации сфероидная мицелла может переходить в сплющенный эллипсоид, пластинчатую мицеллу и другие структуры. Примеры существования подобных структур приведены на рисунке 4. Данные структуры способны образовывать сферические мицеллы, внутренняя часть которых состоит из углеводородных цепей, а на поверхности расположены полярные группы, обращенные к воде.

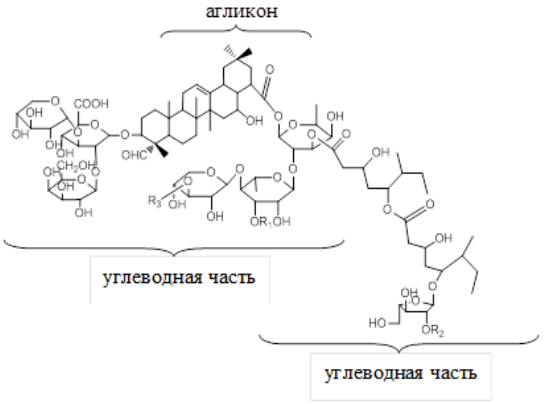


Рис. 1. Общая структурная формула сапонинов *Quillaja Saponaria*

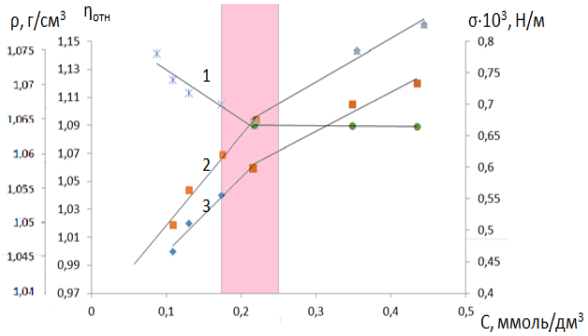


Рис. 2. Зависимость физико-химических характеристик водного раствора сапонина *Quillaja Saponin* от концентрации: 1 – плотность, 2 – вязкость, 3 – поверхностное натяжение

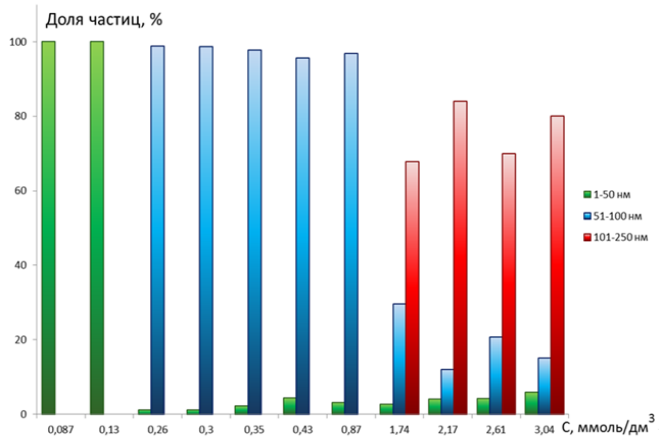


Рис. 3. Концентрационная зависимость гидродинамического радиуса в ассоциатах сапонина в водных растворах с гидродинамическим радиусом 1–50, 51–150, 101–250 нм

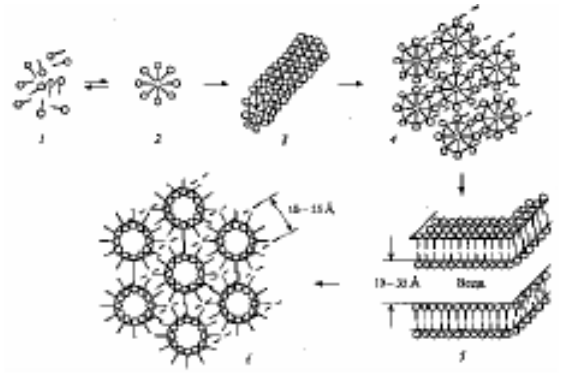


Рис. 4. Схема структурных превращений в растворе ПАВ при увеличении концентрации. 1 – мономерное ПАВ; 2 – сферическая мицелла; 3 – цилиндрическая мицелла; 4 – гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы; 5 – ламеллярная (пластинчатая) мицелла; 6 – гексагонально упакованные молекулы в обратной мицеллярной системе

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020–2022 г.г., проект № FZGU-2020-0044.

Список литературы

1. Ван Н.Т., Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Бережнова Т.А., Преображенская Н.С. Разработка методики качественной идентификации индивидуальных сапонинов Quillaja методом ТСХ // Вестник Воронежского государственного университета. Серия Химия. Биология. Фармация. 2018. №1. С. 15–21.
2. Girma M., Wolde M., Wink M. Identification and Biological Activities of TriterpenoidSaponins from Chenopodium quinoa // J. Agric. Food Chem. 2001. N49. Pp. 2327–2332.
3. Mitra S., Dunga S.R. Micellar Properties of QuillajaSaponin. 1. Effects of Temperature, Salt, and ph on Solution Properties // Journal Agricultural and Food Chemistry. 1997. N45. Pp. 1587–1595.
4. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. Кинетические и равновесные характеристики сорбции сапонина Quillaja Saponaria Molina на хитозане // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. №12. С. 1870–1875.
5. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Нечаева Л.С., Бутырская Е.В. Особенности кинетики сорбции сапонина Quillaja Saponaria Molina хитозаном // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. №2. С. 166–173.
6. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Бутырская Е.В., Селеменев В.Ф. Квантовохимический подход к обоснованию механизма сорбции тритерпенового сапонина высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в хлороформе // Журнал общей химии. 2012. Т. 82, вып. 9. С. 1505–1510.

AMINO ACID COMPOUND OF *PEGANUM HARMALA* L.

E.A. Garaev, T.A. Nasibova, N.S. Huseynova

Azerbaijan Medical University, A. Gasimzadeh, 14, Baku, AZ1022 (Azerbaijan), e-mail: tnesibova@amu.edu.az

Peganum harmala L., a member of the *Nitrariaceae* family, is a typical xerophyte and halophyte plant that may grow to 30–100 cm high [1]. *P. harmala* extract is a rich source of bioactive substances [2], including large amounts of primary and secondary metabolites [3].

Further investigation led to the isolation of harmaline and harmine as the main active ingredients in the total alkaloids of *P. harmala* seeds [4].

This alkaloid content is spread in the whole plant. In *P. harmala* quinazoline alkaloids such as vasicine, vasicinone, desoxypeganine are also coming across especially in the seeds, leaves, and stems [5].

As we know the precursors of true alkaloids and pseudoalkaloids are amino acids (both their precursors and post cursors) while transamination reactions precede pseudoalkaloids. Both true and proto alkaloids are synthesized mainly

from the aromatic amino acids, phenylalanine, tyrosine (isoquinoline alkaloids) as well as tryptophan (indole alkaloids) which exist in large amount in *P. harmala*.

It is important to note that alkaloids should be derived directly from the precursors of amino acids as, for example, in the case of anthranilic acid (the precursor of tryptophan from the shikimate pathway) or acetate (the precursor of lysine via -ketoadipic acid and transamination in some algae and fungi). Quinazoline alkaloids which are determined in *P. harmala* and also quinoline alkaloids, acridine alkaloids belong to anthranilic acid-derived alkaloids group [6].

Considering the importance of amino acids for the *P. harmala* plant and its alkaloids we investigated amino acid compounds from different organs of this plant: seeds, roots, and stems. *P. harmala* was collected in September, in Baku, Azerbaijan. Amino acid components were investigated by L-8800 (Hitachi, Ltd.) amino acid analyzer at the Chemistry Department of Moscow State University.

The results of analyses indicated that the roots of *P. harmala* contain 7.162% amino acids. The most amount belongs to proline amino acid (2.149%), asparagine (0.915%) and glutamine (0.834%) follow asparagine, respectively.

Seeds of *P. harmala* have 6.096% amino acid content. In the top three amino acids, asparagine is the most 2.394% spread content in the seeds. The second component is glutamine (0.878%). With 0.355% arginine is the third component.

The richest organ with amino acids of *P. harmala* among we analyzed is stems and leaves. In this mixture was observed 14.676% amino acid compound. The most three quantities are asparagine (2.698%), glutamine 2.060% and leucine (1.115%).

In the end, results showed that *P.harmala* has enough quantity of amino acids.

References

1. Li Y., He Q., Geng Z., Du S., Deng Z., Hasi E. NMR-based metabolomic profiling of *Peganum harmala* L. reveals dynamic variations between different growth stages // R. Soc. open sci. 2018. Vol. 5. Article 171722.
2. Khlifi D., Sghaier R.M., Amouri S., Laouini D., Hamdi M., Bouajila J. Composition and anti-oxidant, anti-cancer and anti-inflammatory activities of *Artemisia* herba-alba, *Ruta chalpensis* L. and *Peganum harmala* L. // Food Chem Toxicol. 2013. Pp. 202–208.
3. Li S., Cheng X., Wang C. A review on traditional uses, phytochemistry, pharmacology, pharmacokinetics, and toxicology of the genus *Peganum* // Journal of Ethnopharmacology. 2017. Pp. 127–162.
4. Shao H., Huang X., Zhang Y., Zhang C. Main Alkaloids of *Peganum harmala* L. and Their Different Effects on Dicot and Monocot Crops. // Molecules. 2013. Pp. 2623–2634.
5. Li S., Wang K.B., Gong C., Bao Y., Qin N.B., Li D.H., Li Z.L. Bai J., Hua H.M. Cytotoxic quinazoline alkaloids from the seeds of *Peganum harmala* // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2018. Pp. 103–106.
6. Aniszewski T. Alkaloids – secrets of life alkaloid chemistry, biological significance, applications and ecological role. Finland, 2007. Pp. 61–63.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

О.В. Дрюк, А.Т. Букенова

Костанайский государственный университет им. А. Байтурсынова, ул. Байтурсынова, 47, Костанай, 110000 (Казахстан), e-mail: tiptop0105@mail.ru

Известно, что большинство патологических процессов в организме сопровождаются развитием оксидативного стресса и образованием свободных радикалов. Активные формы кислорода индуцируют в клетках разнообразные свободнорадикальные окислительные реакции, мишенью которых являются липиды клеточных мембран, нуклеиновые кислоты, протеины, ферменты, молекулы ДНК, вследствие чего может развиваться широкий спектр патогенетических эффектов. Наибольшее биологическое значение из них имеют синглетный кислород, супероксид анион-радикал, пероксид водорода, гидроксильный радикал, пероксильный радикал, оксид азота, пероксинитрит [1–5]. Причем практически все реакции клеточных мембран на повреждение обусловлены свободно-радикальной агрессией и процессами перекисного окисления липидов и белков – важнейших компонентов клеточной стенки. Процессы перекисного окисления липидов активируются при любых воспалительных заболеваниях, иммунологическом повреждении клеточных мембран, воздействии на организм различных стрессирующих факторов и лекарственных препаратов, канцерогенезе, недостатке витаминов и некоторых микроэлементов, лучевой болезни, старении [1–5].

В норме свободнорадикальное окисление в организме ограничивается физиологической антиоксидантной системой, обеспечивающей восстановление свободных радикалов (токоферол, аскорбат, полифенолы, глутатион), в том числе кислорода (супероксиддисмутаза) или элиминирующей пероксиды (каталаза, пероксидаза и

др.). Антиоксидантная система представленна ферментами (супероксиддисмутаза, каталаза, пероксидаза, глутатионредуктаза) и низкомолекулярными соединениями (витамины Е, А и С, убихинон, таурин и др.) [1–6].

При нарушении баланса между биохимическими механизмами оксигеназной утилизации кислорода, механизмами защиты от вредных воздействий его высокореакционных метаболитов возникает окислительный стресс [1–6].

В настоящее время исследуются различные варианты фармакологических вмешательств с целью уменьшения образования активных форм кислорода и обезвреживания уже имеющихся свободных радикалов с помощью антиоксидантов [7, 8].

Одной из самых перспективных групп веществ, обладающей антиоксидантной активностью, являются фенольные соединения растительного происхождения. Они связывают ионы тяжелых металлов, являющихся катализаторами окислительных процессов, а также взаимодействуют со свободными радикалами, переводя их в малоактивные [7, 8].

Таким образом, определение антиоксидантной активности растительных экстрактов представляет интерес, так как они содержат большое количество антиоксидантов, обладающих синергетическим действием. Предполагается, что величина антиоксидантной активности пропорциональна выходу экстрактивных веществ [9].

Материалы и методы. Объекты исследования: экстракты растений *Amaranthus retroflexus, Elytrígia répens, Carduus crispus, Sonchus arvensis, Xanthium strumarium,* произрастающих в условиях резко континентального климата Северного Казахстана. Растения собраны в августе–сентябре 2019 г. на территории Костанайской области.

Экстракты исследуемых растений получали путем выдерживания растительного сырья с экстрагеном (водой). 1 г измельченного сухого растительного сырья (надземные части и корни) залили 50 мл бидистиллированной воды и выдерживали в термостате при температуре 60 °С в течение 60 мин, далее отфильтровывали.

Антиоксидантную активность растительных экстрактов определяли потенциометрическим методом, включающим в себя медиаторную систему [10–12]. С этой целью применялся многофункциональный потенциометрический анализатор Экотест 2000 с платиновым электродом (рабочий) и хлорсеребряным электродом (сравнения).

Обсуждение результатов. При внесении проб экстракта в буферный раствор, содержащий медиаторную систему $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ происходит изменение потенциала платинового электрода.

Изменение потенциала является следствием изменения соотношения окисленной и восстановленной форм компонентов медиаторной системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в результате протекания реакции между $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и антиоксидантами.

Антиоксидантную активность исследуемых экстрактов рассчитывали на основании полученной разности потенциалов по формулам и выражали в миллимолях эквивалентов антиоксидантов в 1 мл (ммоль-экв./мл) [10]:

$$AOA = \frac{C_{ox} - \alpha C_{red}}{1 + \alpha}$$

$$\alpha = \left(\frac{C_{ox}}{C_{red}} \right) \cdot 10^{\Delta E_H F / 2,3RT}$$

где C_{ox} – концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$ в электрохимической ячейке, моль/л; C_{red} – концентрация $K_4[Fe(CN)_6]$ в электрохимической ячейке, моль/л; n – количество электронов в электродной реакции (n=1); F – постоянная Фарадея (F=96485,333 Кл/моль); R – универсальная газовая постоянная (R=8,314 Дж/моль×К); Т – температура, К.

Изменения потенциала для рыда исследуемых соединений было незначительным, соответственно антиоксидантная активность также невысока:

Amaranthus retroflexus – 5,1±0,1 ммоль-экв/л

Elytrígia répens – 7,1±1,1 ммоль-экв/л

Carduus crispus – 3,6±0,5 ммоль-экв/л

Sonchus arvensis – 7,1±1,1 ммоль-экв/л

Xanthium strumarium – 6,7±0,9 ммоль-экв/л

В результате проведенного исследования установлено, что экстракты *Amaranthus retroflexus, Elytrígia répens, Carduus crispus, Sonchus arvensis, Xanthium strumarium,* проявляет незначительную антиоксидантную активность за счет восстановления ионов тяжелых металлов, т.е. ингибируют процессы окисления, связанные с каталитической активностью тяжелых металлов. Исследование продолжится для выявления антиоксидантной активности исследуемых экстрактов в качестве радикальных ловушек.

Список литературы

1. Абдрашитова Н.Ф., Фархутдинов Р.Р., Загидулин Ш.З., Камилов Ф. Сравнительный анализ влияния антибиотиков на свободно-радикальное окисление in vitro и in vivo // Бюллютень экспериментальной биологии и медицины. 1998. Т. 125. №3. С. 297–299.

2. Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. М.: Наука, 1972. 252 с.
3. Барабой В.А., Орел В.Э., Карнаух И.М. Перекисное окисление и радиация. Киев: Наукова Думка, 1991. 256 с.
4. Журавлев А.И., Зубкова С.М. Антиоксиданты. Свободно-радикальная патология. М.: Изд-во ФГОУ ВПО МГАВМиБ им. К.И. Скрябина, 2008. 272с.
5. Hensley K., Floyd R.A. Methods in pharmacology and toxicology: methods in biological oxidative stress. Totowa: Humana Press, 2003. 215 p.
6. Габитова Д.М., Рыжикова В.О., Рыжикова М.А. Влияние антиоксидантных веществ на процессы свободно-радикального окисления // Башкирский химический журнал. 2006. Т. 13. №4. С. 120–122.
7. Andesen O.M., Markham K.R. Flavonids: Chemistry, biochemistry and applications. Boca Raton, 2005. 1256 p.
8. Владимиров Ю.А. Активированная хемилюминесценция и биолюминесценция как инструмент в медико-биологических исследованиях // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. №1. С. 16–23.
9. Аронбаев Д.М., Тен В.А., Юлаев М.Ф., Аронбаева С.Д. Исследование антиоксидантной активности растительности Ферганской долины // Молодой ученый. 2015. №4. С. 43–50.
10. Брайнина Х.З., Иванова А.В., Шарафутдинова Е.Н. Оценка антиоксидантной активности пищевых продуктов методом потенциометрии // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2004. №4. С. 73–75.
11. Brainina Kh.Z., Ivanova A.V., Sharafutdinova E.N. Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation // Talanta. 2007. Vol. 71. N1. Pp. 13–18.
12. Тарасов А.В., Бухаринова М.А., Хамзина Е.И. Определение антиоксидантной активности водных экстрактов некоторых растений Уральского региона // Индустрия питания. 2018. Т. 3. №2. С. 31–38. DOI: 10.29141/2500-1922-2018-3-2-5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНОГО СОСТАВА РАСТЕНИЯ *XANTHIUM STRUMARIUM* L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Ж.Т. Мынбаева, О.В. Дрюк

Костанайский государственный университет им. А. Байтурсынова, ул. Байтурсынова, 47, Костанай, 110000 (Казахстан), e-mail: zhanar_mynbayeva@mail.ru

Растения, широко распространенные на территории Республики Казахстан, представляют собой как теоретический, так и практический интерес. К растениям такого вида относится *Xanthium strumarium* L., представляющий интерес для химического и фармакологического изучения. Объектом данного исследования является дурнишник обыкновенный (лат. *Xanthium strumarium*), традиционно используемый в народной и официальной медицине в таких странах, как Китай, Россия, Украина, Кавказ и представляющий перспективу для дальнейшего изучения состава, свойств и проявляемую активность полифенолов входящих в состав *Xanthium strumarium* L. [1, 2].

Раннее нами был проведен анализ основных групп биологически активных веществ в надземной части *Xanthium strumarium* [3, 4].

Был проведен анализ антиоксидантной активности (АОА) для общего экстракта растения *Xanthium strumarium*. Определение антиоксидантной активности растительных экстрактов представляет интерес, так как они содержат большое количество антиоксидантов, обладающих синергетическим действием [5]. Предполагается, что величина АОА пропорциональна выходу экстрактивных веществ.

Экспериментальная часть. Растительный объект был собран в Костанайской, Акмолинской и Алматинских областях в летнюю и осеннюю фазы цветения в 2018 г. Определены показатели доброкачественности сырья (экстрактивные вещества, влажность, общая зола) определены в соответствии с требованиями нормативных документов, статей ГФ XI издания [6].

Качественный анализ основных групп биологически активных соединений, присутствующих в сырье, проведен методом двумерной хроматографии на бумаге марки FN (№ 3,4,16) с последующим проявлением специфическими реагентами (NH_3, ДЗПНА/Na_2CO_3, железо-аммонийные квасцы, о-толуидин и др.) и методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) с использованием пластинок марки Sorbfil и проявителей – пары аммиака, сульфат церия при нагревании.

Для бумажной и тонкослойной хроматографии использованы следующие системы растворителей: 1) *н*-бутанол–уксусная кислота–вода (40 : 12,5 : 29), 2) 2%-ная уксусная кислота, 3) бензол–ацетон (9 : 1; 6 : 4); 4) хлороформ–этилацетат (6 : 4; 7 : 3), гексан–ацетон (9 : 1; 8 : 2; 7 : 3; 6 : 4; 1 : 1; 3 : 7).

Для разделения и выделения индивидуальных соединений использован концентрированный 70%-ный водно-спиртовый экстракт, который подвергли дробной экстракции: гексаном, хлорофором, этилацетатом, бутанолом. Каждое извлечение концентрировали досуха и подвергали неоднократному хроматографированию на полиамиде, силикагеле марки КСК 100/160 мμ.

Для АОА экстракт дурнишника обыкновенного получали путем выдерживания растительного сырья с экстрагеном (водой) 1 г измельченного сухого растительного сырья залили 50 мл бидистиллированной воды и выдерживали в термостате при температуре 60 °С в течение 60 мин, далее отфильтровывали. АОА растительных экстрактов определяли потенциометрическим методом, включающим в себя медиаторную систему [7–9]. С этой целью применялся многофункциональный потенциометрический анализатор Экотест 2000 с платиновым электродом (рабочий) и хлорсеребряным электродом (сравнения). Для определения АОА образцов в электрохимическую ячейку помещали 9,8 мл буферного раствора (pH 7,2), 0,10 мл раствора 1,00 М раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,10 мл раствора 0,01 М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Устанавливали потенциал и вносили в электрохимическую ячейку 0,20 мл исследуемого экстракта. Затем фиксировали изменение потенциала медиаторной системы [9]. Источником информации о концентрации антиоксидантов служит изменение потенциала платинового электрода, помещенного в буферный раствор, содержащий медиаторную систему $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$. Изменение потенциала наблюдалось при введении пробы и являлось следствием изменения соотношения окисленной и восстановленной форм компонентов медиаторной системы в результате протекания реакции:

$$a[Fe(CN)_6]^{3-}+b\text{АО}=a[Fe(CN)_6]^{4-}+b\text{АО}_{ox},$$

где АО – антиоксидант(-ы); $АО_{ox}$ – окисленная форма антиоксиданта(-ов).

АОА рассчитывали на основании полученной разности потенциалов по формулам и выражали в миллимолях эквивалентов антиоксидантов в 1 мл (ммоль-экв./мл) [7]:

$$AOA = \frac{C_{ox} - \alpha C_{red}}{1+\alpha}$$

$$\alpha = \left(\frac{C_{ox}}{C_{red}}\right)\cdot 10^{\Delta E n F / 2{,}3RT}$$

где C_{ox} – концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$ в электрохимической ячейке, моль/л; C_{red} – концентрация $K_4[Fe(CN)_6]$ в электрохимической ячейке, моль/л; n – количество электронов в электродной реакции (n=1); F – постоянная Фарадея (F=96485,333 Кл/моль); R – универсальная газовая постоянная (R=8,314 Дж/моль×К); Т – температура, К.

В результате проведенного исследования определена антиоксидантная активность (АОА) дурнишника обыкновенного. АОА рассчитывали потенциометрическим методом с использованием медиаторной системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$.

Результаты и их обсуждение. Из этилацетатного извлечения *Xanthium strumarium* методом адсорбционно-распределительной хроматографии на полиамиде (элюенты вода–ацетон в соотношениях 2 : 8, 3 : 7, 1 : 1, 7 : 3), выделены ванилиновая (вещество **1**) и феруловая (вещество **2**) кислоты, идентифицированные методом одномерной хроматографии в сравнении с достоверными образцами. В результате повторного перехроматографирования фракций полученных из этилацетатного извлечения на сорбенте Silicagel марки КСК 100/160 мμ, элюируя смесью бензол–ацетон с последующим увеличением соотношения ацетона, выделили вещества флавоноидного характера. Данные вещества идентифицированы как рутин, кемпферол, кверцетин и дигидрокверцетин (вещества **3–6**) соответственно [10–14].

Таким образом, из *Xanthium strumarium* были выделены следующие вещества - флавоноиды: рутин, кемпферол, кверцетин, дигидрокверцетин; кислоты: ванилиновая и феруловая. Структуры веществ **3–6** устанавливаются с применениями методов ЯМР, масс-спектроскопии. Следует отметить, что вещества **1, 2** и **3–6** ранее были выделены из других видов растений *Xanthium strumarium* [15].

Исследуемый, общий экстаркт из растительного сырья *Xanthium strumarium* проявляет не значительную антиоксидантную активность (6,7±0,9 ммоль-экв/л.).

Химическое исследование *Xanthium strumarium* продолжается.

Список литературы

1. Грудзинская Л.М., Гемеджиева Н.Г., Нелина Н.В., Каржаубекова Ж.Ж. Аннотированный список лекарственных растений Казахстана. Алма-Ата, 2014. 200 с.
2. Флора СССР. Л., 1959. Т. 25. С. 521–522.
3. Мынбаева Ж.Т., Дрюк О.В. Качественный анализ основных групп биологически активных веществ и изучение амино-, жирно-кислотных составов растения Xanthium Strumarium L. // Шестая научная конференция «Молодые учёные и фармация XXI века». М., 2018. С. 193–200.
4. Мынбаева Ж.Т., Дрюк О.В. Изучение основных групп биологически активных веществ казахстанского вида растения Xanthium Strumarium L. // XI Всероссийская научная конференция с международным участием и школа молодых ученых «Химия и технология растительных веществ» сателлитная конференция XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, посвященного 150-летию Периодической системы химических элементов. Сыктывкар, 2019. С. 158–159.
5. Аронбаев Д.М., Тен В.А., Юлаев М.Ф., Аронбаева С.Д. Исследование антиоксидантной активности растительности Ферганской долины // Молодой ученый. 2015. №4. С. 43–50.

6. Государственная Фармакопея СССР. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное сырье. МзСССР. 11 изд. доп. М., 1989. 400 с.
7. Брайнина Х.З., Иванова А.В., Шарафутдинова Е.Н. Оценка антиоксидантной активности пищевых продуктов методом потенциометрии // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2004. №4. С. 73–75.
8. Brainina Kh.Z., Ivanova A.V., Sharafutdinova E.N. Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation // Talanta. 2007. Vol. 71. N1. Pp. 13–18.
9. Тарасов А.В., Бухаринова М.А., Хамзина Е.И. Определение антиоксидантной активности водных экстрактов некоторых растений Уральского региона // Индустрия питания Food Industry. 2018. Т. 3. №2. С. 31–38.
10. Кукенов М.К. Флавоноидосодержащие растения юго-востока. Алма-Ата, 1984. 189 с.
11. Mabry T.J., K.R. Markham, Thomas M.B. The systematic Identification of flavonoids. Springer-Verlag, Berlin, 1970. 354 p.
12. Природные и модифицированные изофлавоноиды / под ред. М.Ю. Корнилова. Ростов, 1985. 184 с.
13. Harborne I.B., Mabry H. The Flavonoids. London, Chapman and Hall: Pergamon Press., 1982. 774 p.
14. Dey P.M., Harborn J.B. Methods in plant biochemistry. London: Acadamic press ltd., 1989. 552 p.
15. Аль-Гифри С.К. Фармакологисческое изучение растений рода душирник: автореф. дис. … канд. фарм. наук. Курск, 2010. 149 с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ С МОДЕЛЬНЫМИ МЕМБРАНАМИ

П.А. Кононова[1], О.Ю. Селютина[1,2], Н.Э. Поляков[1,2]

[1] Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: kononova@kinetics.nsc.ru

[2] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)

Низкая биодоступность из-за плохой растворимости в водных средах является одной из серьезных проблем медицинской химии. В случае низкой биодоступности лекарственного соединения для достижения терапевтического результата необходимо увеличивать дозу лекарства, что не только приводит к различным побочным эффектам, но и повышает стоимость лечения. Многие природные соединения, получаемые из лекарственных растений, обладают способностью увеличивать биодоступность.

Нами изучался гликозид корня солодки – глицирризиновая кислота (ГК). ГК – амфифильная молекула, гидрофильная часть представлена остатками глюкуроновой кислоты, а гидрофобная часть – остатком глицирретовой кислоты (рис. 1).

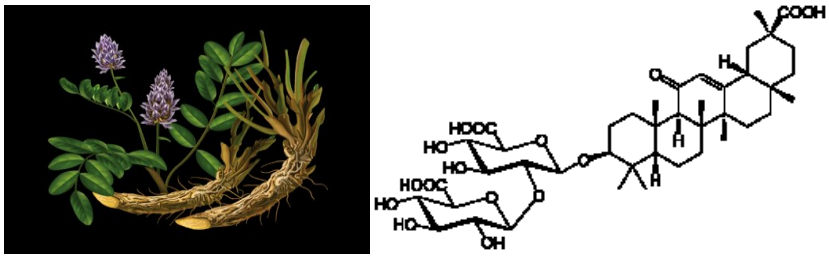


Рис. 1. Гликозид корня солодки – глицирризиновая кислота

Благодаря своей амфифильности, ГК способна образовывать мицеллы в водных и водо-спиртовых растворах. Ряд работ показывает, что ГК обладает широким спектром собственной биологической активности. ГК может ингибировать (in vitro) репликацию различных вирусов. Кроме того, ГК демонстрирует противовоспалительную и антиоксидантную активность [1]. Помимо собственной биологической активности, глицирризиновая кислота обладает способностью повышать биодоступность других лекарственных препаратов. При этом повышение биодоступности может происходить как за счёт повышения растворимости лекарственных молекул в составе супрамолекулярных комплексов с ГК, так и за счёт увеличения проницаемости клеточных мембран [1].

Мы показали, что ГК влияет на физические свойства клеточной мембраны. В частности, в работе [2] показано, что ГК уменьшает текучесть клеточных мембран. Нами исследовалось влияние ГК на подвижность фосфолипидов в мембранах. Подвижность липидов – важная динамическая характеристика клеточной мембраны, определяющая многие её функциональные свойства [3]. В качестве модели мембраны использовались бислойные везикулы из различных фосфолипидов: диолил-фосфатидилхолин (DOPC), дипальмитоил-фосфатидилхолин (DPPC), пальмитоил-олеоил-фосфатидилхолин (POPC), смесь DOPC и DPPC.

Используя метод ЯМР-спектроскопии, мы установили локализацию ГК в мембране и охарактеризовали её влиянии на подвижность липидов. Метод ЯМР-спектроскопии позволяет наблюдать за различными функциональными группами фосфолипида. Добавление парамагнитных ионов позволяет разделить сигнал от внутренней и внешней ламели липидного бислоя. Влияние на молекулярную подвижность изучалось по изменению времен спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) релаксации и температуры фазового перехода. Время спин-решеточной релаксации определяется вращением молекулы фосфолипида вокруг оси и реориентацией ацильной цепи, в то время как время спин-спиновой релаксации в основном определяется латеральной диффузией. Температура фазового перехода липидов мембраны является важным параметром, поскольку существуют данные об усилении транспорта малых молекул и ионов посредством пассивной диффузии на границе раздела фаз липидной мембраны, в частности, в областях, имеющий разный липидный состав. Пассивная диффузия – основной механизм всасывания лекарственных средств в кишечнике. Экспериментальные данные полученные с использованием метода ЯМР были подтверждены расчетами методом молекулярной динамики.

Также методом ЯМР была обнаружена сильная зависимость подвижности липидов от концентрации ГК. Так, с увеличением концентрации ГК уменьшаются времена спин-решеточной релаксации всех функциональных групп липидов, что свидетельствует об уменьшении подвижности молекул. При концентрации ГК 0,5–0,75 мМ, она влияет на подвижность липидов во всех типах липосом. В целом, данные эксперименты показали способность ГК встраиваться в липидный бислой. Это хорошо согласуется с результатами расчетов методом молекулярной динамики. С другой стороны, в экспериментах не наблюдалась зависимости времен спин-спиновой (T_2) релаксации от концентраций ГК для мембран из ненасыщенных липидов DOPC. Как упоминалось выше, времена спин-спиновой релаксации определяются в основном латеральной диффузией липидов. Таким образом, полученные результаты указывают на затрудненную диффузию, которая может быть следствием самоассоциации ГК внутри мембраны. По данным молекулярной динамики вероятность образования ассоциатов зависит от упорядоченности мембраны. Расчеты показали, что образование ассоциатов более вероятно в более упорядоченной мембране DPPC, чем в DOPC. Для мембран DPPC и смеси DOPC с DPPC наблюдалось уменьшение времен T_2 релаксации при увеличении концентрации ГК. Это свидетельствует об образовании ассоциатов ГК внутри этих мембран. Таким образом, ГК имеет тенденцию образовывать ассоциаты в более упорядоченных мембранах.

Известно, что более 80% популярных лекарственных средств применяются перорально. При этом молекулы лекарства проходят через среды с различным pH. Изменение pH влияет на процесс взаимодействия ГК с мембраной. Во-первых, при изменении pH меняется упаковка фосфолипидов в мембране. Во-вторых, в нейтральной и слабощелочной среде происходит процесс диссоциации кислотных групп ГК. Благодаря своей амфифильной природе, ГК в растворе может образовывать мицеллы при достижении критической концентрации мицелообразования. Мицеллы ГК образуются в результате гидрофобного взаимодействия между тритерпеновыми фрагментами ГК [4]. Критическая концентрация мицеллообразования в кислой среде (pH=2) равна 0,3 мМ, а при pH=5 достигает 1 мМ. Кислотность среды оказывает влияние и на взаимодействие ГК с мембраной. Мы показали, что ГК в депротонированной форме прилипает к поверхности мембраны, но не проникает вглубь бислоя. В протонированной форме ГК легко встраивается в мембрану. В более упорядоченной мембране POPC ГК образует стабильные ассоциаты внутри мембраны, а в менее упорядоченной DOPC не образует.

Методом ЯМР было изучено также влияние ГК на температуры фазовых переходов в одно- и двух-компонентных мембранах из липидов DOPC и смеси DOPC с DPPC. В обоих случаях присутствие ГК повысило температуру фазового перехода на несколько градусов, а также увеличилась коллективность фазового перехода (рис. 2).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена способность ГК встраиваться в липидные мембраны. Показано, что процесс взаимодействия ГК с мембраной зависит от степени ее упорядоченности (насыщенные либо ненасыщенные фосфолипиды), а также от степени диссоциации кислотных групп ГК. Продемонстрировано влияние глицирризиновой кислоты на различные характеристики фосфолипидных мембран, молекулярную подвижность липидов и температуру фазовых переходов в липидном бислое.

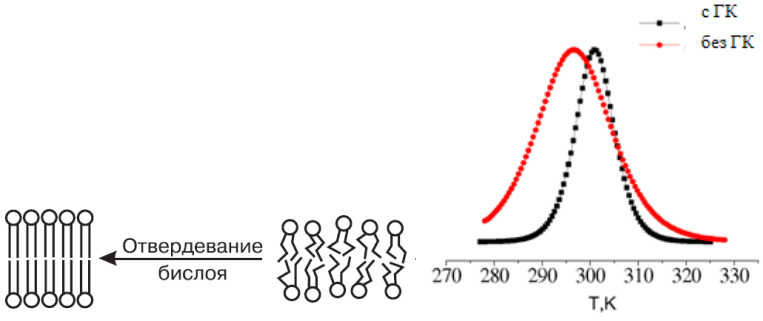


Рис. 2. Фазовый переход в липидной мембране. Изменение температуры и коллективности перехода в присутствие 0.75 мМ глицирризиновой кислоты

Работа поддержана бюджетными проектами ИХКГ СО РАН № 0304-2017-0009 и ИХТТМ СО РАН №0301-2019-0005, а также при поддержке РФФИ и правительства Новосибирской области (гранты №18-416-540007 и №18-33-00662).

Список литературы

1. Selyutina O.Yu., Polyakov N.E. Glycyrrhizic acid as a multifunctional drug carrier – From physicochemical properties to biomedical applications: A modern insight on the ancient drug // International Journal of Pharmaceutics. 2019. Vol. 559. Pp. 271–279.
2. Harada S. The broad anti-viral agent glycyrrhizin directly modulates the fluidity of plasma membrane and HIV-1 envelope // The Biochemical Journal. 2005. Vol. 392. Pp. 191–199.
3. Харакоз Д.П. О возможной физиологической роли фазового перехода «жидкое–твердое» в биологических мембранах // Успехи биологической химии. 2001. №41. С. 333–364.
4. Petrova S., Schlotgauer A., Kruppa A., et al. Self-Association of Glycyrrhizic Acid. NMR Study // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 2016. Vol. 231. Pp. 839–855.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРИРОДНЫХ ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДОВ ИЗ РАСТЕНИЙ СИБИРСКОГО РЕГИОНА КАК СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Н.Э. Поляков[1,2], О.Ю. Селютина[1,2], А.В. Ким[1], А.В. Душкин[2], М.В. Хвостов[3], Т.Г. Толстикова[3], Н.Г. Власенко[4]

[1] Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: polyakov@kinetics.nsc.ru

[2] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)

[3] Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, просп. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

[4] Сибирский НИИ земледелия и химизации сельского хозяйства СФНЦА РАН, пгт. Краснообск, 630501 (Россия)

Одной из важнейших проблем медицинской химии на сегодняшний день является низкие растворимость и биодоступность используемых лекарственных соединений. Эта проблема решается путем использования различных средств доставки лекарственных препаратов, способных образовывать с лекарственными соединениями комплексы типа «гость–хозяин», что приводит к существенному увеличению растворимости и биодоступности. Одним из достоинств этого подхода является существенное снижение терапевтической дозы лекарственного препарата в составе такого супрамолекулярного комплекса, что особенно важно, например, в случае сильнодействующих противоопухолевых препаратов. Достоверно известно о способности многих природных соединений образовывать комплексы включения с различными фармакологическими агентами, что делает их пригодными для использования в доставке лекарств. С природными веществами на сегодняшний день связано около 30% мирового фармацевтического рынка. Стоимость препаратов на основе природных соединений сравнительно невысока и, следовательно, высока их доступность для широких масс населения. Аналогичный подход может быть применен не только в фармакологии, но и при создании инновационных препаратов для ветеринарии, а также средств защиты растений, так называемых «нанопестицидов» [1–3]. Однако, для практического применения данного подхода необходимо знание молекулярного механизма усиления действия активного компонента в составе супрамолекулярного комплекса, который для большинства вновь получаемых композиций до сих пор остается неизвестным. Примерами природных комплексантов могут служить молекулы олигосахаридов и полисахаридов получаемых из растений Сибирского региона: полисахарид лиственницы арабиногалактан (АГ) и гликозид корня солодки глицирризиновая кислота (ГК). К настоящему времени имеются уже десятки примеров усиления биодоступности и терапевтической активности лекарственных соединений в составе комплексов с АГ и ГК [1].

В качестве основных механизмов усиления биодоступности рассматриваются увеличение растворимости липофильных лекарственных молекул, а также усиление их мембранной проницаемости в составе комплексов включения со средствами доставки. Важную информацию о механизме изменения биодоступности лекарственных препаратов в составе супрамолекулярных комплексов с природными полисахаридами можно получить также при исследовании влияния комплексантов на свойства клеточных мембран. Известно, что гидрофобная молекула лекарственного соединения может проходить через гидрофобный липидный бислой клеточной мембраны за счет простой диффузии против градиента концентрации. Однако, в естественных условиях, такая диффузия затрудняется тем, что внеклеточное окружение – это преимущественно водная среда, и гидрофобная молекула ЛС в ней

практически нерастворима. Комплексообразование с различными водорастворимыми олигосахаридами и полисахаридами позволяет решить эту проблему путем существенного увеличения растворимости. Это позволяет достичь достаточно высокой концентрации лекарственных средств (ЛС) во внеклеточной среде, и, следовательно, повысить проницаемость клеточной мембраны для этого соединения [3, 4].

Однако в случае комплексообразования различных ЛС с глицирризиновой кислотой и арабиногалактаном возникло предположение, что усиление биодоступности лекарственных препаратов в составе комплексов происходит не только за счет увеличения растворимости, но также за счет взаимодействия средств доставки с клеточной мембраной. Для изучения механизма усиления биодоступности ЛС в составе комплексов с ГК было исследовано влияние ГК и АГ на свойства клеточных мембран [4, 5]. Было изучено влияние ГК и АГ на физические и функциональные свойства клеточных мембран различными физико-химическими методами, в частности методом ЯМР-релаксации и молекулярной динамики (МД). В качестве модельных систем были выбраны клетки эритроцитов и миелоидного лейкоза К562, а также однослойные липосомы различного состава. С помощью метода ЯМР-релаксации было обнаружено увеличение проницаемости мембран эритроцитов и клеток К562 для модельной молекулы (формиат-ион) после обработки раствором ГК или АГ. Наибольший эффект на проницаемость мембраны оказывает глицирризиновая кислота, для которой увеличение проницаемости мембран наблюдается уже при концентрации 0,01 мМ. Способность ГК встраиваться в липидный бислой было доказано путем изучения ее влияния на подвижность липидов в мембране липосом различного состава [5]. Время спин-спиновой релаксации очень чувствительно к изменению вращательной подвижности различных функциональных групп органических молекул, включая фосфолипиды, что позволяет использовать данный метод для изучения свойств липидных мембран и влияния различных внешних факторов на эти свойства. В случае липидного бислоя, добавление шифт-реагентов (в нашей работе использовался Pr^{3+}) в раствор позволяет разделить в ЯМР-спектре сигнал от внешнего и от внутреннего «полуслоя» [4, 5]. Применение данного метода позволило установить, что ГК оказывает влияние на подвижность как полярных голов, так и концевых групп фосфолипидов в бислое, однако влияние наблюдается только во внешнем полуслое. Эти результаты подтверждаются также моделированием взаимодействия ГК с липидным бислоем методом молекулярной динамики. Моделирование показывает, что после непродолжительной свободной диффузии в воде ГК «садится» на мембрану и затем проникает в бислой.

Суммируя все сказанное, можно заключить, что физико-химические методы открывают широкие возможности для исследования взаимодействия различных средств доставки с клеточными мембранами, что, в свою очередь, позволяет существенно расширить понимание механизма их действия в организме.

Работа поддержана бюджетными проектами ИХКГ СО РАН № 0304-2017-0009 и ИХТТМ СО РАН № 0301-2019-0005, а также при поддержке РФФИ и правительства Новосибирской области (грант 18-416-540007).

Список литературы

1. Душкин А.В., Метелева Е.С., Толстикова Т.Г., Хвостов М.В., Поляков Н.Э., Ляхов Н.З. Супрамолекулярные системы доставки лекарственных молекул веществ на основе водорастворимых растительных метаболитов. Физико-химические, фармакологические свойства и особенности механохимического получения // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. С. 233–244. DOI: 10.15372/KhUR2019.
2. Focsan A. L., Polyakov N. E., Kispert L. D. Supramolecular carotenoid complexes of enhanced solubility and stability – the way of bioavailability improvement // Molecules. 2019. Vol. 24(21). Article 3947. DOI: 10.3390/molecules24213947.
3. Chhipa H. Nanofertilizers and nanopesticides for agriculture // Environ. Chem. Lett. 2017. Vol. 15. Pp. 15–22. DOI: 10.1007/s10311-016-0600-4.
4. Selyutina O. Yu., Polyakov N. E. Glycyrrhizic acid as a multifunctional drug carrier – from physicochemical properties to biomedical applications: a modern insight on the ancient drug // International Journal of Pharmaceutics. 2019. Vol. 559. Pp. 271–279. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2019.01.047.
5. Selyutina O.Yu., Apanasenko I.E., Kim A.V., Shelepova E.A., Khalikov S.S., Polyakov N.E., Spectroscopic and molecular dynamics characterisation of glycyrrhizin membrane-modifying activity // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2016. Vol. 147. Pp. 459–466.

СУБКРИТИЧЕСКАЯ ВОДА КАК СРЕДА ДЛЯ СИНТЕЗА ФЕНАНТРЕНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ

С.Н. Борисенко, Е.В. Максименко, С.С. Хизриева, Н.И. Борисенко, В.И. Минкин

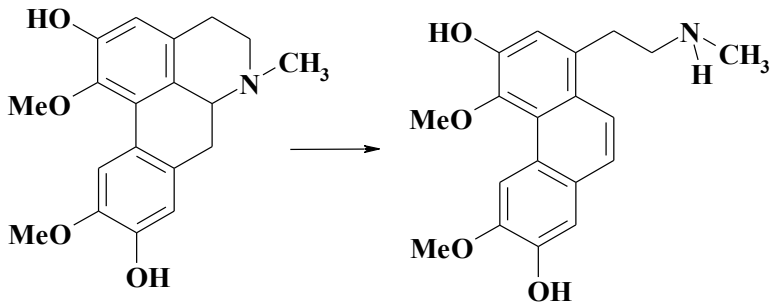
НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 (Россия), e-mail: boni@ipoc.rsu.ru

В последнее десятилетие лавинообразно растет число работ направленных на синтез новых фармацевтических субстанций исходя из растительных метаболитов, успешно применяемых в народной медицине. Одной из таких перспективных групп растительных метаболитов являются апорфиновые алкалоиды. Апорфиновые алкалоиды обладают широким спектром биологической и антиоксидантной активности [1, 2]. При этом, растительные и получаемые полусинтетическим путем фенантреновые производные (секоапорфины) демонстрируют, зачастую, более высокие показатели антиоксидантной активности и могут проявлять новые, отличные от исходных апорфиновых субстанций, терапевтические применения [3]. С другой стороны, полученные фенантреновые секоапорфины могут служить в качестве предшественников при синтезе тетрагидронафто-[2,1-f] изохинолиновых алкалоидов (так называемых литебаминов), обладающих широким спектром биологической активности и перспективных для лечения болезни Альцгеймера [4–7].

В целом, создание и изучение новых фармацевтических субстанций (как например, литебамин и его производные) стартуя с растительных фенантреновых апорфинов представляется актуальным как с теоретической, так и с практической точек зрения. Однако, работы в этом направлении ограничиваются немногочисленностью соответствующих фенантреновых алкалоидов, которые встречаются в мире растений значительно реже, чем апорфиновые алкалоиды. С другой стороны, переход к синтезу целевых фенантреновыхапорфинов ограничивается отсутствием недорогих, экологически чистых и быстрых методов синтеза фенантреновых алкалоидов из широко представленых в растительном мире апорфиновых алкалоидов. Синтетический путь получения фенантреновых алкалоидов требует использования продолжительного многоступенчатого тонкого химического синтеза [8, 9], что существенно ограничивает изучение их биологической активности для применения в качестве лекарственных средств. В этой связи весьма актуальным остается поиск новых полусинтетических методов [9] получения фенантреновых алкалоидов (секо-алкалоидов) из апорфиновых алкалоидов **I**.

Недавно было предложено [10] для конверсии широко распространенного изохинолинового алкалоида глаукина [11] в его фенантреновый изомер – секоглаукин использовать среду субкритической воды (вода, находящаяся в жидком состоянии в температурном диапазоне от 100–374 °С и давлении до 218 атм.) [12]. Использование среды субкритической воды в синтезе новых производных из вторичных растительных метаболитов позволяет избежать использования дорогостоящих, а зачастую и токсичных и/или пожароопасных органических растворителей, а также, исключить этапы очистки [13].

В настоящем сообщении представлены результаты использования среды субкритической воды для реализации быстрых *одношаговых* техник синтеза секо-алкалоидов на примере трансформации природного изохинолинового алкалоида болдина **1** ([(S)-2,9-дигидрокси-1,10-диметоксиапорфин] в его изомер – фенантреновый алкалоид секоболдин **2** (рис.). Растительный болдин **1**, выбранный в качестве модельного объекта, демонстрирует широкий спектр физиологически активных свойств: цитопротекторные, противоопухолевые, иммуномодуляторные, гепатопротекторные и противовоспалительные, антидиабетные [3] и антиацетилхолинэстеразную активность [14].



Болдин **1** Секо-болдин **2**

Синтез секо-болдина **2** из изохинолинового болдина **1 (**фирма Sigma) выполнялся по схеме, описанной ранее [15] с незначительными изменениями. В качестве закрытого реактора вместо стального автоклава использовались стеклянные ампулы. Стеклянные ампулы (0.4 × 17см), заполненные 6.1 мг болдина **1** и 1.3 мл воды (бидистиллят) запаивались и выдерживались в термостате в диапазоне температур от 110 °С до 170 °С в течение 30–

60 мин. По истечении заданного времени ампулу охлаждали. Полученный в ампуле продукт отделяли центрифугированием, растворяли в смеси ацетонитрил : метанол 1 : 1. Растворы фильтровали через фильтр 0.45 мкм и анализировали методами ВЭЖХ, ЯМР-, УФ/Вид-спектроскопии и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением.

В спектре ЯМР (*AVANCE-600 (Bruker), 600 MHz,* ДМСО) продукта реакции **2**, полученного в субкритической воде при 160 °С, регистрируются сигналы следующих групп протонов: 2,35 (3H, s, N-CH3), 2,78 (2H, m, CH2a), 3,07 (2H, m, CH2b), 3,81 (3H, s, OCH3-4), 3,95 (3H, s, OCH3-6), 7,07 (1H, s, H-2), 7,19 (1H, s, H-8), 7,41 (1H, d, *J*=9,0 Hz, H-9), 7,69 (1H, d, *J*=9,0 Hz, H-10), 9,06 (1H, s, H-5), полностью характеризующие полученный продукт как секоболдин **2**. Дублеты ароматических протонов с химическими сдвигами 7.41 (1H, d, *J*=9,0 Hz, H-9) и 7,69 (1H, d, *J*=9,0 Hz, H-10) соответствуют АВ системе спинов с J = 9,0 Гц (-CH=CH-), что полностью доказывает структуру **2** продукта. Из 46 мг болдина в СБВ при 160 °С за 30 мин было получено 40,3 мг сухого продукта светло-коричневого цвета. Таким образом, выход секо-болдина составил 88%.

Описанный синтез модельного фенантренового секоболдина **2**, основанный на использовании среды субкритической воды, является быстрой (на порядок быстрее) одношаговой «one pot» экологически чистой техникой, исключающей использование дорогостоящих, токсичных и огнеопасных органических растворителей для получения целого спектра фенантреновых алкалоидов и их производных стартуя из широко представленных в растительном мире алкалоидов апорфинового ряда. Полученные результаты открывают перспективу разработки технологий для создания набора новых фармацевтических субстанций посредством недорогого и экологически чистого синтеза фенантреновых алкалоидов и их производных в среде субкритической воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.) и гранта РФФИ № 19-33-90211-Аспиранты.

Список литературы

1. Shamma M., Moniot J.I. Isoquinoline alkaloids research 1972–1977. New-York, 1978. 425 p.
2. Gabbasov T.M., Tsyrlina E.M., Yunusov M.S., Teslenko V.V., Salokhin A.V., Sabutskii Y.E., Gorovoi P.G. Alkaloids from Aconitum neosachalinense // Chemistry of natural compounds. 2014. Vol. 50. N6. Pp. 1156–1157.
3. O'Brien P., Carrasco-Pozo C., Speisky H. Boldine and its antioxidant or health-promoting properties // Chemico-biological interactions. 2006. Vol. 159. N1. Pp. 1–17.
4. Vitorović-Todorović M.D., Juranić I.O., Mandić L.M., Drakulić B.J. 4-Aryl-4-oxo-N-phenyl-2-aminylbutyramides as acetyl- and butyrylcholinesterase inhibitors. Preparation, anticholinesterase activity, docking study, and 3D structure-activity relationship based on molecular interaction fields // Bioorganic & medicinal chemistry. 2010. Vol. 18. N3. Pp. 1181–1193.
5. Teng C.M., Hsueh C.M., Chang Y.L., Ko F.N., Lee S.S., Liu K.C.S. Antiplatelet effects of some aporphine and phenanthrene alkaloids in rabbits and man // Journal of pharmacy and pharmacology. 1997. Vol. 49. N7. Pp. 706–711.
6. Huang C.H., Huang W.J., Wang S.J., Wu P.H., Wu W.B. Litebamine, a phenanthrene alkaloid from the wood of Litsea cubeba, inhibits rat smooth muscle cell adhesion and migration on collagen // European journal of pharmacology. 2008. Vol. 596. N1-3. Pp. 25–31.
7. Chiou C.M., Kang J.J., Lee S.S. Litebamine N-homologues: preparation and anti-acetylcholinesterase activity // Journal of natural products. 1998. Vol. 61. N1. Pp. 46–50.
8. Estévez J.C., Villaverde M.C., Estévez R.J., Seuas J.A., Castedo L. New total synthesis of phenanthrene alkaloids // Canadian Journal of Chemistry. 1990. Vol. 68. N6. Pp. 964–968.
9. Lee S.S., Venkatesham U., Rao C.P., Lam S.H., Lin J.H. Preparation of secolycorines against acetylcholinesterase // Bioorganic & medicinal chemistry. 2007. Vol. 15. N2. Pp. 1034–1043.
10. Vetrova E.V., Kurbatov S.V., Borisenko S.N., Lekar A.V., Khizrieva S.S., Borisenko N.I., Minkin V.I. Synthesis of Phenanthrene Alkaloids from Herbal Aporphine Alkaloids in Subcritical Water Using Synthesis of Seco-Glaucine as an Example // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2017. Vol. 11. N8. Pp. 1255–1259.
11. Qin X.D., Yang S., Zhao Y., Gao Y., Ren F.C., Zhang D.Y.,Wang F. A new Aporphine alkaloid from Aconitum carmichaelii // Chemistry of Natural Compounds. 2017. Vol. 53. N3. Pp. 501–503.
12. Galkin A.A., Lunin V.V. Subcritical and supercritical water: a universal medium for chemical reactions // Russian Chemical Reviews. 2005. Vol. 74. N1. P. 21.
13. Lekar A.V., Borisenko S.N., Vetrova E.V., Maksimenko E.V., Khizrieva S.S., Borisenko N.I., Minkin V.I. New fast "One-pot" Technique for the Production of Glycyrrhetinic Acid from the Roots of licorice (Glycyrrhiza glabra) // Natural Product Communications. 2018. Vol. 13. N7. Pp. 823–826.
14. Mollataghi A., Coudiere E., Hadi A.H.A., Mukhtar M.R., Awang K., Litaudon M., AtaA. Anti-acetylcholinesterase, anti-α-glucosidase, anti-leishmanial and anti-fungal activities of chemical constituents of Beilschmiedia species // Fitoterapia. 2012. Vol. 83. N2. Pp. 298–302.
15. Лекарь А.В., Максименко Е.В., Борисенко С.Н., Хизриева С.С., Борисенко Н.И., Минкин В.И. «One-pot» метод трансформации апорфинового растительного алкалоида болдина в фенантреновый секо-болдин // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2019. Т. 14. №4. С. 34–41.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ ТРАВЫ *IRIS HIBRIDA* HORT, *IRIS SIBIRICA* L., *IRIS INSATA* THUNB

Е.А. Антипова[1], Е.А. Лейтес[2]

[1] Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул, 656038 (Россия), e-mail: vtby@mail.ru

[2] Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)

Растения рода *Iris* являются ценным источником биологически активных соединений. Как известно, ирисы содержат в своем составе органические кислоты, крахмал, дубильные вещества, флавоноиды, аминокислоты, ирисовое масло и особое вещество ирон (монотерпеновый кетон с запахом фиалки). Несмотря на все многообразие и распространенность, в медицине используется очень мало видов ирисов. Например, в медицинской практике применяется трава и сухой экстракт ириса молочно-белого как источник алпизарина, обладающего противовирусной активностью по отношению к вирусу герпеса.

Известно, что растения, принадлежащие к одному семейству, часто имеют близкий химический состав, а соответственно и фармакологическое действие. Поэтому всестороннее изучение близких видов растений позволяет расширить диапазон лекарственного растительного сырья. В связи с этим изучение химического состава и возможность применения ирисов является актуальной задачей.

Цель настоящей работы: изучить биологически активные соединения травы ириса бородатого (*Iris hibrida* Hort) , ириса сибирского (*Iris sibirica* L.) и ириса мечевидного (Iris insata Thunb.) как близкородственных видов ириса молочно-белого.

Для определения основных групп действующих веществ ириса бородатого, ириса сибирского и ириса мечевидного проводили качественные реакции по общепринятым методикам.

По результатам проведенных реакций определены биологически активные вещества: флавоноиды, конденсированные дубильные вещества, аминокислоты, кумарины, сапонины.

Известно, что в растениях содержится до 30% свободных и связанных аминокислот, влияющих на эффективность действия растительного сырья на организм [1, 2]. Растения, в отличие от животных, способны синтезировать все аминокислоты, необходимые для молекул белка, поэтому изучение качественного и количественного содержания аминокислот в растении имеет большое практическое значение и определенный научный интерес.

Наличие аминокислот определяли по реакции Руэманна – нингидриновая реакция. Далее проводили определение аминокислотного состава методом тонкослойной хроматографии.

В качестве экстрагента для получения суммарного извлечения применяли воду очищенную и 95% этиловый спирт.

Для хроматографирования применяли системы растворителей, которые наиболее часто применяются для изучения аминокислот: 25% аммиак – 95% этиловый спирт (4,5 : 5); *н*-пропанол – вода (7 : 3); *н*-бутанол – уксусная кислота ледяная – вода (4 : 1 : 5); *н*-бутанол – диэтиловый эфир – уксусная кислота ледяная – вода (9 : 6 : 3 : 1); *н*-пропанол – аммиак (7 : 3) и др. В качестве стандартных образцов готовили 1% растворы аминокислот, которые применяются для изучения лекарственных средств и научных исследований: L-глутамин, DL-β-фенил-α-аланин, DL-лейцин, DL-валин, β-аланин, DL-метионин, аргинин солянокислый, аминоуксусная кислота, L-цистеин, DL-серин, DL-триптофан, L-глутаминовая кислота, DL-лизин солянокислый, DL-орнитин солянокислый , DL-α-аланин, DL-аспарагиновая кислота.

Стандартные образцы аминокислот делили на 4 группы по 4 аминокислоты. На хроматограммах аминокислоты обнаруживали обработкой 0,25% раствором нингидрина в ацетоне, с последующим нагреванием в сушильном шкафу при температуре 130 °С в течение 2–3 мин.

По результатам проведенного исследования установлено, что в водном извлечении травы ириса бородатого в системе *н*-бутанол – диэтиловый эфир – уксусная кислота ледяная – вода (9 : 6 : 3 : 1) согласно значения Rf и окраске пятен с аналогичными показателями стандартных образцов аминокислот обнаружены – DL-триптофан и DL-метионин. В водном извлечении травы ириса бородатого в системе 25% аммиак – 95% этиловый спирт (4,5 : 16), согласно значению Rf и окраске пятен в сравнении с аналогичными показателями стандартных образцов аминокислот, обнаружен DL-β-аланин, в водном извлечении ириса сибирского β-аланин и кислота аминоуксусная, а в водном извлечении ириса мечевидного β-аланин и DL-метионин.

В водном извлечении травы ириса сибирского в системе бутанол – уксусная кислота – вода (4 : 1 : 5). согласно значению Rf и окраске пятен в сравнении с аналогичными показателями стандартных образцов аминокислот, обнаружен DL-β-фенил-α-аланин, в водном извлечении ириса мечевидного L-глутамин.

Количественное определение суммы свободных аминокислот травы ириса бородатого проводили методом спектрофотометрии [3]. Готовили раствор рабочего стандартного образца глютаминовой кислоты (1% водный

раствор) и исследуемые растворы водных извлечений ириса бородатого, ириса сибирского и ириса мечевидного. Абсорбцию полученных растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 568 нм в кювете с толщиной слоя жидкости 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Согласно проведенным исследованиям, в траве ириса бородатого количественное содержание свободных аминокислот составляет (0,34+0,01)%, в траве ириса сибирского (0,28+0,02)% и в траве ириса мечевидного (0,32+0,01)%.

Таким образом, в водных извлечениях травы *Iris hibrida Hort, Iris sibirica L., Iris insata Thunb* методом тонкослойной хроматографии установлено наличие свободных аминокислот и определено количественное содержание свободных аминокислот методом спектрофотометрии.

Список литературы

1. Анчеева Е.Ю. Сравнительный анализ состава свободных аминокислот некоторых видов рода *Stellaria* L. // Современные проблемы образования и науки. 2013. №2. С. 54–58.
2. Круглова М.Ю., Круглов Д.С., Ханина М.А., Фурса Н.С. Полисахаридный и аминокислотный состав наиболее распространенных видов лабазника // Медицина и образование в Сибири. 2011. №5. С. 64–73.
3. Симонян А.В., Саламатов А.А., Покровская Ю.С., Аванесян А.А. Использование нингидриновой реакции для количественного определения аминокислот в различных объектах: методические рекомендации. Волгоград, 2007. 106 с.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ В СТЕВИИ ЛИСТЬЯХ

Е.Е. Курдюков, А.В. Митишев, О.А. Водопьянова, О.П. Родина, Ю.Б. Шелудякова, Ю.Р. Маскалёва

Пензенский государственный университет, ул. Красная, 40, Пенза, 440026 (Россия), e-mail: e.e.kurdyukov@mail.ru

Стевия Ребо [*Stevia rebaudiana* Bertoni сем. Астровые – *Asteraceae*] является источником получения биологически активных соединений, применяемых в составе комплексной терапии для профилактики и лечения заболеваний эндокринной системы, также используется при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой системы, центральной нервной системы, ротовой полости, патологий суставов [1–4]. В настоящее время стевия является малоизученным растением, недостаточно изучен химический состав разновидностей стевии. В стевии листьях обнаружены дитерпеновые гликозиды: стевиозид, ребаудиозиды A, B, C, Д и E, дулиобиозид, стеревины E, F, G, H, стевиолбиозид. Кроме комплекса дитерпеновых гликозидов в стевии листьях обнаружены биологически активные соединения других классов химических соединений (флавоноиды, сапонины, органические кислоты, каротиноиды) [5–8].

Цель исследования: обнаружение и сравнение количественного содержания тритерпеновых сапонинов.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования использовали высушенные стевии листья. Исследовались 4 образца сырья стевии различного происхождения: №1 (Пензенская область), №2 (Республика Крым), №3 (Тверская область), №4 (Краснодарский край).

Для подтверждения присутствия тритерпеновых сапонинов в изучаемом сырье использовали химические реакции.

Количественное определение суммарного содержания тритерпеновых сапонинов проводили спектрофотометрическим методом с использованием галохромной реакции с концентрированной серной кислотой [9–14]. Значения оптической плотности раствора сапонинов регистрировались при длине волны в области 220–450 нм. В качестве раствора сравнения использовался раствор стандартного образца (СО) олеаноловой кислоты в аналогичных условиях эксперимента. Анализ проводился в трех повторностях, в каждой по два измерения.

Результаты исследования. Качественные реакции дали положительные результаты на наличие тритерпеноидных сапонинов в сырье стевии различного происхождения (табл. 1).

Спектрофотометрическое определение тритерпеновых сапонинов базируется на реакции с серной кислотой. В результате взаимодействия с серной кислотой тритерпеноиды протонируются по двойной связи с образованием карбокатиона, а при наличии карбоксильной группы при С-28 имеет место последующая лактонизация [13]. При этом наблюдается максимум поглощения при 310 нм характерный для олеаноловой кислоты. Количественное содержание суммы тритерпеновых сапонинов в стевии листьях составляет от 2,51% (источник происхождения сырья – Россия, Пенза) до 4,64% (источник происхождения сырья – Россия, Краснодар) в пересчёте на олеаноловую кислоту и абсолютно сухое сырье (табл. 2).

Таблица 1. Результаты качественных реакций на сапонины

Группа БАВ	Реакция	Аналитический эффект
Сапонины	Пенообразования	Образование обильной и стойкой пены
	Осаждения солями бария	Образование осадка
	Проба Лафона	При нагревании появляется зеленое окрашивание
	Концентрированной серной кислотой	Появление красного окрашивания

Таблица 2. Содержание суммы тритерпеновых сапонинов в стевии листьях, в пересчете на олеаноловую кислоту, %

Источник происхождения сырья	Количество тритерпеновых сапонинов, %
Краснодарский край	4,64±0,05
Пензенская область	2,51±0,03
Республика Крым	3,35±0,04
Тверская область	3,45±0,03

Заключение. Во всех образцах обнаружены тритерпеновые сапонины. Выявлено, что содержание сапонинов в различных образцах стевии варьирует в интервале от 2,51 до 4,64%. Сырье стевии требует дальнейшего исследования факторов, влияющих на содержание сапонинов, таких как фенофаза растения, внешние природные условия, сохраняемость вещества при длительном хранении. Полученные результаты позволяют поставить стевии листья по содержанию сапонинов в один ряд с известными лекарственными растениями – источниками сапонинов.

Список литературы

1. Горбатенко Л.Е., Дзюба О.О. Стевия – ценное пищевое и лекарственное растение // Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования: материалы V Междунар. симпозиума. М., 2003. Т. 3. С. 317–319.
2. Жужжалова Т.П., Верзилина Н.Д. Особенности интродукции стевии в условиях ЦЧР // Проблемы рационального использования растительных ресурсов. Владикавказ, 2006. С. 285–286.
3. Семенова Е.Ф., Курдюков Е.Е., Шпичка А.И. Антимикробная активность извлечений из сырья стевии // Сб. ст. VI Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы медицинской науки и образования» АПМНО-2017. Пенза: Изд-во ПГУ, 2017. С. 144–146.
4. Курдюков Е.Е., Семенова Е.Ф. Макро- и микроморфологические особенности листьев стевии Ребо *Stevia rebaudiana* Bertoni при интродукции в Среднем Поволжье // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Сер. Медицина. Фармация. 2017. №26. С. 137–144.
5. Курдюков Е.Е. Количественное определение суммы дитерпеновых глюкозидов в сырье стевии // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Медицинские науки. 2018. №3(47). С. 43–49.
6. Курдюков Е.Е., Кузнецова А.В., Семенова Е.Ф., Моисеева И.Я. К вопросу стандартизации по содержанию флавоноидов листьев стевии как нового вида лекарственного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 217–224. DOI: 10.14258/jcprm.2019014067.
7. Пономарева Т.А., Горбунова А.А., Ульянычева К.А., Курдюков Е.Е., Таборова А.И. Изучение химического состава стевии листьев // Вестник Пензенского государственного университета. 2019. №4(28). С. 65–68.
8. Жужжалова Т.П., Подпоринова Г.К., Зимин М.В. Изменение химического состава стевии при возделывании в ЦЧР // Интродукция нетрадиционных и редких растений: матер. VI Междунар. науч.-практ. конф. Белгород, 2006. С. 41–43.
9. Голяк Ю.А., Хишова О.М., Дубашинская Н.В., Кухарева Л.В. Количественное определение суммы тритерпеновых сапонинов в корневищах с корнями синюхи // Хим.-фарм. журнал. 2008. №8. С. 16–19.
10. Беляков К.В. Методологические подходы к определению биологически активных веществ в лекарственном растительном сырье спектрофотометрическим методом. М., 2004. 325 с.
11. Самылина И.А., Куркин В.А., Яковлев Г.П. Научные основы разработки и стандартизации лекарственных растительных средств // Ведомости Научного центра экспертизы средств медицинского применения. 2016. Т. 1. С. 41–44.
12. Сливкин А.И., Селеменов В.Ф., Суховерхова Е.А. Физико-химические и биологические методы оценки качества лекарственных средств. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1999. 368 с.
13. Писарев Д.И., Мартынова Н.А., Нетребенко Н.Н. и др. Сапонины и их определение в корневищах Аралии маньчжурской в условиях Белгородской области // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 197–198.
14. Наумов А.В., Попов Д.М. Определение тритерпеновых сапонинов в траве звездчатки средней хромато-спектрометрическим методом // Сеченовский вестник. 2014. Т. 15. №1. С. 134.

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ СОЛОМЫ И ШЕЛУХИ РИСА КАК СОРБЕНТЫ МИКРООРГАНИЗМОВ

У.В. Харченко, О.Д. Арефьева, А.Е. Панасенко, Л.А. Земнухова

Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 (Россия), e-mail: ulyana-kchar@mail.ru

Кремнийсодержащие аморфные вещества – диоксид кремния (кремнезем) и алюмосиликаты – имеют широкий спектр применения благодаря таким свойствам как химическая инертность, термическая стабильность, пористость. Традиционным сырьем для их получения являются минеральные месторождения кварца, диатомита, различных по составу силикатов, однако методы выделения чистых соединений достаточно дороги и энергоемки. В качестве альтернативного вида сырья многими исследователями предлагаются использовать возобновляемые и многотоннажные растительные отходы, содержащие в своем составе большое количество кремния, к которым относятся шелуха (РШ) и солома (РС) риса (*Oryza sativa*) [1]. Основным достоинством этого сырья являются невысокая стоимость, практически постоянный химический состав для одного вида растения, при этом методы переработки просты и не требуют больших финансовых затрат.

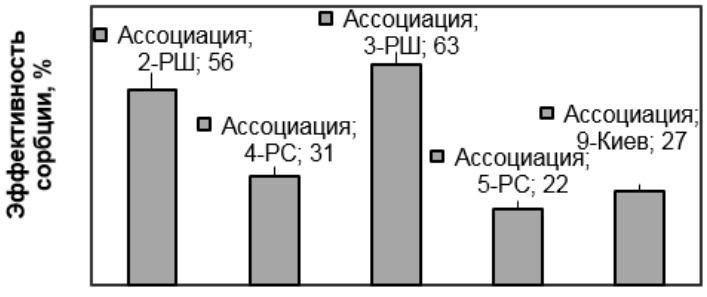
Благодаря высокому содержанию диоксида кремния в рисовой шелухе и соломе, продукты их переработки являются эффективными адсорбентами многих типов поллютантов (тяжелых металлов, фенолов, пестицидов и других органических соединений) из водных растворов. К настоящему времени в литературе опубликованы более полные сведения о характеристике поверхности таких сорбентов, описывающие кислотно-основное состояние, позволяющее прогнозировать их сорбционную способность [2]. Однако данных о взаимодействии микроорганизмов с биогенными формами аморфного диоксида кремния и алюмосиликатов, источником которых могут быть отходы производства риса, не обнаружено [3].

Ранее нами в [4] была установлена избирательная способность ряда кремнийсодержащих образцов связывать разные по природе бактерии на примере *E.coli, S.aureus, C.albicans, P.aeruginosa, B.subtilis.* Целью настоящей работы является изучение сорбции бактерий *E.coli* и *B.subtilis* образцами аморфного диоксида кремния и алюмосиликатов, полученными из шелухи и соломы риса, в сравнении с коммерческим сорбентом «Белый уголь».

В работе исследованы образцы аморфного диоксида кремния и алюмосиликатов натрия и калия, синтез, состав и физико-химические свойства которых был описан нами ранее [1, 2, 5]. Образцы 1–5 представляют собой диоксид кремния (SiO_2), полученные из РШ и РС термическим обжигом при 650 °С (1-РШ) – *схема 1*, предварительной обработкой РШ соляной кислотой с последующим обжигом при той же температуре (2-РШ, 4-РС) – *схема 2*, осаждением кислотой из щелочного гидролизата РШ (3-РШ, 5-РС) – *схема 3* [1, 2]. Образцы алюмосиликата калия состава $KAlSi_xO_y.nH_2O$ получены по методике [5] из шелухи риса (6-К-РШ), с катионом натрия состава $Na_4Al_8Si_{11}O_{36}\cdot nH_2O$ – из соломы риса (7-Na-РС); гибридный алюмосиликат состава $(Na,K)_4Mg_{11}Al_2Si_7O_{29}/Fe_3O_4$ (8-Г) получен на основе вермикулита Кокшаровского месторождения и щелочного гидролизата РС. Содержание кремния в этих образцах в пересчете на SiO_2 варьирует в диапазоне ~ 32–99%. Сорбент «Белый уголь» использован от двух производителей: ООО «ОмниФарма Киев» (9-Киев) и ООО «Внешторг Фарма» (10-Москва); он содержит примерно равные доли диоксида кремния (~33%) и микрокристаллической целлюлозы, а также другие наполнители.

Сорбционные свойства образцов изучены по отношению к двум видам бактерий: грамотрицательные бактерии *Escherichia coli* ATCC 15034 и грамположительные спорообразующие *Bacillus subtilis* ВКМ В501. Связывание микроорганизмов с сорбентом регистрировали турбидиметрическим методом по изменению концентрации клеток в растворе NaCl (0,9%, pH 7) с использованием спектрофотометра. Ниже представлены результаты сорбции этих бактерий двумя группами материалов: на основе диоксида кремния и алюмосиликатов.

На рисунке показано влияние вида сырья (солома и шелуха риса), использованного для получения аморфного диоксида кремния на сорбционную активность по отношению к ассоциации пресноводных гетеротрофных микроорганизмов (по данным, опубликованным в [4]).



Сорбционная эффективность образцов диоксида кремния, полученных из разного сырья по разным схемам, по отношению к ассоциации пресноводных микроорганизмов

Образец, полученный из рисовой шелухи по *схеме 2* (2-РШ) более эффективно сорбирует бактерии (56%), чем аналогичный образец из соломы (4-РС). Такая же тенденция сохраняется и при получении осажденного кремнезема по *схеме 3:* 3-РШ > 5-РС. Эффективность сорбции бактерий образцами из РШ (2-РШ и 3-РШ) заметно превосходят коммерческий сорбент 9-Киев.

Следующим этапом в проведении исследований было установление влияния схемы получения сорбента на эффективность сорбции бактерий в рамках одного вида сырья.

Согласно данным, представленным в таблице, все три образца аморфного кремнезема, полученные из рисовой шелухи по разным схемам, показали сорбционную способность по отношению к бактериям кишечной группы *E. coli* в диапазоне от 66% (по *схеме 3*) до 76% (по *схеме 2*). По отношению к грамположительным палочкам *B. subtilis* наиболее эффективным оказался образец «Белый уголь» (пр-во г.Киев) – 51 %. Эффективность сорбции биогенных кремнеземов отношению к *B.subtilis* составила 34 (*схемы 1, 3*) – 40 (*схема 2*) %.

Сравнительный анализ сорбционной эффективности коммерческих продуктов «Белый уголь» показал, что у образца *10-Москва* эффективность сорбции по отношению к кишечной палочке *E. coli* выше, чем у образца производства Киева *(9-Киев)*, при этом по отношению к *B.subtilis* сорбционная способность обоих образцов примерно одинакова (около 50%). Видимо, это связано с характеристикой используемого разными производителями кремнезема и наполнителями.

Из исследованных образцов алюмосиликатов растительного происхождения наиболее эффективным оказался образец 7-Na-РС. Эффективность сорбции данного образца максимальна среди всех исследованных образцов и составляет более 80% для кишечной палочки и около 60% в отношении бацилл.

Эффективность сорбции *E. coli* и *B. subtilis* кремнийсодержащими образцами (среднее значение ± стандартное отклонение)

Образец	Схема получения	Эффективность сорбции, %	
		E. coli	*B. subtilis*
1-РШ	*схема 1*	72,2±6,9	34,1±3,2
2-РШ	*схема 2*	76,7±7,1	40,5±3,8
3-РШ	*схема 3*	66,2±6,1	34,5±2,9
6-К-РШ		18,2±1,5	33,0±2,9
7-Na-РС		82,3±7,9	59,5±5,2
8-Г		76,5±6,9	54,9±4,8
9-Киев		43,0±4,1	51,0±4,7
10-Москва		70,5±6,7	45,8±4,2

Проведено сравнение сорбционной активности исследованных образцов с кислотно-основными свойствами поверхности, определенными методами pH-метрии и Гаммета. Показано отсутствие влияния значений pH водных суспензий образцов на сорбцию исследованных бактерий и зависимость эффективности сорбции от наличия на поверхности образцов сильнокислотных для грамотрицательных бактерий *E.coli* и сильноосновных центров Бренстеда для грамположительных бактерий *B.subtilis.*

Список литературы

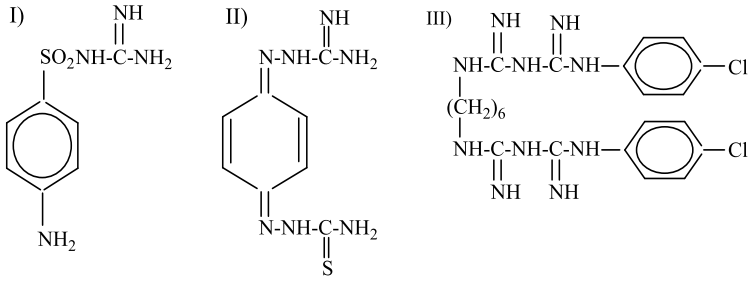
1. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А., Федорищева Г.А., Шапкин Н.П., Артемьянов А.П., Майоров В.Ю. Состав и строение образцов аморфного кремнезема, полученных из шелухи и соломы риса // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. №1. С. 82–89. DOI: 10.7868/S0002337X14010205.
2. Патент № 2019620391 (РФ). Кремнезем растительного происхождения: получение, состав, структура и свойства / Л.А. Земнухова, О. Д. Арефьева, А. В. Ковехова, А. Е. Панасенко, П.Д. Пироговская. – 13.03.2019.
3. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / под ред. А.А. Чуйко. Киев, 2003. 415 с.
4. Zemnukhova L., Kharchenko U., Beleneva I. Biomass derived silica containing products for removal of microorganisms from water // International Journal of Environmental Science and Technology. 2014. N12. Pp. 1495–1502. DOI: 10.1007/s13762-014-0529-8.
5. Панасенко А.Е., Борисова П.Д., Арефьева О.Д., Земнухова Л.А. Алюмосиликаты из соломы риса: получение и сорбционные свойства // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 291–298. DOI: 10.14258/jcprm.2019034278.

ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕКТИНА С ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ГУАНИДИНОВЫМИ ГРУППАМИ

О.Р. Ахмедов, Ш.А. Шомуротов, А.С. Тураев

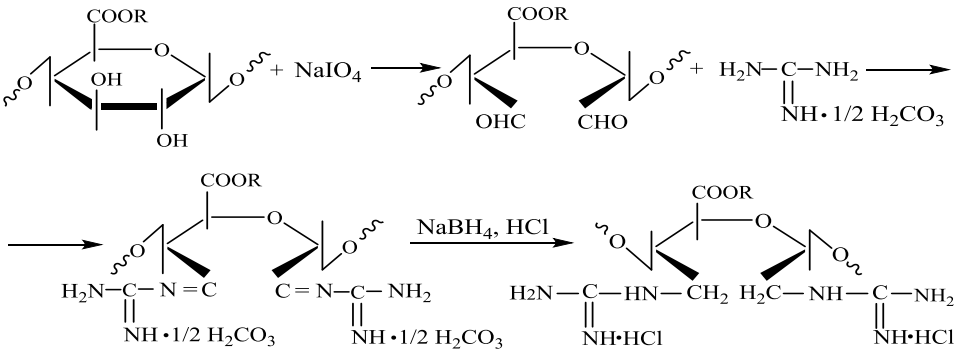
Институт Биоорганической химии АН РУз, ул. М. Улугбека, 83, Ташкент, 100125 (Узбекистан), e-mail: ibchem@uzsci.net

В последние годы достижения химии медико-биологических полимеров достаточно четко, показывают возможность конструирования антимикробных макромолекул с заданными фармакологическими свойствами. Методы получения антимикробных полимеров разнообразны и преимущественно состоят из химического связывания низкомолекулярных лекарственных препаратов с различными полимер-носителями, введения в макромолекулы бактерицидных металлов, полимеризации и сополимеризации различных мономеров. Кроме перечисленных подходов к синтезу, перспективными являются макромолекулярные производные, конструируемые посредством введения в звенья полисахаридов специальных групп отвечающих за физиологическую активность. Особенность заключается в том, что вариабельность макромолекул полисахаридов позволяет в широком интервале регулировать молекулярные параметры, состав, расположение и количество физиологически активных фрагментов в макроцепи, тем самым создавать полимерные производные обладающие необходимыми физиологическими и физико-химическими свойствами. Исходя из этого подхода, нашей целью было синтезировать антимикробные полимеры, путем введения в макромолекулы пектина гуанидиновые группы. Выбор составляющих элементов, создающих макромолекулярную систему, можно объяснить тем, что пектин доступен, биосовместим, нетоксичен, легко подвергается различным химическим превращениям и физическим модификациям, а также гуанидин выполняет роль активного начала таких известных антимикробных препаратов, как сульгин (I), фарингосепт (II) и хлоргексидин (III) структурные формулы которых приведены ниже.



Для иммобилизации гуанидиновых групп в макромолекулы пектина предварительно требовалось активация полисахарида с помощью периодата натрия (использовались растворы окислителя с различной концентрацией). Содержание альдегидных групп в модифицированных образцах пектина вычисляли оксимным методом. Далее была проведена реакция нуклеофильного замещения альдегидных групп окисленного пектина гидрокарбонатом гуанидина и химическое восстановление образовавшихся азометиновых связей (наличие азометиновых связей доказано исследованиями кинетики гидролиза и присутствием в ИК-спектрах промежуточных продуктов реакции полосы валентных колебаний в области 1640–1670 см$^{-1}$).

Общая схема синтеза гуанидинсодержащих производных пектина:



R = H; -CH_3

Варьируя степенью окисления пектина, молярным соотношением гуанидина, продолжительностью реакции, pH среды, количеством и типом кислоты, требуемой для нейтрализации азотсодержащих фрагментов, синтезированы макромолекулярные производные, различающиеся молекулярной массой, степенью замещения, составом, значением pKα, долей протонирования аминогрупп и природой противоиона.

При изучении растворов гуанидина и его полимерных производных методом УФ-спектроскопии, при λ_{max}=195 нм наблюдалась интенсивная полоса поглощения, что предоставляло возможность прямого детектирования анализируемых веществ и количественного определения гуанидина в синтезированных продуктах. Полоса поглощения при λ_{max}=195 нм, обусловлена переходом $n \rightarrow \pi^*$ -C=N- групп, присутствующих в структуре гуанидина и его полимерных производных, синтезированных на основе окисленного пектина.

Для вычисления количества гуанидина в составе продуктов реакции был применен метод *ацидиметрического титрования*. Полученные кривые зависимости pH раствора от объема титранта (HCl) графически были обработаны и найден объем израсходованной кислоты, приходящегося на точку эквивалентности (pH 5,4).

Электронной микроскопией установлено, что гуанидинсодержащие производные пектина имеют морфологию, полностью отличающуюся от активированного пектина. После введения гуанидиновых групп в макромолекулы окисленного полисахарида образуются бесформенные частицы порошкообразного вида размер которых составляет 10–200 мкм.

Методами УФ-спектроскопии, гель-хроматографии, элементным анализом, ацидиметрическим и обратным титрованием установлено: степень замещения образцов составляет 23–90 мол.%, содержание гуанидина 8,2–25%, молекулярная масса 30000–9500 Да и значение pKα 8,2–9,7. Полученные продукты вне зависимости от структурных, молекулярных и составных характеристик хорошо растворяются в воде и образуют прозрачные растворы с различным значением pH (в зависимости от степени нейтрализации гуанидина).

Выбранная для иммобилизации молекула гуанидина является катионным фрагментом, создающим в макромолекулах активные центры в виде положительных зарядов. При общем условии наличия гуанидиновых фрагментов в макромолекулярной цепи пектина синтезированные производные в зависимости от молекулярных параметров, состава, степени протонирования, количества азотсодержащих группировок, значения pKα и природы противоиона могут проявлять различный спектр и уровень антимикробной активности. Для обоснования, сказанного приведем результаты исследования антимикробной активности гуанидинсодержащих производных пектина имеющих различные физико-химические характеристики (микробиологические исследования проведены методом диффузии в агар, концентрация образцов составляла 100 мкг/мл).

Для установления взаимосвязи между структурой и биологической активностью гуанидинсодержащих производных пектина были исследованы образцы с различными степенями замещения и значениями pKα. При проведении исследований установлено, что с увеличением количества гуанидиновых групп вдоль макромолекулярной цепи пектина начинает возрастать антимикробная активность в отношении бактерий и грибков. Так, наиболее эффективные антимикробные свойства проявляли образцы со степенью замещения 90 мол.% и значением pKα 9,7. Образцы, имеющие, более низкую степень замещения и значение pKα отличались менее эффективными показателями антимикробной активности. Зависимость антимикробных свойств, исследованных образцов от содержания физиологически активных фрагментов в макромолекулярной цепи свидетельствует о непременном участии катионных гуанидиновых групп в электростатическом взаимодействии с отрицательными участками мембраны микроорганизмов происходящей по принципу «полимер-поверхность».

Вследствие своих сильноосновных свойств гуанидиновые группы, находящиеся в звеньях пектина способны протонироваться при нейтрализации раствором соляной кислоты, образуя устойчивые полимерные соли при различных значениях pH. Установлено, что образцы, имеющие одинаковую степень замещения и содержание гуанидина, но отличающиеся долей протонированных аминогрупп проявляют различный спектр и уровень антимикробной активности. При увеличении pH водного раствора гуанидин пектина (со степенью замещения 90 мол.% и значением pKα 9,7) от 6 до 8–8,5 эффективность антимикробного действия образца резко возрастала. Следовательно, данное явление необходимо учитывать при получении полимерных солей гуанидин пектина.

При оценки биологической активности было также обнаружено, что природа противоиона существенно влияет на антимикробные свойства гуанидинсодержащих производных пектина. Полимерные соли производных пектина, полученные нейтрализацией основной группы другими неорганическими кислотами (HNO_3, HF, HI) сохраняли спектр и уровень антимикробной активности. Замена противоионов NO_3^-, F^-, I^- на анионы органических кислот (уксусной и глюконовой кислоты) приводила к уменьшению показателей антимикробного действия гуанидин пектина. Главным образом, влияние природы противоиона на активность синтезированных производных обусловлено его донорно-акцепторными свойствами приводящих к перераспределению электронной плотности в молекулах гуанидина расположенных в звеньях полисахарида.

Исследования фармако-токсикологических свойств синтезированных производных пектина показали, что образцы с различными структурными и молекулярными параметрами низко токсичны, не подвергаются в

организме кумуляции, растворы при нанесении на кожу и конъюнктиву глаз животных не вызывают местно-раздражающее действие.

Основываясь на вышеизложенное можно сделать заключение, что антимикробные свойства гуанидинсодержащих производных пектина различны и зависят от их физико-химических характеристик, которые можно регулировать, подбирая условия реакции. Исследования влияния важнейших структурных и молекулярных показателей, влияющих на проявление специфических физиологических свойств, несомненно, открывает перспективы для создания новых высокоэффективных макромолекулярных производных.

ЭФИРНЫЕ МАСЛА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

Д.С. Миксон, В.И. Рощин, К.Ю. Ларина

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: ms.mikson@mail.ru

Лиственница сибирская (*Larix sibirica* Ledeb) является одной из лесообразующих пород в России, а также одной из популярнейших пород, применяемых в качестве озеленения для ландшафтного дизайна. Древесная зелень лиственницы сибирской в промышленном масштабе не используется, в отличии от стволовой части, и считается отходом лесозаготовительной промышленности.

Имеются данные по изучению терпеноидов древесины [1], коры [2] и хвои [3, 4] лиственницы сибирской. Анализ уже проведенных исследований показывает, что сырье лиственницы сибирской богато биологически активными веществами, которые представляют значительный интерес для медицинской, косметической и парфюмерной промышленности. Цель настоящего исследования – исследование состава эфирного масла древесной зелени лиственницы сибирской искусственного насаждения.

Объект исследования – древесная зелень лиственницы сибирской (*Larix sibirica*). Пробы сырья лиственницы сибирской были отобраны ручной обрезкой с трех деревьев в сентябре 2019 г., место сбора – Пункахарью (Финляндия). Возраст саженцев – 15 лет. Ботанический вид и принадлежность образцов к роду Larix подтвержден кафедрой Ботаники и дендрологии СПбГЛТУ и Институтом природных ресурсов «Luke» (Финляндия).

Древесную зелень измельчали в мельнице «Вилитек» до размера фракции 1–2 мм. Для получения эфирного масла использовали методы гидродистилляции. Анализ полученной фракции эфирного масла проводили с помощью метода хроматомасс-спектрометрии. «Agilent Technologies 6850A» с квадрупольным масс-спектром 5973N. Колонка HP-5MS, длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Разделение потока 1 : 100. Температурный режим анализа – программирование температуры от 60 до 280 °С со скоростью 5 °С/мин. Идентификацию соединений проводили сравнением полученных масс-спектром с масс-спектрами известных соединений банков данных NIST-0,5 и Willey.275L., а также литературными данными [5]. Компонентный состав соединений эфирного масла из древесной зелени лиственницы сибирской представлен в таблице.

Состав эфирного масла древесной зелени лиственницы сибирской

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
1	*2*	*3*	*4*
α-пинен	13,09	α-иланген	0,15
камфен	0,88	β-элемен	0,18
вербенен	0,44	*цис*-селина-4(15),6-диен	0,22
бензальдегид	следы	лонгифолен	0,90
сабинен	0,60	изокариофиллен	2,63
β-пинен	6,15	$C_{15}H_{24}$	0,36
β-мирцен	0,83	β-копаен	следы
3-карен	11,30	гумулен	1,79
α-терпинен	0,46	$C_{15}H_{24}$	0,16
п-цимен	следы	γ-муролен	0,56
оцимен	0,91	гермакрен-D	4,13
$C_{10}H_{18}O$	3,66	γ-аморфен	0,25
γ-терпинен	0,84	α-муролен	0,73
терпинолен	1,37	δ-аморфен	0,11
$C_{10}H_{16}$	0,44	γ-кадинен	0,91
α-камфеналь	0,58	δ-кадинен	0,13
нопинон	следы	селина-4(15),7(11)-диен	следы
транс-пинокарвеол	1,97	α-кадинен	0,19

Окончание таблицы

1	*2*	*3*	*4*
Камфора	0,21	α-калокарен	0,32
M^+ - 152	0,67	$C_{15}H_{24}O$	0,37
M^+ - 152	0,23	кариофиллен оксид	1,95
пинокарвон	0,79	леден оксид	0,28
борнеол	3,90	лонгиборнеол	0,36
терпинен-4-ол	2,73	гумулен-6,7-оксид	0,91
криптон	0,35	M^+ - 220	0,53
п-цимен -8-ол	0,51	$C_{15}H_{26}O$	0,56
$C_{10}H_{14}O$	1,47	δ-кадинол формат	1,15
$C_{10}H_{16}O$	1,98	$C_{15}H_{26}O$	1,10
вербенон	1,59	цембрен	0,91
транс-карвеол	0,27	изоцембрен	0,25
метиловый эфир тимола	0,18	эпиманоилоксид	0,31
цимен альдегид	0,46	маноилоксид	0,16
пиперитон	0,22	биформе н	0,23
$C_{10}H_{18}O$	следы	изоцемброл	0,53
фелландраль	0,66	абиетадиен	0,22
борнил ацетат	4,11	*цис*-абиенол	0,16
куминовый спирт	0,18	абиетиналь	0,19
п-мента-1,4-диен-7-ол	0,20	неоабиетиналь	следы
α-терпинеол ацетат	1,13	Не идентифицированы	7,31

Из результатов исследований следует, что основными компонентами являются монотерпены, преимущественно α-пинен (13,09%), 3-карен (11,30%), β-пинен (6,15%) и терпинолен (1,37%), причем высокое содержание 3-карена является отличительной особенностью лиственницы сибирской. Его содержание также высоко в живице, хвое и коре лиственницы сибирской [1–3].

В группе сесквитерпенов основными компонентами являются гумулен (1,79%), изокариофиллен (2,63%) и гермакрен-D (4,13%). Идентифицирован оксид кариофиллена (1,95%), который может образовываться как ферментативных путем, так и окислением кислородом воздуха кариофиленна при хранении. В работе [1] было установлено, что в живицах рода *Larix* отсутствуют кислородсодержащие производные. Кислородсодержащие компоненты в эфирном масле представлены довольно широко. Идентифицированы борнеол и ацетат борнеола в примерно равных количествах (3,90% и 4,11% соответственно). Идентифицированы дитерпеновые углеводороды – цембрен (0,91%), изоцембрен (0,25%) и биформе н (0,23%), а также дитерпеновый цембрановый спирт – изоцемброл (0,53%). Цембрановые соединения и биформе н были ранее найдены в коре [2] и живице [1] лиственницы сибирской, хвое данные компоненты отсутствуют [3].

Список литературы

1. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.О., Шмидт Э.Н. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1987. 96 с.
2. Трошина А.В., Рощин В.И., Состав эфирных масел из отдельных частей кроны лиственницы сибирской (*Larix sibirica* LDB) // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. 5 Всерос. конф. с междунар. участием. Барнаул, 2012. Т. 1. С. 225–228.
3. Миксон Д.С., Рощин В.И. Групповой состав и кислоты хвои лиственницы сибирской разного периода вегетации // Химия растительного сырья. 2019. №4. С. 207–214.
4. Чекушкина Н.В., Шаталина Н.В., Ефремов А.А. Состав эфирного масла лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 103–105.
5. Ткачев А.В. Исследованием летучих растений. Новосибирск, 2008. 969 с.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПЛОДАХ ВИТЕКСА СВЯЩЕННОГО В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕСТА ЕГО ПРОИЗРАСТАНИЯ

Г.В. Адамов[1], О.Л. Сайбель[1], А.Е. Бурова[1], Т.Д. Даргаева[1], Л.А. Логвиненко[2], О.М. Шевчук[2]

[1] Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений, ул. Грина, 7, Москва, 117216 (Россия), e-mail:olster@mail.ru

[2] Никитский ботанический сад – Национальный научный центр РАН, пгт. Никита, Ялта, 298648 (Россия)

В настоящее время поиск новых источников получения биологически активных веществ среди растительных объектов остается актуальным направлением фармацевтической науки. Являясь веществами природного происхождения, вторичные метаболиты растений в качестве активных фармацевтических субстанций входят в состав лекарственных средств для профилактики и лечения различных заболеваний. Так, в гинекологической практике фитопрепараты находят применение при нарушениях менструального цикла, нивелировании симптомов предменструального синдрома и климактерического периода.

Интерес для изучения в перспективе создания отечественного лекарственного средства для коррекции нарушений менструального цикла и устранения негативной симптоматики предменструального синдрома является многолетний кустарник витекс священный (прутняк обыкновенный) – *Vitex agnus-castus* L. В природе витекс произрастает в Южной части Европы от Испании до Южного берега Крыма, Азии (в Турции, Кипре, Израиле), Закавказье (в Грузии, Армении, Азербайджане), Средней Азии (в Таджикистане, Узбекистане, Туркменистане), Северной Африке. Наряду с этим, он успешно культивируется как пищевое и декоративное растение.

Плоды витекса священного используются в народной медицине разных стран, а также описаны к европейской, британской, американской травяной и украинской фармакопеях, входят в состав лекарственных средств зарубежного производства.

Согласно данным литературы, фармакологический эффект плодов витекса священного достигается за счет комплексного действия биологически активных веществ (иридоидов, флавоноидов и соединений терпеноидной структуры) на дофаминовые, опиоидные и эстрогеновые рецепторы [1–5].

В связи с этим, целью настоящего исследования явилось выявление различий содержания основных групп биологически активных веществ в плодах витекса священного, заготовленных в различных регионах произрастания для определения возможных мест заготовки данного сырья.

Материалы и методы. Объекты исследования служили высушенные плоды витекса священного, заготовленные в Македонии в 2017 г., 2018 г.; Греции в 2018 г.; Абхазии в 2018 г., Республики Крым (г. Ялта, дикорастущий: Никитский ботанический сад) в 2018 г.

Количественное определение суммы иридоидов проводили методом спектрофотометрии после реакции образования комплексного соединения с реактивом Три-Хилла. Измерение оптической плотности осуществляли в максимуме поглощения при длине волны 597±2 нм. Определение суммы иридоидов проводили в пересчете на агнузид.

Сумму флавоноидов определяли методом спектрофотометрии по реакции комплексообразоваия с алюминия хлоридом в пересчете на лютеолин-7-глюкозид. Оптическую плотность измеряли при длине волны 397±2 нм.

Содержание эфирного масла определяли по методу 1 ГФ РФ XIV издания ОФС.1.5.3.0010.15 [6], время перегонки 2 ч.

Жирное масло определяли путём исчерпывающей экстракции сырья петролейным эфиром 40/60, концентрированием и последующим высушиванием полученных извлечений до удаления растворителя и взвешиванием.

Определение оптической плотности проводили с использованием спектрофотометра UV-1800 (Shimadzu, Япония).

Каждый показатель определяли в трёхкратной повторности. Статистическую обработку результатов эксперимента проводили с использованием программного обеспечения «Microsoft Office Excel 2019».

Результаты и обсуждение. В результате проведенных исследований было установлено, что что в образцах плодов витекса, заготовленных в различных метах произрастания растения содержание иридоидов составляет от 0,29±0,01% до 1,69±0,04%, флавоноидов – от 0,44±0,01% до 1,16±0,02%, эфирного масла – от 0,17±0,02% до 0,41±0,04%, жирного масла от 5,85±0,59% до 9,55±0,96% (табл.).

Наибольшее содержание иридоидов и флавоноидов отмечено у образца сырья, собранного на Крымском полуострове в г. Ялте, также в данных образцах накапливается значительное количество эфирного и жирного масла. Образец плодов, заготовленный из Абхазии, показал наименьшие результаты по всем определяемым показателям, предположительно это может быть связано с нарушением условий хранения собранных плодов заготовителем.

Содержание биологически активных веществ в плодах витекса священного

Место произрастания	Год заготовки	Содержание суммы иридоидов в пересчете на агнузид, %	Содержание суммы флавоноидов в пересчете на лютеолин-7-глюкозид, %	Содержание эфирного масла, %	Содержание жирного масла, %
Македония	2017	1,39±0,03	0,85±0,01	0,40±0,04	7,44±0,74
Македония	2018	1,43±0,03	0,83±0,02	0,27±0,03	7,20±0,72
Греция	2018	1,05±0,02	0,60±0,01	0,36±0,04	6,50±0,65
Абхазия	2018	0,29±0,01	0,55±0,01	0,18±0,02	5,85±0,59
Крым (Ялта)	2018	1,53±0,03	0,71±0,01	0,41±0,04	9,55±0,96
Крым (Ялта, НБС)	2018	1,69±0,04	1,16±0,02	0,27±0,03	8,25±0,83

Выводы. На основании полученных данных не выявлено существенных различий в содержании основных групп биологически активных веществ в плодах витекса священного, заготовленного в различных местах произрастания при соблюдении условий хранения сырья. В связи с этим для получения лекарственных средств в качестве растительного сырья могут быть использованы плоды витекса, произрастающего на территории РФ, наряду с зарубежным.

Список литературы

1. Wuttke W. et al. Chaste tree (Vitex agnus-castus)–pharmacology and clinical indications // Phytomedicine. 2003. Vol. 10. N4. Pp. 348–357. DOI: 10.1078/094471103322004866.
2. Prilepskaya V.N. et al. Vitex agnus castus: Successful treatment of moderate to severe premenstrual syndrome // Maturitas. 2006. Vol. 55. Pp. S55–S63. DOI: 10.1016/j.maturitas.2006.06.017.
3. Jarry H. et al. In vitro assays for bioactivity-guided isolation of endocrine active compounds in Vitex agnus-castus // Maturitas. 2006. Vol. 55. Pp. S26–S36. DOI: 10.1016/j.maturitas.2006.06.014.
4. Liu J. et al. Isolation of linoleic acid as an estrogenic compound from the fruits of Vitex agnus-castus L. (chaste-berry) // Phytomedicine. 2004. Vol. 11. N1. Pp. 18–23. DOI: 10.1078/0944-7113-00331.
5. Meier B. et al. Pharmacological activities of Vitex agnus-castus extracts in vitro // Phytomedicine. 2000. Vol. 7. N5. Pp. 373–381. DOI: 10.1016/S0944-7113(00)80058-6.
6. Государственная фармакопея Российской Федерации XIV издания. М., 2018. URL: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php.

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА МАСЛА РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ ОТ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПЛОДОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ ЭКСТРАКЦИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Ш.А. Балаева, А.Ш. Рамазанов

Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева, 43А, Махачкала, 367002 (Россия), e-mail: balashamsiyat@mail.ru

Извлечение биологически активных веществ из растительного сырья является актуальным вопросом по сей день, несмотря на развитие синтетических методов получения лекарственных препаратов. Препараты, полученные из растительного сырья, имеют широкий спектр действия, мягкий терапевтический эффект, и практически не имеют побочных действий. Сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода (СКФЭ-CO_2) – современный и перспективный метод, так называемой «Зеленой химии».

Расторопша пятнистая (*Silybum marianum* L.) используется человеком при лечении различных заболеваний с 4 века до н. э. С развитием методов анализа выяснилось, что это кладезь биологически активных веществ (флаволигнанов, жирного масла, флавоноидов, аминокислот, минеральных веществ) обладающих гепатопротекторными, противовоспалительными, антифибротическими, антиоксидантными, антитоксическими, противоопухолевыми и белок синтезирующими свойствами [1]. Ранее мы предложили извлекать масло сверхкритической флюидной экстракцией с использованием в качестве экстрагента углекислый газ [2]. В результате масло, полученное альтернативным методом, имело лучшие показатели, чем извлеченное традиционным способом *н*-гексаном. Выход экстракта при СКФЭ-CO_2 зависит не только от давления и температуры флюида, но и от степени измельчения сырья.

Целью настоящей работы является изучение влияния степени измельчения плодов расторопши пятнистой и температурного режима экстракции на выход масла.

Объектом исследования являлись плоды расторопши пятнистой дикорастущей на территории селения Совхоз Гереханово (480 м н.у.м.), Сулейман Стальского района Республики Дагестан. Плоды заготавливали в июне месяце 2019 г. и сушили согласно рекомендациям ГФ [3]. Перед извлечением масла, плоды сушили в сушильном шкафу при температуре 40 °С до влажности 5%. После измельчения на лабораторной мельнице ЛМ-201, сырье

просеивали через сито. Отбирали фракции с размером частиц 0,1–0,25, 0,25–0,5 и 0,5–1,0 с массовым выходом 12,1, 19,9 и 65,4% соответственно. Фракцию с размером частиц менее 0,1 мм с выходом 0,6% не использовали для экстракции масла. Исчерпывающую экстракцию масла проводили в аппарате Сокслета с использованием в качестве растворителя *н*-гексана марки «хч». Процесс продолжался 12 ч, при скорости слива 4–5 сливов в час. Из полученного экстракта н-гексан отгоняли на роторном испарителе. Процесс СКФЭ-CO_2 проводили с использованием лабораторной экстракционной системы: модель SFE 1000M1-2-FMC 50 производства компании «Water Corp.». Пробу измельченных плодов массой 40.0 г помещали в автоклав объемом 200 мл и обрабатывали в течение 60 мин при давлении 400 бар температурах в интервале 30–60 °Си скорости потока диоксида углерода 50 г/мин [2]. Выход экстракта определяли по убыли массы сырья до и после экстракции. Физические (плотность, показатель преломления) и числовые показатели (кислотное, йодное, перекисное числа и число омыления) полученного масла определяли по стандартным методикам, приведенным в ГФ XIII [3]. Для определения жирно-кислотного состава образцы подвергались метилированию по методике ГОСТ [4, 5]. Определение метиловых эфиров жирных кислот осуществляли на газовом хроматографе Agilent Technologies 7820A GC System Maestro оснащенным масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975 Series MSD с ионизацией электронным ударом, энергия ионизации 70 эВ. Для разделения метиловых эфиров жирных кислот использовали кварцевую капиллярную колонку с малополярной неподвижной фазой HP – 5ms 30 м×0,25 мм с толщиной пленки 0,25 мкм. Условия анализа: температура 185 °С, 50 мин изотерма. Идентификацию соединений осуществляли сравнением экспериментальных масс-спектров с библиотечными (Wiley275 и NIST98) масс-спектрами.

Для определения зависимости выхода масла и жирно-кислотного состава от степени измельчения, в автоклав погружали пробы с размером фракций 0,1–0,25, 0,25–0,5, 0,5–1,0 мм и проводили экстракцию при температуре 50 °С, давлении 400 бар, скорости потока углекислого газа 50 г/мин, времени 60 мин. По результатам, приведённым на диаграмме (рис. 1), видно, чем мельче фракция, тем больше выход жирного масла из плодов расторопши пятнистой. Это могло быть связанно, с тем, что фракции отличаются не только по дисперсности, но и по химическому составу. Мягкие ткани плода измельчаются лучше, чем твердая оболочка. Следует отметить, что жирное масло содержится в ядре плодов, а в оболочке содержатся флаволигнаны. Во избежание слеживания измельченного сырья, при пропускании сверхкритического диоксида углерода, предлагаем оптимальный размер фракции 0,1–1,0 мм.

На рисунках 1 и 2 приведены диаграммы зависимости выхода жирного масла из плодов расторопши пятнистой от размера частиц и температуры экстракции, и для сравнения выход масла при исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета с растворителем *н*-гексаном. По диаграммам видно, что с уменьшением размера частиц и увеличением температуры выход масла возрастает.

В заключение можно отметить, что масло из плодов расторопши пятнистой, полученное СКФЭ-CO_2 характеризуется наилучшими физико-химическими показателями (табл.). Такое натуральное масло может быть использовано для внутреннего применения.

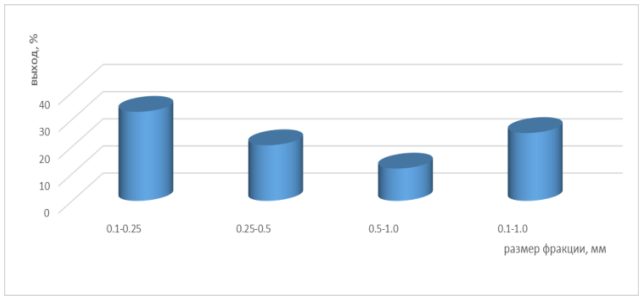


Рис. 1. Зависимость выхода жирного масла от степени измельчения плодов расторопши пятнистой

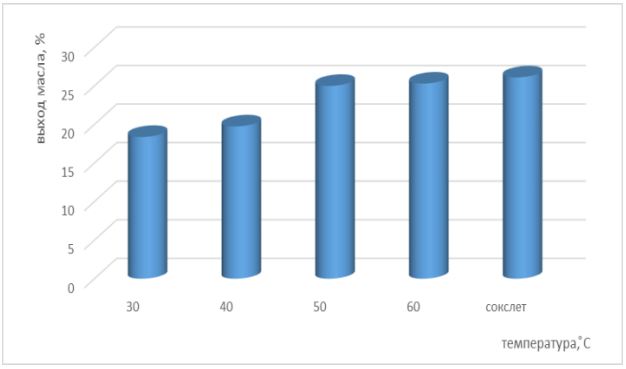


Рис. 2. Зависимость выхода жирного масла из плодов расторопши пятнистой от температуры процесса СКФЭ-CO_2

Физико-химические показатели масла расторопши пятнистой в зависимости от способа экстракции

Наименование показателя	Характеристика экстракта	
	СКФЭ CO_2	Сокслет
Внешний вид	Прозрачная маслянистая жидкость желтого цвета зеленоватого оттенка	Прозрачная маслянистая жидкость желтого цвета
Запах	Специфический запах, характерный маслу расторопши	Присутствует запах гексана
Растворимость	Растворим в органических растворителях (хлороформе, бензоле, ацетоне, петролейном и диэтиловом эфирах); плохо растворим в 95% этиловом спирте; практически нерастворим в воде	
Плотность, г/см^3	0,922±0,002	0,794±0,004
Показатель преломления	1,472±0,001	1,455±0,001
Число омыления, мг КОН/г	189±3	192±2
Кислотное число, мг КОН/г	3,7±0,2	4,3±0,2
Йодное число, г I_2/100г	114±2	98±3
Перекисное число, ммоль O_2/кг	2,7±0,3	3,4±0,2
Эфирное число	184±5	174±4
Состав жирных кислот, мас. %		
Миристиновая ($C_{14:0}$)	0,16±0,05	0,15±0,06
Пальмитиновая ($C_{16:0}$)	7,4±0,4	7,7±0,2
Линолевая ($C_{18:2}$)	62±5	61±4
Олеиновая ($C_{18:1}$)	22±2	21±2
Стеариновая ($C_{18:0}$)	2,9±0,7	3,1±0,7
Арахиновая ($C_{20:0}$)	0,82±0,03	0,3±0,06

Список литературы

1. Брель Ю.И., Лызиков А.Н., Питкевич Э.С. Препараты расторопши: механизмы действия и применение при заболеваниях печени // Проблемы здоровья и экологии. 2009. №2(22). С. 36–42.
2. Рамазанов А.Ш., Балаева Ш.А., Шахбанов К.Ш. Химический состав плодов и масла расторопши пятнистой, произрастающей на территории Республики Дагестан // Химия растительного сырья. 2019. №2. С. 113–118. DOI: 10.14258/jcprm.2019024441.
3. Государственная фармакопея РФ, 13-ое издание. М., 2015. Т. III. URL: http://www.fptl.ru/biblioteka/farmakopei/GF-13_tom-3.pdf
4. ГОСТ 31665-2012. Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот. М., 2013. 12 с.
5. ГОСТ Р 51483-99. Масла растительные и животные жиры. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме. М., 2005. 11 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУММЫ УГЛЕВОДОВ В НАСТОЙКАХ ЛАКОНОСА АМЕРИКАНСКОГО (*PHYTOLACCA DECANDRA* L.)

Я.Ф. Копытько

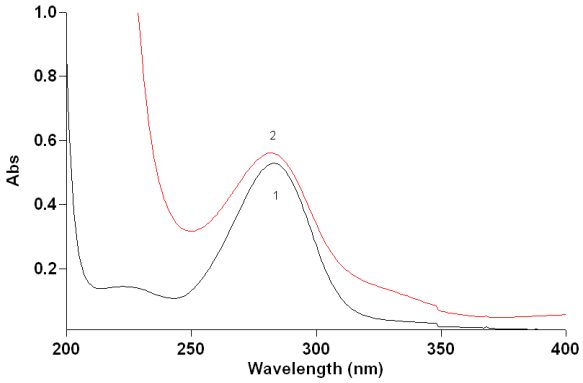
Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений, ул. Грина, 7/1, Москва, 117216 (Россия), e-mail: yanina@kopytko.ru

Лаконос американский (*Phytolacca americana* L. или *P. decandra* сем. *Phytolaccaceae*) издавна используется в традиционной медицине как мочегонное, слабительное, противосорбирующее и антисифилитическое средство; экстракты корней лаконоса проявляют противогрибковое, противовоспалительное, антиоксидантное, антипролиферативное и противораковое действие [1–3]. *P. americana* с середины XIX века стал широко применяться в гомеопатическом методе лечения [4] для облегчения симптомов гриппа, ангины, ревматических болей, хронического фарингита, коньюктивита, заболеваний кожи и др. [1, 5]. Фармакопейные статьи на настойку гомеопатическую матричную (НГМ) *Phytolacca americana*, получаемую из свежих корней включены в гомеопатические фармакопеи, Германии, Индии, Бразилии [6–8]; НГМ, изготавливаемая из всего свежего растения со зрелыми плодами, описана в гомеопатической фармакопее Франции [9].

В корнях содержатся большой спектр биологически активных веществ – тритерпеновые сапонины (фитолакозиды с олеаноловой, эскулентовой, ялигоновой и фитолаккагеновой кислотами в качестве генина), цистеин-богатые гликопротеины (лектины) также известные как митоген лаконоса (PWM), антивирусный белок лаконоса (PAP), гистамин, γ-аминомаслянная кислота, спинастерол, крахмал, сахара, нитрат калия и др. [1–3, 5, 10]; в плодах – беталаины; в траве – тритерпены, флавоноиды (кемпферол-3-O-β-D-глюкопиранозид, кемпферол-3-O-β-D-

ксилопиранозил (1→2)-β-D-глюкопиранозид, кемпферол-3-О-α-L-рамнопиранозил (1→2)-β-D-глюкопиранозид, кемпферол-3-О-диглюкозид, кверцетин-3-О-глюкозид, рутин, кверцетин, изокверцетин, астрагалин), фенолкарбоновые кислоты (п-гидроксибензойная, ванилиновая, синаповая, п-кумаровая, феруловая и кофейная) [1, 5, 11, 12], дубильные вещества, аминокислоты, аскорбиновая кислота [6], птеростельбен и его 4'-О-β-D-глюкозид [13]. В метанольном экстракте семян лаконоса найдены соединения типа 1,4-бензодиоксана, метиловые эфиры американовой и изоамериановой кислот, 9'-О-метиламеранол и др. неолигнаны [14]. Жирное масло из семян содержит олеиновую, линолевую, пальмитиновую, линоленовую, стеариновую кислоты, а также эйкозеновую и пальмитолеиновую [12].

Цель работы – оценка содержания суммы углеводов в пересчете на фруктозу после кислотного гидролиза и конверсии в фураны в НГМ *Phytolacca americana* L. [15]. Содержание суммы углеводов может качественно и количественно характеризовать качество НГМ, т.к. пропорционально общему содержанию сахаров, полисахаридов и различных групп глюкозидов, из которых вследствие гидролиза образуются гексозы (фруктоза, глюкоза и др.). НГМ лаконоса американского изготавливали по методу 3 (Настойки гомеопатические матричные ОФС.1.6.2.0008.18) из свежих корней растения, полученных из биоколлекции ВИЛАР, с использованием в качестве экстрагента 86% этанола (по массе). Выявлено, что УФ-спектр испытуемого раствора из НГМ фитолякки американской в диапазоне длин волн от 200 до 400 нм имеет максимум поглощения при длине волны 283±1 нм. Аналогичный максимум поглощения имеет раствор СО фруктозы после гидролиза (рис.).



Спектр испытуемого раствора из фитолякки американской настойки гомеопатической матричной после кислотного гидролиза (1); спектр раствора фруктозы после кислотного гидролиза (2)

Методика определения: около 5 г (точная навеска) НГМ помещают в круглодонную колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 1 мл кислоты хлористоводородной разведенной, присоединяют к обратному холодильнику и нагревают на водяной бане при температуре кипения в течение 2,5 ч (точное время). Затем охлаждают до комнатной температуры, отсоединяют от холодильника, переносят содержимое в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки водой и перемешивают (Раствор А). 1 мл раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки водой и перемешивают (Раствор Б). Измеряют оптическую плотность раствора в максимуме поглощения при длине волны 283 нм, в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Параллельно измеряют оптическую плотность раствора РСО фруктозы: в круглодонную колбу вместимостью 100 мл помещают 2 мл 0,05–0,1% водного раствора РСО фруктозы, прибавляют 1 мл кислоты хлористоводородной разведенной, присоединяют к обратному холодильнику и нагревают на водяной бане при температуре кипения в течение 2,5 ч. Затем охлаждают до комнатной температуры, отсоединяют от холодильника, переносят содержимое в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Содержание суммы углеводов в пересчете на фруктозу (X, %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A \cdot m_{CO} \cdot 2 \cdot 50 \cdot 50 \cdot 100}{A_0 \cdot m \cdot 100 \cdot 50 \cdot 1} = \frac{A \cdot m_{CO} \cdot 100}{A_0 \cdot m}$$

где A – оптическая плотность раствора Б; A_0 – оптическая плотность раствора РСО фруктозы; m_{CO} – навеска фруктозы, г; m – навеска препарата, г; содержание суммы углеводов в пересчете на фруктозу в испытанных образцах НГМ составило 0,25–0,49%.

Методика валидирована по критериям специфичности (совпадение максимумов поглощения при длине волны 283±1 нм); линейности (коэффициент корреляции 0,9997); правильности (диапазон процента восстановления – от 97,9% до 102,26% и имеет среднее значение 100,59%); метрологические характеристики разработанной методики: $X_{ср}$=0,252; S^2=1,53·10^5; S=2,25·10^{-3}; P_x=0,95; T(p,f)=2,78; $\Delta x_{ср}$=0,006; Δx=0,014; E=5,5; $E_{ср}$=2,46, что позволяет считать данную методику пригодной для количественного определения суммы углеводов в пересчете на фруктозу после кислотного гидролиза в НГМ *Phytolacca americana* и включения ее в проект ФС.

Список литературы

1. Committee for Veterinary Medicinal Products. Phytolacca americana: Summary report. EMEA, 2000. 3 p.
2. Гинс В.К., Гинс М.С., Кононков П.Ф., Пивоваров В.Ф., Куликов И.М., Анциферов А.В. Многоцелевое использование фитолакки с антиоксидантной активностью // Садоводство и виноградарство. 2017. №2. С. 47–51.
3. Saleri F.D., Chen G., Li X., Guo M. Comparative Analysis of Saponins from Different Phytolaccaceae Species and Their Antiproliferative Activities // Molecules. 2017. Vol. 22. N7. Article 1077.
4. Hill B.L., Hunt J.G. The homeopathic practice of surgery, together with operative surgery, illustrated by two hundred and forty engravings. Cleveland, 1855. Pp. 82–85.
5. Алексеева А. С. Фармакогностическое изучение лекарственного растительного сырья растений рода Лаконос: дис. ... канд. фарм. наук. М., 2016. 157 с.
6. Brazilian Homeopathic Pharmacopoeia, 3rd ed. 2011. 300 p.
7. Homoeopathic Pharmacopoeia of India, 2013. Vol. X. Pp. 156–157.
8. Phytolacca Americana. German Homoeopathic Pharmacopoeia, HAB 2000. London, 2003. Vol. 1. 1772 p.
9. Phytolacca decandra ad praeparationes homoeopathicas. The General Chapters and General Monographs of the European Pharmacopoeia and Preamble of the French Pharmacopoeia apply. 2009.
10. Ahmad E., Rahman S. K., Khan J. M., Varshney A., Khan R. H. Phytolacca americana lectin (Pa-2; pokeweed mitogen): an intrinsically unordered protein and its conversion into partial order at low pH // Biosci Rep. 2009. Vol. 30. N2. Pp. 125–134.
11. Доля В.С., Мозуль В.И., Вертий И.Н. Лаконос американский - перспективный источник биологически активных соединений // Перспективные вопросы мировой науки. 2011. URL: http://www.rusnauka.com/32_PVMN_2011/Biologia/2_96285.doc.htm
12. Bylka W., Matławska I. Flavonoids and free phenolic acids from Phytolacca americana L. leaves // Acta Pol Pharm. 2001. Vol. 58. N1. Pp. 69–72.
13. Hamada H., Shimoda K., Horio Y., Onoa T., Hosoda R., Nakayama N., Uranod K. Pterostilbene and Its Glucoside Induce Type XVII Collagen Expression // Nat Prod Commun. 2017. Vol. 12. N1. Pp. 85–86.
14. Takahasi H., Yanagi K., Ueda M., Nakade K., Fukuyama Y. Structures of 1,4-benzodioxane derivatives from the seeds of Phytolacca americana and their neuritogenic activity in primary cultured rat cortical neurons // Chem Pharm Bull (Tokyo). 2003. Vol. 51. N12. Pp. 1377–1381.
15. Копытько Я.Ф. Количественное определение суммы углеводов в пересчете на фруктозу в соке лопуха после конверсии в фураны // Химико-фармацевтический журнал. 2017. Т. 51. №4. С. 38–40.

СВОБОДНЫЕ КИСЛОТЫ И УГЛЕВОДОРОДЫ КОРНЕЙ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО

А.Ф. Репнин, В.И. Рощин

Санкт-Петербургский Государственный Лесотехнический Университет им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: 1999-alexey@mail.ru

Согласно обзорной статье [1], в мире насчитывается более 120 видов рода Борщевик. Многие из них обладают биологической активностью, в том числе за счет содержащихся в них кумаринов и фурокумаринов. Эти соединения при разделении экстракта на свободные кислоты и нейтральные вещества переходят в кислоты. Это обусловлено тем, что под действием щёлочи лактонное кольцо размыкается, а при добавлении неорганической кислоты регенерируются [2].

Цель исследования – установление состава растворимых в петролейном эфире кислот и углеводородов, выделенных из корней Борщевика Сосновского. Объектом исследования являются корни Борщевика Сосновского, собранные в октябре 2019 года, в конце периода вегетации, в окрестностях г. Пушкин, Пушкинского района г. Санкт-Петербурга. Актуальность исследования состоит в том, что работ, посвящённых установлению состава свободных кислот видов рода борщевик практически нет. В одном из немногих исследований, посвящённых исследованию состава свободных кислот, рассматриваются только плоды 8 видов рода борщевик [3]. Исследований, посвящённых установлению состава свободных кислот, содержащихся в корнях, не обнаружено.

Измельчённые корни борщевика экстрагировали пропанолом-2 (ИПС) в аппарате Сокслета. Из ИПС экстракта с замеренным объёмом отбирали аликвоту по 20 мл в двух пробах, растворитель упаривали на песчаной бане, а затем сушили в термостате до постоянной массы при температуре 103±2 °С. Выход экстрактивных веществ, растворимых в ИПС составил 22,6% (от массы сухого сырья). После отгонки ИПС остаток последовательно экстрагировали петролейным эфиром (ПЭ), затем диэтиловым эфиром (ДЭ). ПЭ-экстракт, выделенный из ИПС-экстракта составил (здесь и далее) 19,39% от массы ИПС-экстракта или 4,38% от массы сухого сырья. Вещества, растворимые в ДЭ составили соответственно 17,42% и 3,94%. Вещества, растворимые в ПЭ, разделили по кислотно-щелочной схеме на свободные кислоты (10,87%) и нейтральные вещества (37,5%). Часть веществ выпала в осадок воскообразной консистенции – около 25%. Нейтральные вещества хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент ПЭ, ПЭ с добавкой от 0,5 до 1,5% ДЭ). Было получено 4 фракции углеводородов, их суммарный выход от массы нейтральных веществ составил 33,96%. Состав соединений каждой фракции определяли методом хромато-масс спектрометрии. Газовый хроматограф – «Agilent Technologies 6850A» с квадрупольным масс-спектрометром 5973N. Колонка HP-5MS, длиной 30 м и с внутренним диаметром 0,25 мм, толщина

плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм. Разделение потока 1 : 100. Температурный режим колонки: программирование температуры для фракций углеводородов от 60 до 280 °С со скоростью 5 °С/мин. Для группы свободных кислот, после метилирования диазометаном, был выбран режим температуры от 150 до 280 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Состав основных сесквитерпенов приведён в таблице 1. Состав кислот приведён в таблице 2. Идентификацию соединений проводили с помощью базы данных NIST и Willey 275, а также работы [4].

Основными монотерпенами являются *n*-цимен и терпинолен с содержанием от массы углеводородов соответственно 14,8 и 12,3%. Впервые идентифицированы среди монотерпенов корней Борщевика Сосновского α-туйен, β-фелландрен, п-цименен, нона-1,3,7-триен-4,8-диметил. Весьма разнообразен состав сесквитерпеноидов по типам скелетов. Бициклоэлемен и бициклогермакрен – основные соединения среди сесквитерпенов. Исходя из состава соединений, можно предположить, что одним из основных направлений циклизации фарнезил-пирофосфата в корнях Борщевика Сосновского является образование гермакрена D→бициклогермакрена, последний претерпевает дальнейшую циклизацию с образованием пяти и семичленного скелета ряда гурджюнена, аромадендрена и ледена. Эти соединения также впервые обнаружены в корнях Борщевика Сосновского.

Выявлено относительно высокое содержание (в сумме – 8,2% от углеводородов) насыщенные и ненасыщенные парафины. Ненасыщенные углеводороды корней борщевика в своем большинстве содержат двойные связи у первого, шестого или седьмого атома углерода цепи *н*-алкана C_{13}-C_{26}.

Как следует из результатов исследования, основными компонентами являются линолевая, пальмитиновая и линоленовая кислоты. В составе фракции свободных кислот идентифицированы фенолокислоты кислоты: феруловая кислота и 2-метокси-*n*-кумаровая кислота,3,4-диметокси-коричная кислота. Последняя, скорее всего, получена в результате частичного метилирования диазометаном феруловой кислоты по фенольному гидроксилу в п-положении. В группе свободных кислот установлено наличие фурокумаринов и 2-гидроокси C_{23}, C_{24} и C_{25} кислот.

Таблица 1. Состав сесквитерпеновых углеводородов корней Борщевика Сосновского

Компонент	Содержание, % от углеводородов	Компонент	Содержание, % от углеводородов
Бициклоэлемен	4,493	β-Фанебрен	0,082
α-Кубебен	0,373	*цис*-α-Бергамотен	0,735
α-Копаен	1,100	γ-Элемен	0,399
Дауцен	0,070	Аромадендрен	1,843
$C_{15}H_{24}$	0,101	$C_{15}H_{24}$	0,313
β-Элемен	0,801	(Z)-β-Фарнезен	1,019
α-Цедрен	0,130	Алло-аромадендрен	0,277
$C_{15}H_{24}$	0,133	Бициклосесквифландрен	0,169
α-Гурджюнен	0,180	$C_{15}H_{24}$	0,169
Селина-3,7(11)-диен	0,170	Гермакрен-D	0,284
(E)-γ-Бизаболен	0,346	*n*-Цимендиметилаллил	1,200
Сесквифелландрен	0,139	Леден	1,616
$C_{15}H_{24}$	0,306	Бициклогермакрен	16,758
β-Бизаболен	1,549	δ-Кадинен	0,140

Таблица 2. Состав фракции свободных кислот, растворимых в петролейном эфире

Компонент	Содержание, % от суммы кислот	Компонент	Содержание, % от суммы кислот
2-Метокси-*n*-кумаровая	0,68	10-Октадеценовая	0,79
Тетрадекановая	следы	Пимпинеллин	4,78
Изопсорален	0,90	Стеариновая	2,24
13-Метилтетрадекановая	следы	Изопимпинеллин	3,25
Пентадекановая	0,90	Арахиновая	0,25
Феруловая	2,85	Бегеновая	2,90
3,4-Диметокси феруловая	1,19	Трикозановая	1,40
Пальмитиновая	16,26	Лигноцериновая	2,99
5-Метоксиангелицин	0,96	2-Гидрокситрикозановая	0,52
Метоксален	2,78	Пентакозановая	0,55
6-Метоксифуро[2,3h]хромен-2-он	2,07	2-Гидроксилигноцериновая	1,31
Линолевая	36,62	Гексакозановая	0,64
Линоленовая	7,80	2-Гидроксипентакозановая	0,30
Олеиновая	3,20		

Список литературы

1. Hosseinzadeh Z., Ramazani A., Razzaghi-Asl N. Plants of the Genus Heracleum as a Source of Coumarin and Furanocoumarin Review // Journal of Chemical Reviews. 2019. Vol. 1(2). Pp. 78–98.
2. Георгиевский В.П., Комиссаренко П.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1990. 333 с.
3. Ušjak L., Sofrenić I., Tešević V., Drobac M., Niketić M., Petrović S. Fatty Acids, Sterols, and Triterpenes of the Fruits of 8 Heracleum Taxa // Natural Product Communications. 2019. Pp. 1–7. DOI: 10.1177/1934578X19856788.
4. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.

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

КСАНТОГЕНИРОВАНИЕ ТОРФА МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М.В. Ефанов, В.В. Коньшин, М.П. Сартаков

Югорский государственный университет, ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск, 628011 (Россия), e-mail: efanov_1973@mail.ru

Одним из актуальных направлений химической переработки растительного сырья, которое с каждым годом вызывает все больший интерес у исследователей всего мира, – является химическое модифицирование древесины и непищевой части биомассы однолетних растений в полимерные композиции без предварительного разделения на отдельные компоненты. Получение из древесины простых и сложных эфиров с комплексом полезных свойств позволяет полностью или частично заменить аналогичные производные целлюлозы, а также найти новые сферы их использования [1].

Механохимическая обработка, как метод проведения химических реакций, известен относительно давно, несмотря на это, в настоящее время, он получил свое применение практически во всех областях химии, в том числе и в химии растительного сырья [2].

Для удовлетворения возрастающих потребностей в продуктах химической переработки растительного сырья, предложено использовать метод механохимической обработки для проведения процессов О-алкилирования и этерификации лигноуглеводных материалов, при котором значительно сокращаются продолжительность и энергозатраты процесса химического модифицирования. Предлагаемые подходы помогут в совершенствовании и создании новых экологически более чистых и менее энергозатратных технологий, позволяющих перерабатывать растительное сырье и его отходы в экологически чистые полезные продукты с высокой добавленной стоимостью [1, 2].

Торф и древесина имеют общее сходство в химическом составе и одну биологическую природу. Торф в отличие от древесины содержит кроме целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз еще и гуминовые вещества, которые легко реагируют со щелочами и содержат значительное количество кислых ОН-групп, наиболее реакционноспособных в щелочной среде.

Ксантогенирование растительного сырья (древесины и других лигноуглеводных материалов) сероуглеродом позволяет получать водорастворимые флотационные регенты и серосодержащие органические удобрения на его основе [3, 4]. Однако работ по систематическому изучению процесса ксантогенирования торфа в условиях механохимической обработки и о физико-химических (реологических) свойствах ксантогенированных продуктов на его основе в литературе не обнаружено.

При содержании в торфе 13.6 % общих ОН-групп (0.008 моль/1 г торфа) теоретически максимально в их состав возможно ввести до 38.3 % связанного сероуглерода, согласно уравнению (1), по аналогии с ксантогенатами древесины [5]:

$$\mathrm{COH}(CS_2) = \frac{17\mathrm{C}/76}{1 - 76\mathrm{C}/7600}, \% \qquad (1)$$

где $C_{OH(CS_2)}$ - количество прореагировавших ОН-групп, %; С – содержание связанного сероуглерода, %; 17 – молярная масса ОН-групп; 76 – молярная масса сероуглерода.

Следовательно, по отношению экспериментально определенного количества связанного сероуглерода к теоретически возможному его содержанию можно оценить степень превращения ОН-групп (количество прореагировавших ОН-групп, %) в реакции ксантогенирования.

В качестве исходного сырья использовали низинный торф месторождения Тарманское Тюменской области. Химический анализ исходного низинного торфа проводили по методикам, описанным в руководстве [6]. Степень разложения торфа определяли по ГОСТ 10650-2013, которая составила 30 %. Битумы определяли экстракцией спирто-толуольной смесью по ГОСТ 28823-90. Влагу определяли гравиметрически после высушивания в сушильном шкафу при 100±5 °С, зольность – сожжением в муфеле при 600 °С, лигнин – сернокислотным методом по Комарову, гуминовые кислоты – экстракцией щелочным раствором пирофосфата натрия, сумму гемицеллюлоз и фульвокислот рассчитывали по разности. Гидроксильные группы определяли методом ацетилирования по Верлею [7]. Содержание общих ОН-групп в исходном торфе составляет 13.6 % (0.008 моль/1 г торфа).

Процесс ксантогенирования торфа осуществляли следующим образом. Навеску (5.0 г) воздушно-сухого торфа (фракции 0.25–0.5 мм) смешивают с NaOH (из расчета 1–3 моль на 1 моль ОН-групп торфа) и сероуглеродом (из расчета 1–3 моль на 1 моль ОН-групп торфа). Реакционную смесь подвергают интенсивному механическому измельчению на мельнице в течение 10–60 мин при 25 °С (термостат) без добавления воды. Полученные продукты промывают этанолом до pH около 5–6 и затем до отрицательной реакции на сульфид-ион и высушивают в эксикаторе. Содержание связанного сероуглерода определяли путем гидролиза продуктов кипящим титрованным раствором серной кислоты с последующим титрованием избытка кислоты раствором гидроксида натрия, растворимость продуктов в 5% водном растворе NaOH определяли гравиметрически после встряхивания их навесок массой 0.1 г в 100 мл водно-щелочного раствора на шейкере в течение 3 ч, а относительную вязкость полученных водно-щелочных растворов продуктов определяли на вискозиметре Убеллоде (d = 0.56 мм) при термостатировании при 20 °С по методикам, приведенным в руководстве [6].

Для изучения биологического действия препарата проведены вегетационные опыты. Из сухого гуминового препарата приготовили 0.01% водный раствор (суспензию). Стаканы емкостью 500 мл заполняли чернозёмом выщелоченным. Тест-культура – яровая пшеница сорта Ирень. Семена замачивали в воде и в суспензии гуминовых препаратов на основе торфа в воде 0.01% концентрации на сутки в чашках Петри и отбирали для посева проросшие по 15 шт. на сосуд. Сосуды помещали в климатостат марки КС-200 СПУ при 20 °С со сменой программы дня и ночи. Опыты проводились в 4-кратной повторности. Подсчет: всхожесть – на 7 сутки, высоту и массу растений – на 14 сутки [8].

Изучено влияние щелочной механохимической обработки торфа при 25 °С на содержание связанного сероуглерода и физико-химические (реологические свойства) свойства продуктов его ксантогенирования, такие как растворимость и вязкость в водно-щелочных растворах (табл. 1).

Установлено, что увеличение продолжительности механохимического ксантогенирования торфа от 10 до 60 мин при 25 °С приводит к закономерному увеличению растворимости полученных ксантогенированных производных торфа (табл. 1). Продукт ксантогенирования с максимальной растворимостью в водно-щелочном растворе в 89% получен после механохимической обработки торфа сероуглеродом в присутствии щелочи в течение 60 мин. Степень превращения ОН-групп торфа изменяется от 10 до 40% (табл. 1).

При этом относительная вязкость водно-щелочных растворов продуктов изменяется экстремально. При увеличении продолжительности реакции от 10 до 30 мин происходит увеличение вязкости продуктов, за счет увеличения молекулярной массы торфа при введении в его состав сероуглерода. При дальнейшем изменении продолжительности реакции от 40 до 60 мин происходит снижение вязкости продуктов, вероятно, за счет механохимической деструкции в щелочной среде (табл. 1).

Исследовано влияние мольного соотношения реагентов $OH_{торфа}$: NaOH : CS_2 при ксантогенировании торфа в течение 30 мин при 25 °С механохимическим методом на свойства продуктов его модификации (табл. 2).

Таблица 1. Влияние продолжительности механохимической обработки (t, мин) на свойства продуктов ксантогенирования торфа*

Образец	t, мин	Содержание связанного CS_2, %	Степень превращения ОН-групп, %	Растворимость в 5% NaOH, %	Относительная вязкость в 5% NaOH
1	10	3.6	10	25	1.08
2	20	5.0	13	37	1.12
3	30	6.9	18	49	1.18
4	40	9.0	24	61	1.16
5	50	11.2	29	72	1.14
6	60	15.4	40	89	1.12

*мольное соотношение OH:NaOH:CS_2 = 1:1:1, температура – 25 °С.

Таблица 2. Влияние мольного соотношения реагентов на свойства продуктов ксантогенирования торфа*

Образец	Мольное соотношение OH : NaOH : CS_2	Содержание связанного CS_2, %	Степень превращения ОН-групп, %	Растворимость в 5% NaOH, %	Относительная вязкость в 5% NaOH
3	1 : 1 : 1	6.9	18	49	1.18
7	1 : 2 : 1	5.7	15	40	1.15
8	1 : 3 : 1	5.0	13	33	1.12
9	1 : 1 : 2	9.3	24	62	1.21
10	1 : 1 : 3	13.1	34	79	1.23

*продолжительность механохимической обработки – 30 мин, температура– 25 °С.

Установлено, что растворимость при увеличении количества гидроксида натрия носит экстремальный характер вследствие протекания двух параллельных процессов ксантогенирования и механохимической деструкции органического вещества торфа в присутствии щелочи, так же уменьшение растворимости при повышенном количества щелочи, в реакционной смеси начиная с мольного соотношения 1 : 2 : 1 может быть обусловлено значительным вкладом побочной реакции деструкции торфа, на что указывает снижении вязкости продуктов от 1.18 до 1.12. При этом содержание связанного сероуглерода в продуктах уменьшается, вероятно за счет побочных процессов взаимодействия сероуглерода со щелочью (табл. 2). При увеличении же количества сероуглерода от 1 до 3 моль на 1 моль ОН-групп торфа происходит закономерное увеличение на содержание связанного сероуглерода и растворимости продуктов ксантогенирования в водном растворе щелочи за счет введения ионогенных тиокарбонатных групп. Степень превращения ОН-групп торфа изменяется от 13 до 34% (табл. 2). Вязкость водно-щелочных растворов ксантогенированных продуктов при этом также увеличивается. При мольном соотношении 1 : 1 : 3 получаются высоковязкие растворы (табл. 2).

Изучен ИК-спектр продукта ксантогенирования торфа (мольное соотношение ОН : NaOH : CS_2 = 1 : 1 : 3, температура – 25 °С, продолжительность ксантогенирования – 30 мин) по сравнению с ИК-спектром исходного торфа. В ИК-спектре продукта ксантогенирования торфа уменьшаются интенсивности полос поглощения ОН-групп в области 3300–3400 и 1030 $см^{-1}$ и наблюдаются слабые полосы в области 2300–2350 $см^{-1}$, ответственные за поглощение S-H связи в ксантогенатах, и полоса поглощения при 770 $см^{-1}$ ответственная за деформационные колебания связи C-S, что подтверждает введение серы в состав торфа.

Изучена биологическая активность ксантогенированного торфа в сравнении с исходным торфом на растениях яровой пшеницы сорта Ирень. Установлено, что продукт ксантогенирования торфа, содержащий 13.3% связанного сероуглерода оказывает положительное (ростостимулирующее) влияние на все изученные показатели растений яровой пшеницы через 14 дней после обработки и повышает высоту растений на 30% по сравнению с исходным торфом и контролем (вода).

Таким образом, изменяя условия механохимического ксантогенирования торфа в присутствии гидроксида натрия, можно синтезировать продукты с заданными свойствами, то есть осуществлять направленный синтез его серосодержащих эфиров с регулируемыми реологическими свойствами для использования в качестве флотационных реагентов и серосодержащих ростостимулирующих удобрений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства ХМАО-Югры (проект №18-43-860001_р_а).

Список литературы

1. Базарнова Н.Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации: дис. … докт. хим. наук. Красноярск: СибГТУ, 1999. 380 с.
2. Симионеску К., Опреа К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1970. 360 с.
3. Ефанов М.В., Филина Е.С., Попова М.В. Получение водорастворимых серосодержащих производных древесины. // Журнал прикладной химии, 2004. Т. 77. № 4. С. 653-656.
4. Ефанов М.В., Шотт П.Р. Синтез серосодержащих ингибиторов нитрификации почв на основе растительного сырья. // Известия вузов: Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. № 1. С. 72-76.
5. Ефанов М.В. Ксантогенирование лигноуглеводных материалов механохимическим методом. // Пластические массы. 2002. № 10. С. 40-41.
6. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. 411с.
7. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 287с.
8. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М., 1985. 351с.

ОСНОВЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ ЖИДКИХ ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Д.В. Дудкин[1], И.М. Федяева[2]

[1]БУ ВО «Сургутский государственный университет», 628412, Тюменская обл., Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, г. Сургут, ул. Ленина, д. 1, dvdudkin@rambler.ru

[2]АУ Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Технопарк высоких технологий», 628011, Тюменская обл., Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, г. Ханты-Мансийск, ул. Студенческая, д. 27, fim82@mail.ru

Гуминовые вещества в виде водно-щелочных коллоидных растворов широко применяются в качестве жидких гуминовых удобрений [1, 2], действующего вещества в производстве ветеринарных препаратов [3], а также могут быть использованы в производстве ячеистого бетона [4]. Наиболее значительные объёмы производства и применения растворы гуминовых веществ нашли в растениеводстве в качестве жидких гуминовых удобрений [5-11]. Отсутствие полной конверсии растительного сырья в жидкое удобрение [1, 2], а также потребность аграриев в комплексных жидких гуминовых удобрениях, является стимулом для совершенствования существующий механохимической технологии [1, 2], и разработке на её основе научной базы по производству комплексных жидких гуминовых удобрений.

Все вышеперечисленное делает актуальным проведение исследований в области создания новых технологических решений, удовлетворяющих современным требованиям развития экономики.

Цель работы – создание технологии получения сложных и комплексных жидких гуминовых удобрений с полной конверсией растительного сырья.

В 2014 г. компанией ООО «ХимТехнологии» в рамках выполнения НИОКР по теме: «Разработка, изучение агрохимической безопасности и эффективности применения опытных образцов удобрений Гумовит и Лигновит в растениеводстве», при финансовой поддержке Фонда содействия предпринимательству в научно-технической сфере создана укрупненная опытно-промышленная установка по производству жидких гуминовых удобрений «Гумовит». Принципиальной основой для усовершенствования установки [1, 2] послужил механохимический способ получения гуминовых кислот и гуматов из торфа [12]. Производительность установки составляет 350 тыс. литров в год. Установка включает в себя три основных блока: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок выделения продукта и его розлива.

Блок подготовки сырья включает в себя стадии сушки растительного органического сырья (коры сосны обыкновенной и торфа), и последующего его измельчения до фракции не более 10 мм. Высушенное до воздушно-сухого состояния сырьё поступает в реакторный блок, включающий в себя реактор и аппарат конструкции А. Д. Петракова. Гидродинамическая кавитационная обработка растительного сырья происходит в растворах щелочей. Смешение компонентов проводится в реакторном блоке. В результате механохимического воздействия, оказываемого на растительное сырье, в реакторном блоке происходит процесс образования действующего вещества жидких гуминовых удобрений, сопровождающийся его экстракцией в водно-щелочной раствор. В процессе сложных механохимических превращений в реакторном блоке постепенно образуется продуктовая суспензия, содержащая готовый продукт и невступившую в реакцию твёрдую фазу растительного сырья. По завершении процесса, продуктовая суспензия перекачивается посредством аппарата конструкции А.Д. Петракова в сборник суспензии, где происходит процесс отделения твёрдой фазы от жидкого продукта путем отстаивания осадка. Далее через соответствующее технологическое отверстие продукт периодически самотеком выводится на центрифугу для полного разделения осадка и продукта. В жидкую фазу, содержащую не менее 2% гумата, вводится необходимое количество монофосфата калия. Растворяясь и частично нейтрализуя не вступившую в реакцию щёлочь, ионы калия и фосфат-ионы служат источником дополнительного минерального питания в составе полученного таким образом удобрения. После смешения и полного растворения монофосфата калия, жидкая фаза фасуется в полиэтиленовую тару, получает тарную этикету и направляется на склад готовой продукции. Твёрдый остаток выводится из установки для вторичных процессов его переработки.

Готовой продукцией данной стадии производства является 2% (масс.) водно-аммиачный раствор гумата аммония, обогащенный ионами калия и фосфат-ионами – жидкое азотно-калийно-фосфорное гуминовое удобрение «Гумовит -NPK». Источником азота в составе удобрения является водно-амиачный раствор, используемый в качестве среды процесса, а также органические формы азота в составе гумата [13].

Не вступившая в реакцию твёрдая фаза растительного сырья смешивается в необходимых пропорциях со свежим растительным сырьём и подвергается повторной механохимической обработке раствором щёлочи в ре-

акторном блоке, повторяя все вышеописанные стадии. В результате чего, достигается полная конверсия растительного сырья в жидкое гуминовое удобрение. Продуктом стадии повторной обработки растительного сырья служит 1% водно-щелочной раствор гумата, выпускаемый под товарной маркой «Гумовит -NPK».

Совместная переработка коры сосны обыкновенной и торфа в водном растворе калийной щёлочи, по описанной выше двухстадийной схеме, позволяет производить калийно-фосфорное жидкое гуминовое удобрение «Лигновит-КР» с массовыми долями гумата 2 и 1 %.

Преимуществом описанной технологической схемы является возможность использовать растительное сырьё, существенно различающееся по своему ботаническому составу [14].

Преимущества описанного технологического решения позволяют существенно улучшить экономические показатели производства гуматов: чистая текущая стоимость проекта *(NPV)* – 223 тыс. руб.; внутренняя норма доходности *(IRR)* – 20,7 %; период окупаемости – 7 лет при ставке дисконтирования – 15 %.

Список литературы

1. Дудкин Д.В., Федяева И.М. Малоотходная технология получения растворов гуминовых веществ из торфа различного ботанического состава и степени разложения // Химия растительного сырья. 2018. №2. С. 175-182. DOI: http://dx.doi.org/10.14258/jcprm.2018023356
2. Дудкин Д.В., Федяева И.М. Механохимическая технология переработки коры сосны обыкновенной (*Pinus Sylvestris*) в жидкое гуминовое удобрение // АгроЭкоИнфо. 2018. №2. http://agroecoinfo.narod.ru/journal/STATYI/2018/2/st_255.doc
3. Жилякова Т.П. Повышение резистентности организма животных путем применения препарата гумитон : дис. … канд. биол. наук. Томск, 2006. 134 с.
4. Дудкин Д.В., Кашнова Е.В. Практика применения искусственно полученных гуминовых кислот на овощных культурах в условиях Алтайского приобья // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2015. № 6 (56). С. 28–31.
5. Дудкин Д.В., Змановская А.С., Литвинцев П.А. Влияние продуктов искусственной гумификации на рост и урожайность озимой пшеницы, возделываемой в условиях лесостепной зоны // Вестник Югорского государственного университета. 2013. № 3 (30). С. 19–24.
6. Дудкин Д.В., Литвинцев П.А. Влияние продуктов искусственной гумификации на рост и урожайность яровой пшеницы, возделываемой в условиях лесостепной зоны Алтайского края // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2013. № 6 (44). С. 47–50.
7. Литвинцев П.А., Дудкин Д.В., Змановская А.С., Евстратова Д.А., Фахретдинова Г.Ф., Ефанов М.В., Кузикеева А.П. Биологическая активность синтетических гуминовых препаратов // В сборнике: Аграрная наука – сельскому хозяйству сборник статей: в 3 книгах. Барнаул, 2011. С. 151–154.
8. Литвинцев П.А., Дудкин Д.В., Змановская А.С., Евстратова Д.А., Фахретдинова Г.Ф., Кузикеева А.П. Биологическая активность синтетических гуминовых препаратов // В сборнике: Физикохимия растительных полимеров материалы IV международной конференции. Российская академия наук, Министерство образования и науки РФ, Российский фонд фундаментальных исследований, Правительство Архангельской области, Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Институт экологических проблем Севера УрО РАН. Архангельск, 2011. С. 172–173.
9. Дудкин Д.В., Бояндина Т.Е. Практика применения гуминового препарата Гумовит в качестве стимулятора корнеобразования при размножении аронии черноплодной (*aronia melanocarpa*) // Вестник Новосибирского государственного аграрного университета. 2017. №2(43). С. 24–31
10. Дудкин Д.В., Бояндина Т.Е. Практика применения гуминового препарата «Гумовит» в качестве стимулятора корнеобразования при размножении вишни степной // Вестник Ижевской государственной сельскохозяйственной академии. 2017. №1(50). С.20–30
11. Дудкин Д.В., Пименова А.А., Федяева И.М., Морозова О.И. Оценка эффективности жидких гуминовых удобрений как почвенных мелиорантов и стимуляторов роста на подзолистой целинной почве средней тайги Западной Сибири // АгроЭкоИнфо. 2018. №1. http://agroecoinfo.narod.ru/journal/STATYI/2018/1/st_137.doc
12. Пат. 2686807 Рос. Федерация Способ получения жидких гуминовых удобрений из торфа / Дудкин Д.В., Федяева И.М., Пименова А.А // БИ.2019. №13. 7 с.
13. Дудкин Д.В., Змановская А.С. О формах органически связанного азота продуктов искусственной гумификации лигноуглеводных материалов // Химия растительного сырья. 2013. №4. С. 207–211. DOI: http://dx.doi.org/10.14258/jcprm.1304207
14. Дудкин Д.В., Заров Е.А., Змановская А.С. Влияние ботанического состава и степени разложения торфа на состав гуминовых кислот, полученных механохимическим способом // Химия растительного сырья. 2016. №2. С. 109–116. DOI: http://dx.doi.org/10.14258/jcprm.2016021005

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МАСС-СПЕКТРЫ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ОЗОНИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ *POPULUS TREMULA*

Н.А. Мамлеева, А.В. Шумянцев, В.В. Лунин

Московский государственный университет имени Ломоносова, Химический факультет, Ленинские Горы, 1-3, Москва, 119992, Россия, e-mail: mamleevana@bk.ru

Обработка растительной биомассы озоном является одним из способов её делигнификации на этапе предварительной обработки с целью последующего получения полисахаридов и моносахаридов. [1–3]. Озонированные лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ) исследованы рядом физико-химических методов, среди них ИК-, УФ- спектроскопия, рентгеновская дифракция, электронная микроскопия, проведено тестирование ЛЦМ в реакции ферментативного гидролиза в сахара; также исследованы продукты озонирования древесины [1–3]. Условием эффективной делигнификации озоном является присутствие воды в структуре ЛЦМ [1–3]. Показано [1, 3], что для проведения 80–90% делигнификации древесины осины озоном оптимальным является содержание воды 55-60%.

Синхронный термогравиметрический (ТГ) анализ, совмещённый с масс-спектрометрическим (МС) анализом неконденсируемых продуктов пиролиза, зарекомендовал себя как информативный метод исследования термодеструкции биомассы растений, и её структурных компонентов – лигнина (ЛГ), целлюлозы (ЦЛ) и гемицеллюлоз (ГЦ) [4–7]. В работе [7] для изучения превращений древесины сосны под воздействием озона использован ТГ/МС анализ. Результаты ТГ/МС исследования показали их соответствие с данными по содержанию ЛГ в ЛЦМ. Отмечено, что при обработке озоном древесины сосны деструкция ЛГ сопровождается образованием поликонденсированных ароматических структур.

Цель данной работы – оценить возможность использования ТГ/МС анализа для определения области расходов озона, соответствующую наиболее эффективной делигнификации древесины в условиях оптимума содержания воды. Для решения этой задачи проведен ТГ анализ ЛЦМ из озонированной древесины осины; масс-спектрометрически получены профили выделения неконденсируемых продуктов пиролиза ЛЦМ, полученных при различных значениях расходов озона.

Озонировали образцы древесины осины (*Populus tremula*) (фракция с размером частиц ≤0.315 мм с содержанием воды 58–60% относительно массы абсолютно-сухой древесины (а.с.д.)). Предварительная подготовка образцов, методики озонирования и расчета количества поглощенного озона (Qr, ммоль/г) описаны в [3].

Термический анализ образцов проводили на синхронном термоанализаторе Netzsch 449 C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром Netzsch 409 Aoelos (скорость нагрева 10 °C мин$^{-1}$, интервал 40°C÷1000 °C, атмосфера аргона, скорость потока газа – 8 мл/мин, масса образца 5–7 мг). Интегрирование масс-спектров (МС) для различных масс (M/z) проводили с учетом фоновой интенсивности ионного тока для каждой массы. Результат интегрирования нормировали к начальной навеске образца [4, 7].

На рисунке 1 приведены кривые ДТГ для исходной древесины (№1) и ЛЦМ из озонированной осины (№2) (Qr = 1,4 ммоль/г). Кривая ДТГ исходной древесины характеризуется максимумом при 359 °C, а кривая для озонированного образца имеет максимум при 337 °C. Плечо при 280 °C на кривой ДТГ исходного образца, относящееся к термодеструкции ГЦ, на кривой ДТГ образца №2 практически отсутствует. Эти данные свидетельствуют о разрушении ГЦ и ЛГ, который является наиболее термически устойчивым компонентом биомассы растений.

Профили выделения неконденсируемых продуктов пиролиза, приведенные на рисунке 1, показывают, что в ходе термодеструкции древесины в инертной среде образуются летучие неконденсируемые продукты. Среди них, вода (M/z=18), CH_4 (M/z=16), CO_2 (M/z=44), CO (M/z=28), формальдегид (M/z=30), уксусная кислота (M/z=60). Перечисленные соединения типичны для процесса пиролиза растительной биомассы и лигнина [4–7].

Профили всех продуктов пиролиза характеризуются максимумом в области максимума кривой ДТГ. Максимум выделения продуктов у образца №2, по сравнению с исходной древесиной, смещается в область более низких температур, что согласуется с данными ДТГ. Так, температуры максимума выделения CH_4 для образцов №1 и 2 находятся при 356 и 348 °C, для CO_2 - при 359 и 348 °C. На профиле выделения CO_2 для образца №2 наблюдается плечо при 200 °C термического разложения продуктов озонирования биоматериала. На кривых выделения воды наблюдается первый максимум при 97–100 °C, относящийся к выделению физически-сорбированной воды. Максимумы выделения воды в области термодеструкции ЦЛ и ЛГ для образцов №1 и 2 находятся при 360 и 348ºC.

Температуры максимального выделения HCHO находятся при 356 и 346 °C для образцов №1 и 2, соответственно. На профиле выделения HCHO у образца №2 отсутствует интенсивное плечо, наблюдаемое у образца №1 при 255–260 С, которое, по данным ДТГ, обусловлено термодеструкцией ГЦ.

На рисунке 2 приведено количество выделяемых неконденсируемых продуктов пиролиза при различных значениях удельного поглощения озона. На рисунке 2 также отмечено содержание ЛГ в озонированных образцах древесины осины из работы [3]. Видно, что ни одна из кривых зависимости количества выделенных газов от Qr не воспроизводит аналогичную зависимость содержания ЛГ. Тем не менее, их сопоставление представляет интерес.

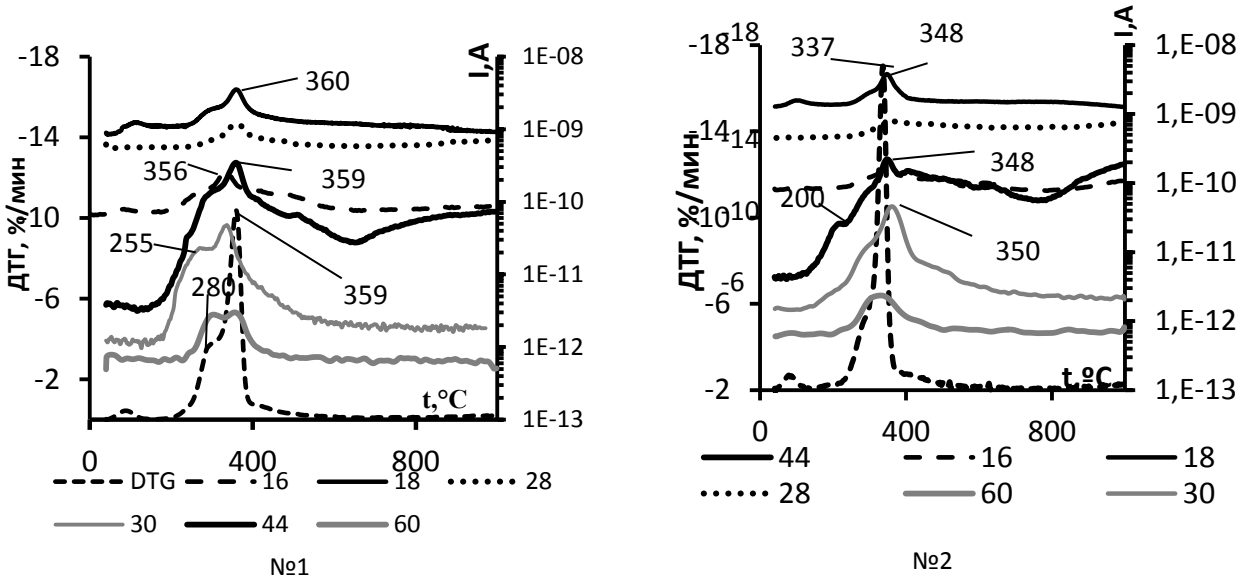


Рис. 1. Профили выделения CH_4 (M/z=16), H_2O (M/z=18), CO ((M/z=28), HCHO (M/z=30),и CO_2 (M/z=44) и CH_3COOH при пиролизе образцов ЛЦМ. Qr, ммоль/г: 0(1), 1.4 (2).

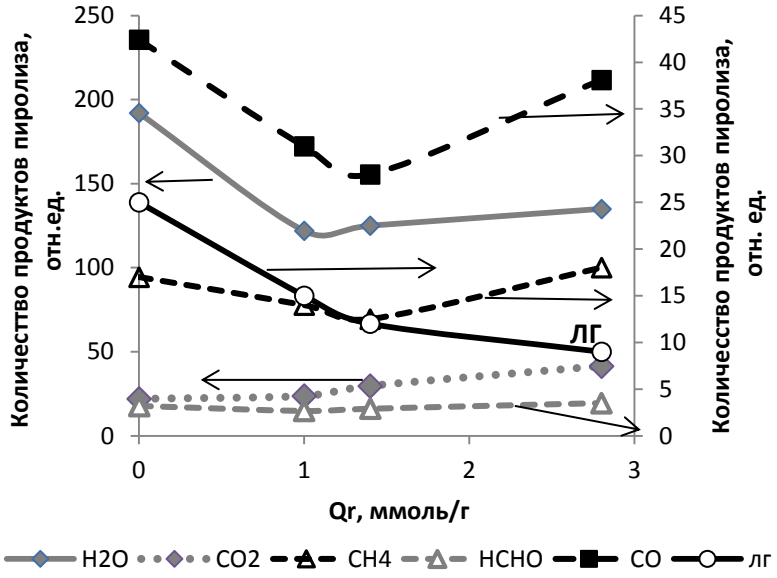


Рис. 2. Количество продуктов пиролиза (в отн. ед.) образцов ЛЦМ, в зависимости от удельного поглощения озона.

В области Qr ≤1,4 содержание ЛГ уменьшается линейно. Эта область Qr соответствует также линейному участку зависи-мости количества CH_4, и CO.

Согласно [5, 6], источником CH_4 при пиролизе являются OCH_3 группы, наибольшее количество которых содержится в ЛГ и ГЦ, Эти группы считаются также одним из источников выделения CO. Выделение воды обеспечивается разложением ЛГ, ГЦ и ЦЛ [6]. Отмечают [5], что количество образующихся при пиролизе биомассы CO_2 и H_2O согласуется с содержанием кислорода в биоматериале, а источником кислорода для образования CO_2 в условиях пиролиза в инертной среде является ЦЛ [6].

Учитывая это, область Qr ≤1,4 ммоль/г можно рассматривать как основную область деструкции ЛГ и ГЦ. При более высоких значениях Qr возрастает выход всех продуктов пиролиза (рис. 2). Этот эффект объясняется присутствием продуктов озонирования на поверхности ЛЦМ. Показано [1], что при длительном озонировании древесины образуются карбонил-, карбоксил- и гидроксилсодержащие соединения с алифатической углеродной цепью. При термодеструкции этих соединений образуются CO_2, CO, H_2O, а также CH_4, источником которого при Qr >1,4 ммоль/г, помимо остаточного ЛГ, может быть и алифатический углерод.

Таким образом, по данным ТГ/МС анализа ЛЦМ из озонированной древесины, область Qr, соответствующая снижению выхода CH_4 и CO, является областью эффективной делигнификации озоном.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Список литературы

1. Mamleeva. N. A., Autlov S. A.;Bazarnova N.G, Lunin V.V. Degradation of Polysaccharides and Lignin in Wood Ozonation // Russ. J. Bioorg. Chem. 2016. Vol. 42, N7. Pp. 694–699.
2. Бенько Е.М., Лунин В.В. Предобработка озоном лигноцеллюлозных материалов: влияние расхода озона на реакционную способность при ферментативном гидролизе в сахара // Химия растительного сырья. 2019. №4. С. 305–314.
3. Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В. Особенности образования продуктов окисления при озонировании древесины с различным содержанием воды // Журнал физ. химии. 2018. Т. 92, №9 С. 1402–1409.
4. Шарыпов В.И., Гришечко Л.И., Тарасова Л.С., Барышников С.В., Селзард А., Кузнецов Б.Н. Исследование термического разложения образцов лигнина, выделенных из древесины осины различными методами // J. Siberian Federal Univ. Chemistry. 2011. N3. Pp. 221–232.
5. Chen Y. Duan., J., Luo Y-h. Investigation of agricultural residues ***pyrolysis*** behavior under inert and oxidative conditions // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2008. Vol. 83. Pp. 165–173.
6. Yang H., Yan R., Chen H. et al. Characteristics of Hemicelluloses, Cellulose and Lignin Pyrolysis // Fuel. 2007. Vol. 86. P. 1781.
7. Мамлеева Н.А., Шумянцев А.В, Лунин В.В. Термический анализ озонированной древесины сосны // Журнал физ. химии. 2020. Т. 94, №3. С. 404–410.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.А. Бухтояров, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, 630128, Новосибирск, Россия, e-mail: buh@solid.nsc.ru, bychkov_a@solid.nsc.ru

Известно, что одним из важных параметров, отвечающих за эффективность процесса переработки растительного сырья, является содержание воды [1, 2]. Так, при снижении влажности с 60–80%, свойственных для свежесобранного сырья, до 20 % скорость биохимических реакций с участием целлюлозных и лигноцеллюлозных компонентов клеточных стенок и активность ферментов значительно уменьшается, а при влажности менее 12% процессы, ведущие к разложению низкомолекулярных веществ, практически останавливаются [3, 4].

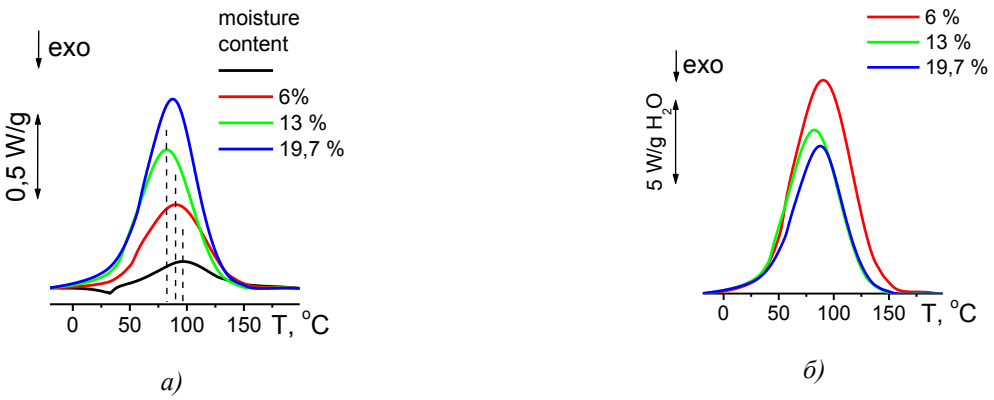
Цель данной работы – исследование зависимости эффективности механохимической переработки лигноцеллюлозного сырья от содержания воды.

Для понимания, как себя будет вести вода при высокоинтенсивных нагрузках, были проведены исследования температурных эффектов в образцах лигноцеллюлозного сырья.

Эндотермический тепловой эффект характерен даже для образца с минимальной влажностью. По мере увеличения содержания воды закономерно снижается температура максимумов эндо-эффекта.

Термоаналитические кривые были нормализованы на содержание воды. Видно, что наибольший тепловой эффект от выделения воды наблюдается при более низком её содержании. Причиной изменения теплового эффекта удаления воды из образцов, вероятно, является изменение характера поглощения воды. Помимо эффекта испарения [5] надо учитывать энергии межмолекулярных взаимодействий воды с полимерами лигноцеллюлозного сырья. Очевидно, что в начальные этапы сорбции воды подобные взаимодействия имеют преобладающий характер и при низкой влажности вклад межмолекулярных взаимодействии в тепловые эффекты будет максимальным.

Далее показано, что размер и морфология частиц продукта зависит от интенсивности воздействия и от влажности обрабатываемого материала (рис. 2).



а) *б)*

Рис. 1. Зависимость относительных тепловых эффектов от содержания воды: а) эндотермический эффект без учета воды; б) эффекты нормализованы на содержание воды

При содержании воды в сырье больше 12 % наблюдается резкое снижение эффективности измельчения, связанное с образованием крупных агрегатов из более мелких частиц продукта (рис. 3).

Показано, что для более эффективного измельчения следует использовать высокоинтенсивные режимы механохимической обработки и сырьё с влажностью менее 12 %.

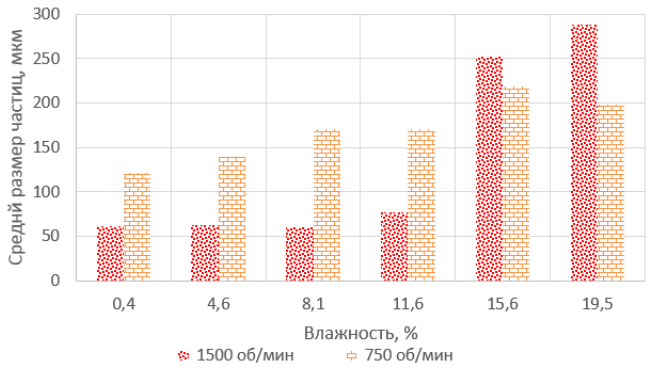


Рис. 2. Зависимость размера частиц от влажности сырья при низкой (750 об./мин) и высокой (1500 об./мин) интенсивности механохимической обработки.

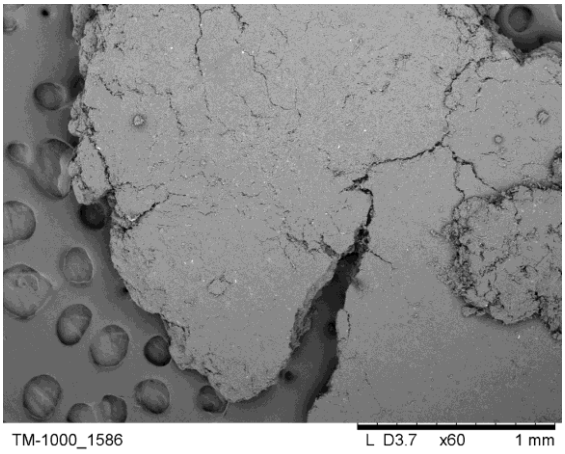


Рис. 3. Пример агрегата, отобранного из пробы продукта механической обработки (сырьё с влажностью 19,5 %, скорость вращения ротора 1500 об/мин).

Список литературы

1. Lomosky O.I., Lomovsky I.O. Mechanochemically assisted extraction. Enhancing Extraction Processes in the Food Industry. Contemporary food engineering series. N. Lebovka et al. (Ed.), Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2011. Pp. 61–398.
2. Воробьев Н.П., Никольский О.К. Проблемы контроля параметров технологических процессов АПК и пути их решения // Ползуновский вестник. 2002. №1. С. 65–78.
3. Севернев М.М., Терпиловский К.Ф., Майонов В.В. Механическое обезвоживание и термическая сушка высоковлажных кормов. М., 1980. 149 с.
4. Бычков А.Л., Бухтояров В.А., Ломовский О.И. Денатурация целлюлозолитических ферментов в присутствии воды // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. №19. С. 479–483.
5. Тютькова Е.А., Шапченкова О.А., Лоскутов С.Р. Термический анализ древесины лиственницы (larixgmelinii (rupr.) rupr.) // Химия растительного сырья. 2017. №2. С. 89–100.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ ВИХРЕВОЙ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЛИНИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.В. Кустов, А.А. Карелина, М.М. Литвинова, В.Г. Межов

Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, пр. имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660014, Россия, e-mail: alexkust@rambler.ru

В зависимости от нагрузки по пару (газу), на контактных ступенях наблюдается определенный гидродинамический режим течения газа и жидкости. Визуальное наблюдение (рис. 1) за перемещением струй газа, выходящих из каналов осевых и тангенциальных завихрителей, показывает их некоторое различие в траектории движения. Для осевых завихрителей струя газа при выходе из каналов устремляется в верх, а в тангенциальных – к периферии аппарата. Поэтому при малых расходах газа, когда сила инерции незначительна, на ступени с осевыми завихрителями наблюдается брызгоунос. Кроме того, с целью обеспечения газосодержания по всему объему жидкости на ступени ширина каналов для прохода газа в осевых завихрителях должна быть выполнена равной толщине вращающегося газожидкостного слоя [1, 2].

При увеличении расхода наблюдается струйное течение газа. При ширине канала $\delta_0 < (0{,}5 - 2)$ мм во всем объеме жидкости на ступени наблюдаются пузырьки газа; при $\delta_0 > 2$ мм отмечается граница между движущимися в жидкости струями и пеной, размещенной в верхней части ступени.



Рис. 1. Режимы газожидкостной смеси на ступени. Режимы: а – пенный; б – кольцевой; в – пленочный. D_c = 114 мм $R_з$ = 44 мм.

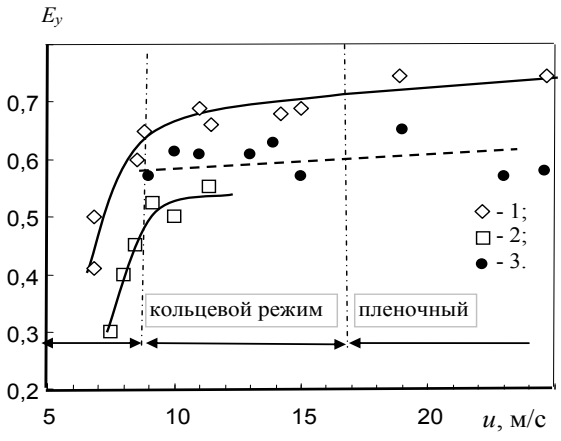


Рис. 2. Зависимость эффективности контактной вихревой ступени с тангенциальным завихрителем от скорости паров этилового спирта в каналах.

D_c = 0,1 м, $R_з$ = 0,44, n = 36 шт., $\delta_о$ = 1 мм, V = 150 мл, $R_ф$ = 0,8–1,5. Экспериментальные точки (1–3): 1 – m = 1; 2 – 0,2; 3 – 0,75

С дальнейшим увеличением расхода наблюдается пенный режим, в котором зона жидкости со струями газа исчезает, образуется сплошная подвижная пена.

Как показали исследования адиабатной ректификации гидролизного этилового спирта, эффективность контактных ступеней в барботажном режиме составила E_y = 0,3–0,4 (рис. 2), что не противоречит известным данным [3]. В кольцевом режиме течения эффективность контактной ступени возрастает в 1,7–2,0 раза, что вызвано увеличением межфазной поверхности и турбулентностью. Дальнейшее увеличение скорости пара при пленочном режиме не приводит к резкому повышению эффективности ступени, что также отмечалось в работе [4, 5].

Величина эффективности, рассчитанная через число теоретических и действительных тарелок с использованием измеренной концентрации этанола в паре на верхней (21) ступени колонны (точки 3 на рис. 2), составила E_y = 0,5–0,75.

Эти средние значения эффективности, полученные по результатам работы всех ступеней колонны, согласуются с данными для отдельных ступеней (точки 1 и 2, соответственно на 5 и 12 ступени) и, таким образом, подтверждают достоверность представляемых величин.

Характерные значения межфазной поверхности контакта на ступени и коэффициента массоотдачи в жидкой фазе β_x от скорости пара представлены на рисунке 3. Наблюдается неодинаковый рост величин межфазной поверхности $a = (4–7)\times10^3$ м$^{-1}$ и коэффициента массоотдачи $\beta_x = (3–4)\times10^{-3}$ м/с, с увеличением скорости пара, что подтверждает известное представление о влиянии на массообмен не только гидродинамики ступени, но и тепловых эффектов.

Согласно полученным данным, показанным на рисунке 4, с увеличением тангенса угла наклона равновесной кривой m, эффективность контактной вихревой ступени возрастает.

Увеличение межфазной поверхности на вихревой контактной ступени с ростом скорости пара при ректификации этилового спирта технического не приводит к одинаковому росту массоотдачи на ней.

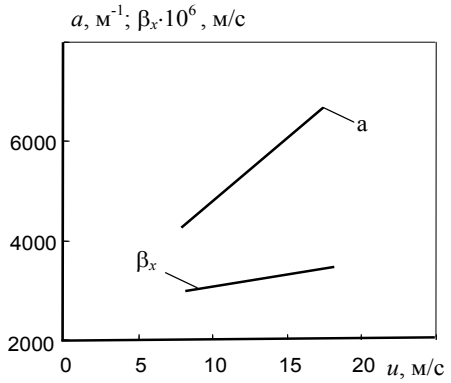


Рис. 3. Зависимость межфазной поверхности и коэффициента массоотдачи от скорости газа в каналах завихрителя. D_c = 0,1 м, n = 36 шт., $\delta_о$ = 1 мм, V = 150 мл, $R_ф$ = 0,8–1,5; m = 2,5

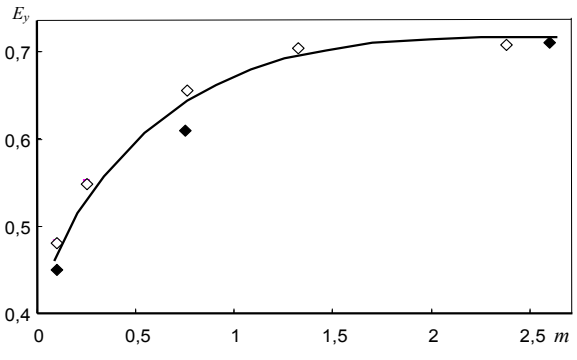


Рис. 4. Зависимость эффективности вихревой ступени от тангенса угла наклона равновесной кривой. D_c = 0,1 м, n = 36 шт., $\delta_о$ = 1 мм, V = 150 мл, $R_ф$ = 0,8–1,5.

Список литературы

1. Войнов Н.А., Кустов А.В., Николаев Н.А. Получение безводного этанола при ректификации под вакуумом // Хвойные бореальной зоны. 2012. №3-4. С. 373–378.
2. Кустов А.В. Гидродинамика и массообмен на вихревых ректификационных ступенях при переработки растительного сырья : дис. … канд.техн.наук. Красноярск: СибГТУ. 2010.
3. Рамм В.М. Абсорбция газов. М., 1975. 665 с.
4. Войнов Н.А., Николаев Н.А., Кустов А.В. Гидродинамика и массообмен в вихревой ректификационной колонне // Химическая промышленность. 2008. Т. 85, №8. С. 413–419.
5. Овчинников А.А. Динамика двухфазных закрученных турбулентных течений в вихревых сепараторах. Казань, 2005. 288 с.
6. Войнов Н.А., Николаев Н.А., Кустов А.В., Николаев А.Н., Тароватый Д.Н. Вихревые контактные ступени для ректификации // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 173–184.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СИЛЫ ИНЕРЦИИ НА ДИАМЕТР ПУЗЫРЯ ПРИ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССАХ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

М.М. Литвинова*, А.А. Карелина, А.В. Кустов, Я.С. Гончарова

Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, пр. имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660014, Россия, e-mail: marg32883@gmail.com

В статье рассматривается вопрос определения диаметра парового пузыря образующегося на вихревой ректификационной ступени. В известной формуле для определения диаметра пузырей учтено влияние силы инерции, возникающей при работе ректификационной колонны при вращении газожидкостного слоя на контактной ступени.

Анализ возможных путей интенсификации масоопередачи в системе газ-жидкость показывает, что использование для проведения этих процессов конструкций барботажных аппаратов не обеспечивает существенного повышения производительности и эффективности. В связи с этим, применение центробежного ускорения является наиболее простым способом интенсификации массообмена. Вращение потока способствует дроблению пузырьков пара на ступени и предотвращает капельный унос, за счет действия инерции.

Существует несколько подходов для определения диаметра пузыря. Для медленного процесса условия отрыва пузыря представляют как равновесие сил поверхностного натяжения, удерживающих пузырь по периметру отверстия, и равнодействующей сил веса и Архимеда, отрывающей пузырь. Условие равновесия записано в виде [1]:

$$\frac{\pi \cdot d_n^3}{6} \cdot \left(\rho - \rho_{г-ж}\right) = \pi \cdot d \cdot \sigma , \qquad (1)$$

где d_n – диаметр пузыря, м; d – диаметр отверстия для выхода газа, м; σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, Н/м, дает следующее выражение

$$d_n = \sqrt[3]{0{,}89 \cdot \frac{6 \cdot d \cdot \sigma}{g \cdot \left|\rho - \rho_г\right|}} . \qquad (2)$$

Известен процесс диспергирования, который рассматривают также с позиций гидродинамической неустойчивости, исходя из которой получено [2]

$$d_n = 3{,}48 \cdot \left(\frac{\sigma^3}{c_T^3 \cdot \rho^3 \cdot \varepsilon_0^2} \right)^{1/5} , \qquad (3)$$

где ε_0 – диссипация энергии в единице массы сплошной среды, Вт/кг; ρ – плотность жидкости, кг/м^3; $c_т$ – коэффициент сопротивления.

Диссипация энергии, входящая в уравнение (3), рассчитывалась по формуле $\varepsilon = E_{вн}/m$.

* Участие в VIII всероссийская конференция с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» при поддержке Краевого государственного автономного учреждения «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности».

В предположении, что диссипация энергии происходит за счет внешнего трения о стенки и дно ступени ($E_{внеш}$) и внутреннего трения слоев жидкости и пузырьков газа ($E_{вн}$), можно записать [1, 4]

$$E_{вн} = Q_г \rho_г \frac{u_г^2}{2} + Q_ж \rho H_ж g - Q_{г-ж} \rho_{г-ж} H_{г-ж} g - J \frac{w^2}{2} - \tau_{г-ж} f R w , \quad (4)$$

где $Q_г$, $Q_ж$, $Q_{г-ж}$ – расходы газа (пара), жидкости и газожидкостной смеси, соответственно, м^3/с; $\rho_г$, ρ, $\rho_{г-ж}$ – плотность газа (пара), жидкости и газожидкостной смеси, соответственно, кг/м^3; $u_г$ – скорость газа, м/с; H_0 – высота столба жидкости, м; H – высота газожидкостного столба, м; g – ускорение свободного падения, м/с^2; w – угловая скорость вращения газожидкостной смеси, с$^{-1}$; $\tau_{г-ж}$ – касательные напряжения на границе контакта жидкости и газа, Па; f – площадь контакта, м^2; $R_э$ – радиус завихрителя, м.

Расчетные значения диаметра пузырьков газа, проведенные по изложенной методике, имеют большую величину (рис. 1, пунктирная линия) в сравнении с опытными. Это позволяет предположить, что дробление пузырьков газа на ступени обеспечивается не только силами внутреннего трения между вращающимися газожидкостными слоями, но и за счет давления, вызванного силами инерции. Исходя из общей зависимости для мощности:

$$N = F \cdot v , \quad (5)$$

где F – действующая сила, Н; v – скорость, м/с.

Можно определить величину энергии, создаваемой силой инерции:

$$N = m \cdot \varpi^3 \cdot R^2 , \quad (6)$$

где m – масса жидкости на контактной ступени, кг; R – радиус завихрителя, м; ω – угловая скорость газожидкостного слоя, с$^{-1}$.

Исследование структуры газожидкостной смеси осуществлялась путем фотографирования вращающегося газожидкостного слоя. Диаметр пузыря определялся как средне поверхностный по известной формуле

$$d_n = \sqrt{\frac{\sum n_i \cdot d_i^2}{\sum n_i}} , \quad (7)$$

где n_i – количество пузырей определенного размера; d_i – диаметр пузыря, м.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений диаметра газового пузыря представлено на рисунке 3. Сплошная линия на рисунке – значение диаметра пузыря с учетом мощности, создаваемой силой инерции.

Как видно, учет мощности, создаваемой силой инерции (зависимость (6)) в выражении (4) позволяет приблизить расчетные значения диаметра пузыря к экспериментальным.

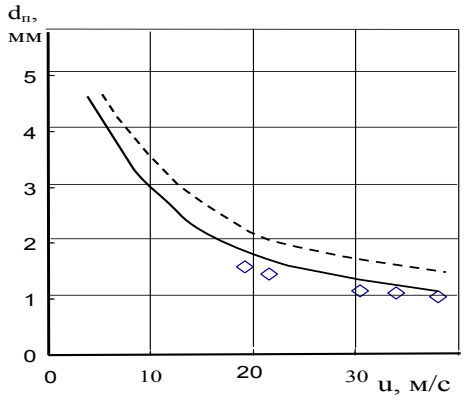


Рис. 1. Зависимость среднеповерхностного диаметра пузыря от скорости газа в каналах тангенциального завихрителя. Экспериментальные точки: D = 330 мм, $\delta_о$= 15 мм, l = 15 мм. n = 8 шт, V = 2 л. Пунктирная линия линия – расчет по уравнению (4) без учета выражения (6); сплошная линия – расчет по уравнению (4) с учетом выражения (6)

Газосодержание. В начале кольцевого режима величина газосодержания на ступени не зависит от фактора крутки *f/F* (рис. 2). С ростом скорости газа в каналах наблюдается снижение газосодержания (рис. 2а), что вызвано уменьшением диаметра пузырьков за счет их дробления и сжатия. Для оценки величины газосодержания получено соотношение:

$$\varphi = Cu^{-0,8}\left(\sigma / \sigma_o\right)^{0,25}, \qquad (8)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения рабочей жидкости; σ_o – коэффициент поверхностного натяжения воды при температуре 20 °С.

Величина константы С определяется из начальных условий

Экспериментальные данные позволили рассчитать межфазную поверхность слоя жидкости на вихревой ступени (рис. 3).

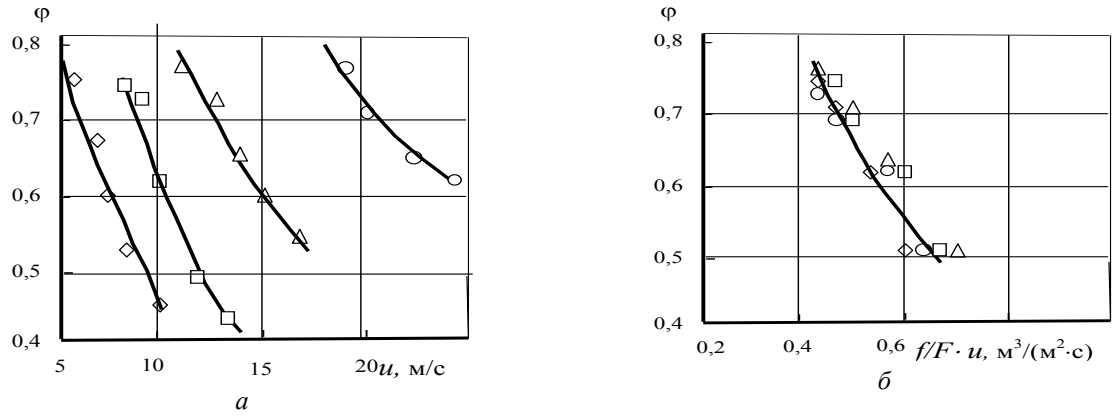


Рис. 2. Зависимости газосодержания от скорости газа в каналах (а) и параметра *f/F u* (б) при $R_э$ = 44 мм, D_c = 110 мм, *V* = 200 мл на системе этиловый спирт – вода. ◇ – *f/F* = 0,089; □ – 0,04; △ – 0,032; ○ – 0,022.

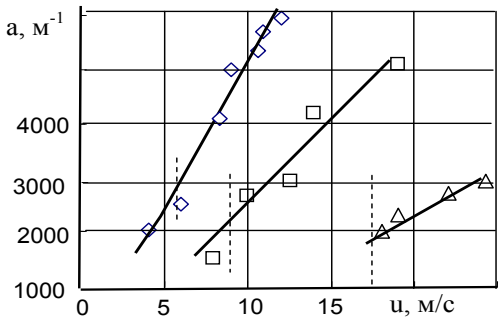


Рис. 5. Зависимость межфазной поверхности от скорости газа в канале завихрителя. δ_o = 1 ÷ 2 мм. ◇ – *f/F* = 0,045; □ – 0,03; △ – 0,02. Линии из точек – начало кольцевого режима

Полученная зависимость для определения диаметра парового пузыря, предложенная в данной статье, позволяет приблизить расчетные значения к экспериментальным. Это, в свою очередь, дает возможность более точно подходить к расчету ректификационных колонн, применяемых при получении и очистки этапола, получаемого на основе гидролизата растительного сырья.

Список литературы

1. Войнов Н.А., Кустов А.В., Николаев Н.А. Получение безводного этанола при ректификации под вакуумом // Хвойные бореальной зоны. 2012. №3-4. С. 373–378
2. Войнов Н.А., Николаев Н.А., Кустов А.В. Гидродинамика и массообмен в вихревой ректификационной колонне // Химическая промышленность. 2008. Т. 85, №8. С. 413–419.
3. Кустов А.В. Гидродинамика и массообмен на вихревых ректификационных ступенях при переработки растительного сырья : Дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 2010.

СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ СМЕСИ НА ВИХРЕВОЙ КОНТАКТНОЙ СТУПЕНИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.А. Карелина*, **М.М. Литвинова, А.В. Кустов**

Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, пр. имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660014, Россия, e-mail: karelina.alexandra@mail.ru

Анализ возможных путей интенсификации масоопередачи в системе газ-жидкость при переработке растительного сырья показывает, что использование для проведения этих процессов конструкций барботажных аппаратов не обеспечивает существенного повышения производительности и эффективности. Определение величины скорости вращения газожидкостного слоя необходимо, прежде всего, для расчета его основных параметров (таких как высота и толщина вращающего слоя) [1, 2].

Схема стенда (рис. 1) для исследования гидродинамики включает в себя цилиндр, выполненный из оргстекла толщиной 1–2,5 мм, диаметр которого составляет до 250 мм, завихритель 4 и система воздухообеспечения 1.

В зависимости от нагрузки по пару (газу), на контактных ступенях наблюдается определенный гидродинамический режим течения газа и жидкости. Визуальное наблюдение (рис. 2) за перемещением струй газа, выходящих из каналов осевых и тангенциальных завихрителей, показывает их некоторое различие в траектории движения. Для осевых завихрителей струя газа при выходе из каналов устремляется в верх, а в тангенциальных – к периферии аппарата. Поэтому при малых расходах газа, когда сила инерции незначительна, на ступени с осевыми завихрителями наблюдается брызгоунос. Кроме того, с целью обеспечения газосодержания по всему объему жидкости на ступени ширина каналов для прохода газа в осевых завихрителях должна быть выполнена равной толщине вращающегося газожидкостного слоя [1, 2]. При увеличении расхода наблюдается струйное течение газа. При ширине канала $\delta_0 < (0{,}5–2)$ мм во всем объеме жидкости на ступени наблюдаются пузырьки газа; при $\delta_0 > 2$ мм отмечается граница между движущимися в жидкости струями и пеной, размещенной в верхней части ступени. С дальнейшим увеличением расхода наблюдается пенный режим, в котором зона жидкости со струями газа исчезает, образуется сплошная подвижная пена.

Исходя из теоремы об изменении кинетического момента, определим связь между угловой скоростью газожидкостного слоя на ступени и ее конструктивными параметрами [1, 2]:

$$J\frac{dw}{dt} = M_{вр} - M_{тр}, \qquad (1)$$

где J – момент инерции, Н·м; w – угловая скорость, $с^{-1}$; t – время, с; $M_{вр}$ – момент, обеспечивающий вращение газожидкостного слоя, Н·м; $M_{тр}$ – момент сил трения о стенки и дно ступени, Н·м.

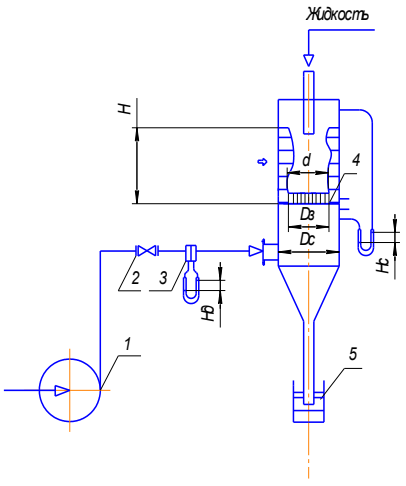


Рис. 1. Стенд для исследования гидродинамики. 1 – компрессор; 2 – вентиль; 3 – диафрагма; 4 – тангенциальный завихритель; 5 – гидрозатвор.



Рис. 2. Режимы газожидкостной смеси на ступени. Режимы: а – пенный; б – кольцевой; в – пленочный. D_c = 114 мм $R_з$ = 44 мм.

* Участие в VIII всероссийская конференция с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» при поддержке Краевого государственного автономного учреждения «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности».

Можно получить

$$J\frac{dw}{dt}=\frac{\lambda_{г-ж}}{8}\cdot\frac{\rho_г\cdot u^2}{2}\cdot(f+f_{стр})\cdot R_з\cdot\cos\alpha-\frac{\lambda_o\cdot\rho_{гж}\cdot u^2_{г-ж}}{8}\cdot\pi\cdot(R_c^2-R_1^2)\cdot(R_c-R_1)\cdot \quad (2)$$

При переходе из пенного режима в кольцевой

$$\frac{\lambda_{г-ж}\rho_г u^2_{кр}}{8}(f+f_{сп})\cos\alpha=\frac{\lambda_o\rho_{г-ж}u_0^2}{8}\pi_c(R_c^2-R_1^2)(R_c-R_1)\cdot \quad (3)$$

Приняв, что скорость вращения газожидкостного слоя у стенки $u_{г\text{-}ж}=wR_c$, поверхность контакта струй газа, выходящих из каналов завихрителя, с жидкостью $f=n\cdot l_d\cdot h$, получим

$$w=\left[\frac{\lambda_{г-ж}}{\lambda_0}\frac{\rho_г}{\rho_{г-ж}}\frac{(f+f_{сп})\cos\alpha}{\pi(R_c^2-R_1^2)(R_c-R_1)}\frac{u^2_{кр}}{R_c^2}\right]^{0,5}, \quad (4)$$

где n – количество каналов; l_d – ширина канала на выходе, равная дуге окружности, м; h – высота канала, м.

Экспериментальные значения угловой скорости, представлены на рисунке 3. Расчетные значения угловой скорости (пунктирная линия на рисунке 3) не согласуются с опытными. Это вызвано тем, что при выводе уравнения (6) газожидкостный слой представляли, как твердое тело, то есть не учитывались касательные напряжения между вращающимися слоями пены.

Повышение скорости газа в каналах и площади сечения приводит к увеличению угловой скорости газожидкостного слоя на ступени. Определен параметр (коэффициент проскальзывания) $K=w/w_{on}$, который составил 2,5–3,0, что позволяет по уравнению (4) и зависимостям $w=f(u)$ проводить оценку угловой скорости газожидкостной смеси.

Для определения скорости [1–3] был проведен ряд исследований по изучению влияния конструктивных параметров и физических свойств газа и жидкости на скорость вращения слоя. С увеличением коэффициента вязкости жидкости ($\mu_ж/\mu_г > 78$), для перехода в кольцевой режим течения требуется большая скорость газа в каналах завихрителя. Увеличение угла наклона каналов также приводит к росту скорости газа (рис. 4).

Согласно имеющимся литературным данным [3], с увеличением радиуса завихрителя переход в кольцевой режим течения наблюдается при меньшей скорости газа, что обусловлено увеличением крутящего момента. Влияние ширины зазора и количества каналов на величину $u_{кр}$, представлено на рисунке 5.

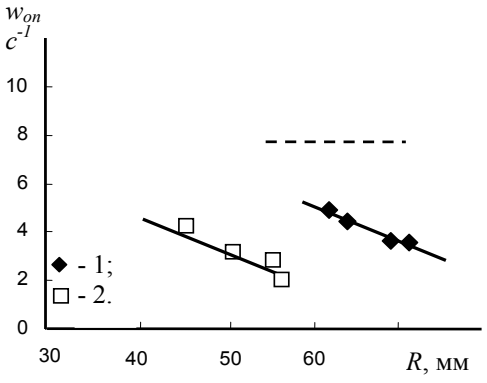
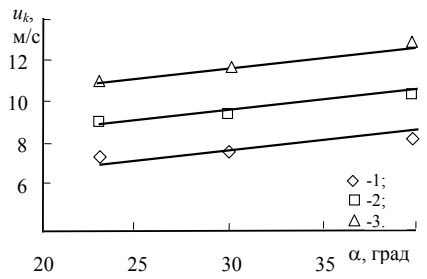
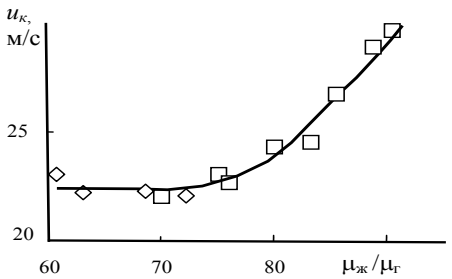


Рис. 3. Зависимость угловой скорости газожидкостного слоя от радиуса вращения и скорости газа в каналах при $u=u_к$. R_c = 74 мм, δ_0 = 1 мм, h = 5 мм, V = 400 мл. Экспериментальные точки (1–2):
1 – $R_з$ = 44 мм; 2 – $R_з$ = 65 мм. Пунктирная линия расчет по уравнению (6)



а



б

Рис. 4. Зависимость критической скорости газа от угла наклона каналов (а) и вязкости жидкости (б) на ступени. $R_з$ = 44 мм, δ_0 = 2 мм, n = 36 шт, α = 23°. Экспериментальные точки: а) (1–3): 1 – V = 100 мл; 2 – 200; 3 – 400. б) (1–2): 1 – вода при температуре 10 – 60 °С; 2 – эмульсия глицерина.

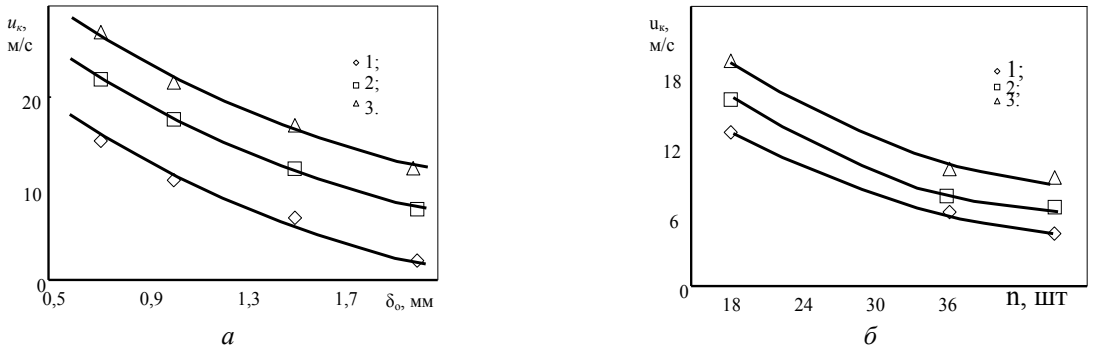


Рис. 5. Зависимость критической скорости газа от конструктивных параметров контактной ступени с тангенциальным завихрителем. D_c = 120 мм, δ_0 = 0,5–2 мм, n = 30–45 шт., α = 23°, t = 15 °С. Экспериментальные точки (1–3): 1 – V = 100 мл; 2 – 200; 3 – 300.

Список литературы

1. Войнов Н.А., Кустов А.В., Николаев Н.А. Получение безводного этанола при ректификации под вакуумом // Хвойные бореальной зоны. 2012. №3-4. С. 373–378
2. Кустов А.В. Гидродинамика и массообмен на вихревых ректификационных ступенях при переработки растительного сырья : Дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 2010.
3. Войнов Н.А., Николаев Н.А., Кустов А.В. Гидродинамика и массообмен в вихревой ректификационной колонне // Химическая промышленность. 2008. Т. 85, №8. С. 413–419.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.Е. Стась, А.В. Михейлис

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, Россия, e-mail: irinastas@gmail.com

Значимость полимерных материалов в жизни человека все более побуждает исследователей к поиску новых свойств высокомолекулярных соединений и их растворов. Эффекты, возникающих при взаимодействии структурированной воды и высокомолекулярных соединений в настоящее время являются мало изученными и представляют значительный интерес. При использовании в качестве растворителя биополимеров облученной низко интенсивным электромагнитным полем (ЭМП) воды возможно получение продуктов, отличающихся своими свойствами и техническими характеристиками. Отмечено, что полевые эффекты в большей степени характерны для растворов полимерных соединений, способных к образованию водородных связей [1]. К таким веществам можно отнести многие полипептиды и полисахариды. Воздействие электромагнитного поля существенно изменяет свойства и, предположительно, структуру воды [2]. Поэтому можно ожидать изменения характера сольватационных процессов в облученной воде, которые, в свою очередь, определяют форму макромолекул и степень их ассоциации, и, как следствие, вязкость растворов высокомолекулярных соединений.

В качестве объекта исследования выбраны водные растворы пищевой карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Данный полимер отличается высокой гидрофильностью, способен набухать и растворяться в воде, образуя вязкие растворы.

Цель данной работы – установить характер изменения реологических свойств водных растворов пищевой карбоксиметилцеллюлозы, приготовленных на облученной электромагнитным полем воде.

Облучение воды проводили с помощью генератора высокочастотных сигналов Г3-19А в ячейке емкостного типа в течение 3 ч. Для облучения была выбрана частота 170 МГц, т.к. ранее было показано, что свойства деионизованной воды, которая использовалась в эксперименте, в наибольшей степени изменяются в результате воздействия поля именно этой частоты [3]. С помощью ротационного вискозиметра HaakeVT-550 исследован характер течения водных растворов пищевой КМЦ различной концентрации от 0.1 до 0.5 г/100 мл, приготовленных на облученной и необлученной ЭМП воде. Кривые течения представлены на рисунке 1.

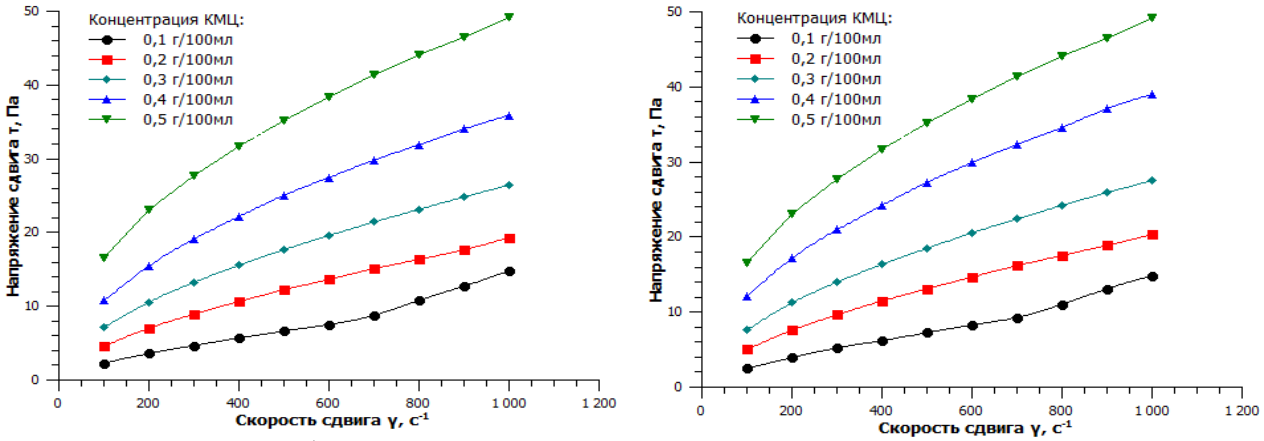


Рис. 1. Кривые течения растворов КМЦ, приготовленных на а) облученной (170 МГц) и б) необлученной деионизованной воде

По кривым течения в соответствии с законом Оствальда-де Виля [2] рассчитаны индексы течения n, характеризующие степень отклонение свойств растворов от ньютоновской жидкости. По результатам, представленным в таблице 1, можно отметить, что для растворов характерны свойства псевдопластических жидкостей.

С увеличением концентрации наблюдается закономерное отклонение свойств растворов от свойств ньютоновской жидкости, а для растворов одной концентрации более псевдопластичные свойства проявляются в водных системах с предварительно облученным растворителем.

Если обратиться к кривым вязкости (рис. 2), то можно отметить следующее. При концентрации полимера 0.1 г/100мл при скорости сдвига 100 $с^{-1}$, раствор, приготовленный на облученной ЭМП воде, имеет эффективную вязкость выше на 8% по сравнению с контрольным образцом.

С увеличением скорости сдвига наблюдается снижение эффективной вязкости. Это связано с разрушением структуры водной системы и перестроением цепочек макромолекул параллельно направлению плоскости течения жидкости. Снижение продолжается вплоть до достижения минимальной ньютоновской вязкости. Для растворов на облученной воде данные значения достигаются при скорости сдвига $\gamma = 700$ $с^{-1}$, а для необлученных $\gamma = 600$ $с^{-1}$ (рис.3). Это указывает на более сильное взаимодействие макромолекул с необлученным растворителем. В дальнейшем вязкость растворов изменяется за счет того, что требуется в основном только преодоление сил трения между слоями растворителя.

С ростом концентрации наблюдается тенденция к росту градиента вязкости в области малых скоростей сдвига, что объясняется усилением псевдопластических свойств растворов. Заметно увеличение при скорости сдвига $\gamma = 100$ $с^{-1}$ эффективной вязкости (рис. 3) растворов, приготовленных с применением обработанной ЭМП полем воды по сравнению с контрольными образцами: от 9% для растворов с содержанием КМЦ 0.2 г/100мл (рис. 3а) до 14% при концентрации карбоксиметилцеллюлозы С=0.5 г/100 мл (рис. 3г).

Таблица 1. Индексы течения растворов КМЦ (n), рассчитанные согласно закону Оствальда-де Виля

Концентрация, г/100 мл	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
n (контрольные образцы)	0,78	0,62	0,56	0,50	0,47
n (растворы на облученной воде)	0,75	0,60	0,55	0,48	0,45

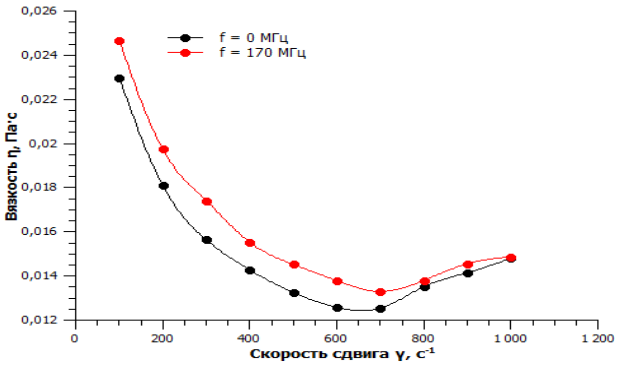


Рисунок 2 Кривые вязкости 0,10 г/100 мл растворов КМЦ, приготовленных на облученной (170 МГц) и необлученной воде

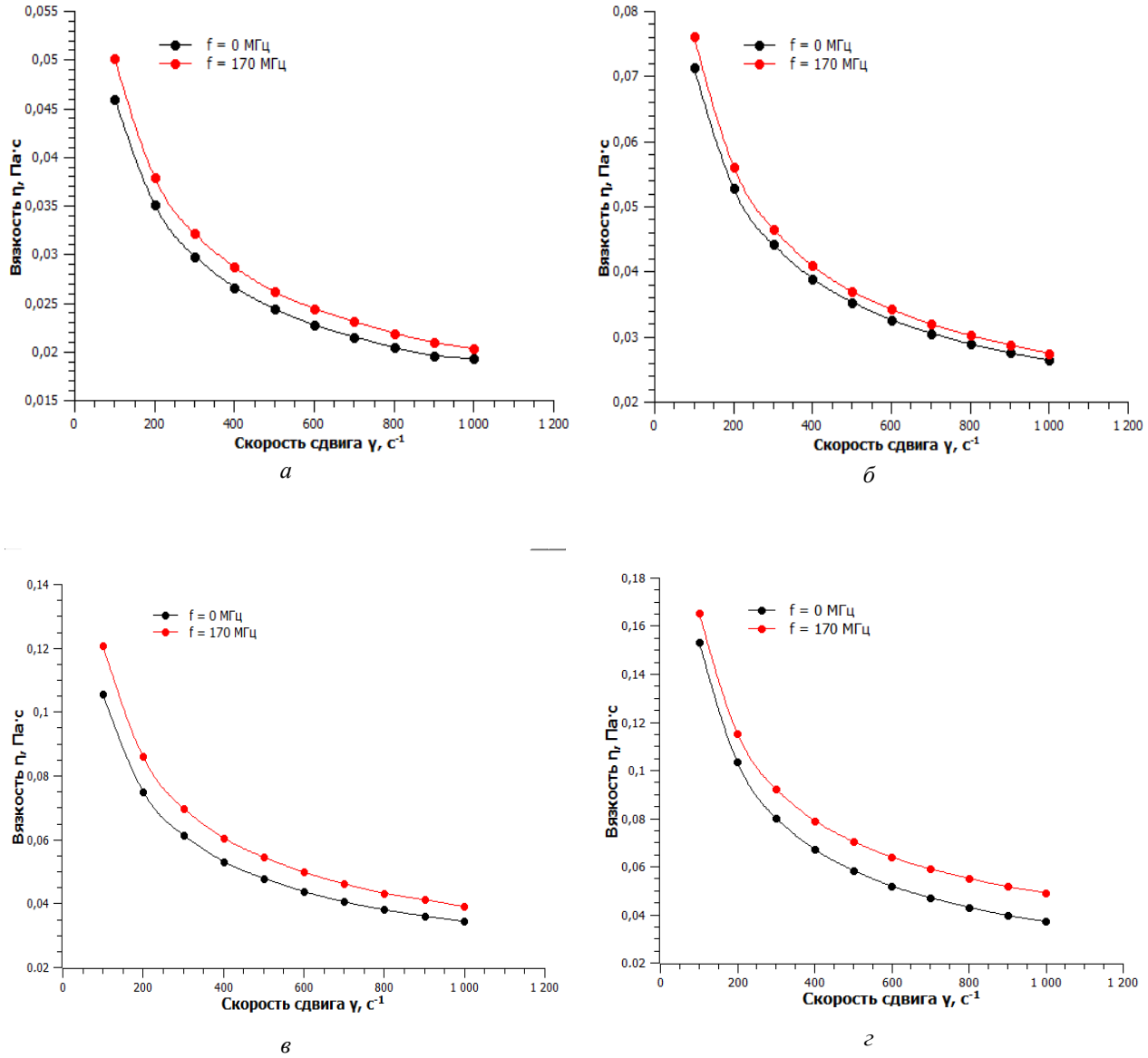


Рис. 3. Кривые вязкости водных растворов пищевой КМЦ различной концентрации, приготовленных на облученной (170 МГц) и необлученной воде: а) 0.20 г/100 мл; б) 0.30 г/100 мл; в) 0.40 г/100 мл; г) 0.50 г/100 мл.

Проведенные исследования позволяют высказать предположение, что изменение реологических свойств водных растворов КМЦ при использовании в качестве растворителя облученной ЭМП воды связано с иным конформационным строением макромолекул полимера. В облученном и необлученном растворителе возможны различия в характере внутри и межмолекулярных водородных связей между водой и полимером.

Список литературы

1. Silva B.L.L.D., Costa B.S., Garcia-Rojas E.E. Binary and Ternary Mixtures of Biopolymers and Water: Viscosity, Refractive Index, and Density //International Journal of Thermophysics. 2016. Vol. 37, N8. Pp. 79–85.
2. Маслов А.М. Аппараты для термообработки высоковязких жидкостей Л., 1980.176 с.
3. Чиркова В.Ю., Шарлаева Е.А., Стась И.Е. Изменение когезионных и адгезионных характеристик воды как результат электромагнитного воздействия // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9, N2. С. 222–231.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ПЛЕНОК ХИТОЗАНА

Е.А. Попова, И.Е. Стась

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, Россия, e-mail: irinastas@gmail.com

Важными технологическими характеристиками при получении необходимого материала с использованием полимеров являются степень набухания, критическая концентрация гелеобразования и вязкость полученных растворов. В настоящее время большинство способов регулирования данных параметров относятся к химическим (изменение степени замещения при синтезе, кислотности среды и содержания электролитов) и физическим (ультразвук, степень механической деструкции сырья). Достижение требуемых технологических характеристик путем использования в качестве растворителя облученной электромагнитным полем (ЭМП) воды, может существенно сократить себестоимость продукта как за счет исключения применения химических реактивов, так и за счет снижения энергетических затрат. Варьируя частоту ЭМП и время экспозиции, возможно получение продуктов, отличающихся своими свойствами и техническими характеристиками. Проведенные ранее исследования показали влияние предварительной обработки воды ЭМП на степень набухания и вязкость растворов желатина [1, 2]. Установлено снижение светопропускания и вязкости щелочных растворов низкозамещенной карбоксиметилцеллюлозы [3]. Обнаружено изменение оптических свойств и вязкости обработанных ЭМП растворов КМЦ и Na-КМЦ [3]. При этом выявлена зависимость степени изменения параметров от концентрации, продолжительности электромагнитной обработки и частоты ЭМП.

Цель данной работы – изучение свойств растворов хитозана различной концентрации, приготовленных на облученной ЭМП различных частот воде, а также изучение сорбционной способности пленок хитозана, полученных из этих растворов.

Хитозан – производное природного полисахарида хитина, обладающее рядом свойств, привлекательных во многих областях науки, биотехнологии и медицины. Одним из достоинств данного биополимера является разнообразие, возобновляемость и неограниченность его сырьевых источников [4]. В основе получения хитозана лежит реакция отщепления от структурной единицы хитина – ацетильной группировки. Хитин – это один из наиболее распространенных биополимеров. По химическому строению и свойствам напоминает целлюлозу. В настоящее время большую часть хитина и соответственно хитозана получают из отходов переработки морепродуктов – различных рачков, креветок, криля. Доступным источником получения хитина и хитозана являются также грибы. Ещё одним перспективным источником получения хитина являются диатомовые водоросли – основная часть фитопланктона. На основе хитозана можно получать биоматериалы различной структуры: порошки, пленки, гели, наночастицы, волокна, растворы и губки [5]. Способность растворов хитозана к пленкообразованию позволяет получать ранозаживляющие покрытия. Такие покрытия защищают раны от попадания и размножения микроорганизмов, ускоряют процессы ранозаживления, не допускают пересыхания и отмокания поверхности. Сорбционные свойства хитозана позволяют применять пленки из него для разделения различных веществ [6].

Растворы хитозана готовили по следующей методике: в мерную колбу объёмом 50 мл наливали две трети расчетного объема 2% раствора уксусной кислоты, засыпали навеску порошка хитозана при перемешивании и оставляли для набухания и растворения на сутки при температуре 23±2 °С. Через сутки растворы разбавляли до 50 мл 2% уксусной кислотой. Выбор в качестве растворителя 2% уксусной кислоты обусловлен ее широким применением в научных исследованиях и практических приложениях для приготовления растворов и пленок хитозана.

Проведены исследования свойств растворов хитозана в зависимости от их концентрации в интервале 0,1-0,5%. Показано увеличение удельной электропроводности и pH растворов хитозана при увеличении их концентрации: с æ=0,83мСм/см и pH=2,84 для 0,1% растворов до æ=1,23мСм/см и pH=3,23 для 0,5% растворов. Применение в качестве растворителя обработанной ЭМП воды не оказывает существенного влияния на изменение данных свойств растворов. Измерения проведены для одной частоты ЭМП – 130 МГц.

Чувствительными к действию ЭМП оказались такие свойства растворов как светопропускание, поверхностное натяжение и вязкость. При увеличении концентрации хитозана наблюдалось снижение светопропускания с 89 до 69%, при этом для растворов, приготовленных на облученной ЭМП воде (130 МГц) светопропускание оказалось выше на 4,0-4,9% в зависимости от концентрации полимера. Вязкость облученных растворов была ниже по сравнению с контрольными образцами на 7,8–10,2%.

Изучена зависимость вязкости 0,5% растворов хитозана, от частоты предварительной обработки воды ЭМП. Влияние разных частот на вязкость неоднозначно, наблюдается как увеличение вязкости, так и её уменьшение. Наибольшие эффекты зафиксированы на частоте 110 МГц – наблюдается уменьшение вязкости раствора на 5,0% по сравнению с раствором, приготовленным на воде, не подвергавшейся электромагнитной обработке; на частоте 70 МГц наблюдается увеличение вязкости на 2,7% (рис. 1).

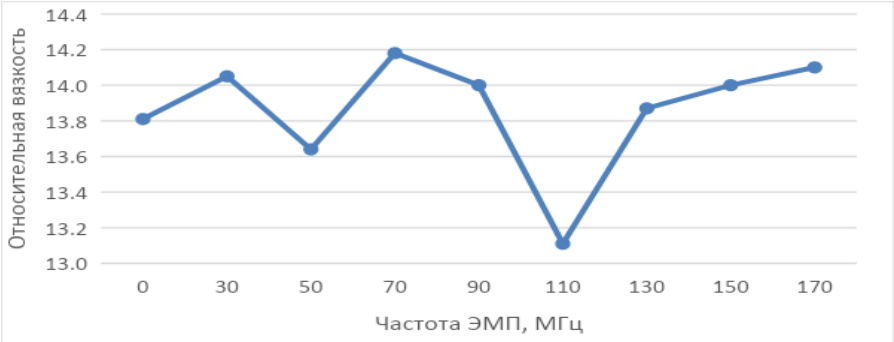


Рис. 1. Изменение относительной вязкости 0,5% раствора хитозана в зависимости от частоты ЭМП

Установлена зависимость поверхностного натяжения растворов хитозана от частоты ЭМП. Хитозан относится к поверхностно-неактивным веществами не влияет на поверхностное натяжение воды, однако в растворе кислоты он протонируется и находится в форме полиэлектролита, приобретает свойства поверхностно активного вещества, т.е. понижает поверхностное натяжение воды. Влияние предварительной электромагнитной обработки воды на поверхностное натяжение растворов хитозана проявляется неоднозначно. Наблюдается как повышение поверхностного натяжения при частоте 90 МГц на 4,0%, так и уменьшение при частоте 130 МГц на 8,3%.

Была исследования кинетика набухания пленок, полученных из 2% раствора хитозана. Сорбцию паров воды проводили по методике, описанной в [7]. Для этого пленки из хитозана выдерживали в парах воды в герметично закрытых сосудах при температуре 23±2 °С. Количество поглощенных пленками паров определяли путем взвешивания исходной и набухшей пленок.

Показано повышение сорбционной способности пленок хитозана, полученных с использованием облученной воды – максимально на 5% для частот 110 и 130 МГц (рис. 3).

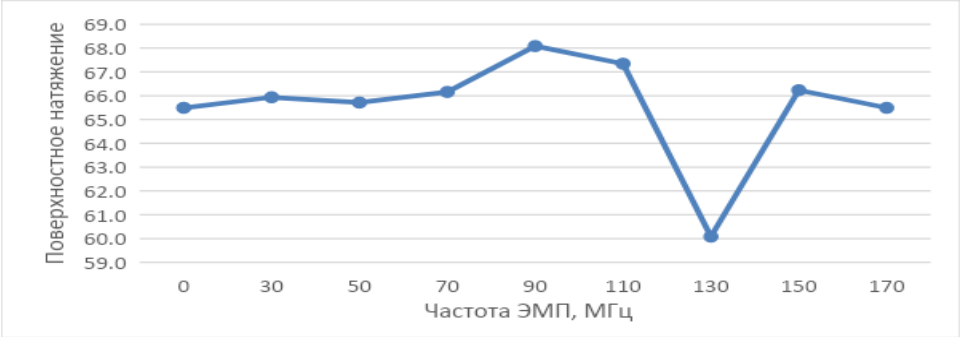


Рис. 2. Изменение поверхностного натяжения (мН/м) 0,5% раствора хитозана в зависимости от частоты ЭМП

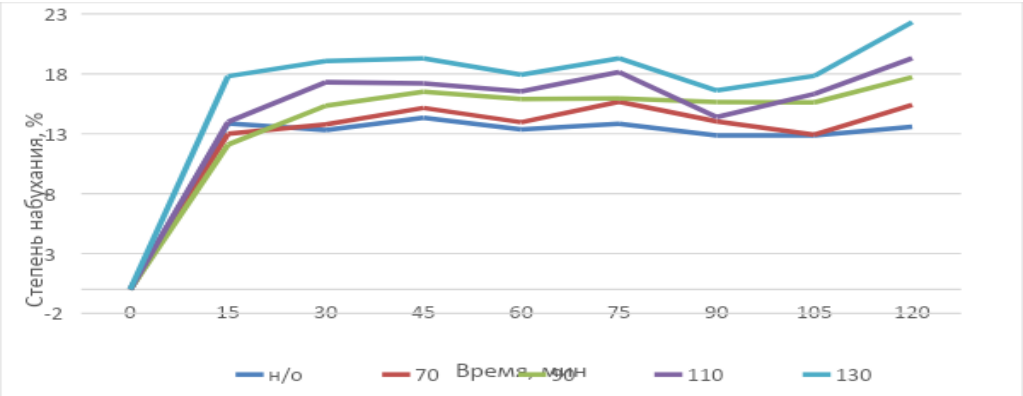


Рис. 3. Кинетические кривые набухания пленок хитозана, полученных из необлученного и облученных ЭМП различной частоты 2% растворов хитозана, в парах воды

Список литературы

1. Стась И.Е., Чиркова В.Ю., Минин М.И. Вязкость растворов желатина, приготовленных на облученной электромагнитным полем воде // Вестник Воронежского государственного университета. Серия «Химия. Биология. Фармация». 2016. №2. С. 32–36.

2. Стась И.Е., Тихоренко Р.С., Чиркова В.Ю. Набухание биополимеров в облученной электромагнитным полем воде // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всероссийской конф. с международным участием, Барнаул. 2014. С. 109–111.
3. Стась И.Е., Михейлис А.В. Изменение оптических свойств водных растворов КМЦ и ее натриевой соли в результате воздействия высокочастотного электромагнитного поля // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VII Всероссийской конф. с международным участием, Барнаул. 2017. С. 62–64.
4. Скрябина К.Г., Вихорева Г.А., Варламова В.П. Хитин и хитозан: получение, свойства, применение. М., 2002. 368 с.
5. Ahmed S., Ikram S. Chitosan Based Scaffolds and Their Applications in Wound Healing // Achiev. Life Sci. Far Eastern Federal University. 2016. Vol. 10, N1. Pp. 27–37.
6. Агеев Е.П., Матушкина Н.Н. Особенности транспортных свойств хитозановых пленок // Коллоидный журнал. 2015. №3. С. 267–272.
7. Шиповская А.Б., Фомина В.И., Солонина Н.А., Тимофева Г.Н. Влияние парообразной водно-кислотной среды на свойства хитозана // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Материалы VIII Международной конференции. М., 2006. С. 157–160.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОСОДЕРЖАНИЯ В ГРАВИТАЦИОННО СТЕКАЮЩЕЙ ПЛЕНКЕ ЖИДКОСТИ

А.В. Богаткова, Н.Ю. Кожухова, А.С. Фролов, Н.А. Войнов

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, пр. Мира, 82, Красноярск, 660135 (Россия), e-mail: e-mail: n.a.voynov@mail.ru

Пленочные аппараты со стекающей пленкой жидкости, по поверхности труб с винтовой искусственной шероховатостью могут найти широкое применение в биотехнологии, химической и лесохимической промышленности для осуществления процессов тепло- и массопереноса. Они обладают большой пропускной способностью по жидкости, развитой межфазной поверхностью, высокими тепло- и массообменными характеристиками.

Представляют интерес пленочные газожидкостные биореакторы, обладающие большой производительностью и низкими удельными энергозатратами [1]. Апробирована конструкция высокопроизводительного пленочного скруббера [2]. Разработаны пеногаситель и флотатор [3], обеспечивающие развитую межфазную поверхность за счет наличия на пленкообразующей поверхности винтовой шероховатости, что позволило при низких энергозатратах проводить процессы гашения пены и концентрирования суспензии. Исследован конденсатор, в котором отвод не конденсирующего газа с межфазной поверхности осуществляется в пленку жидкости, стекающей по поверхности с винтовой шероховатостью, что позволило интенсифицировать теплоотдачу при конденсации. Разработана конструкция пленочного теплообменника [4], выполненного из профилированных пластин, образующих цилиндрические трубы, в которых устойчивое течение пленки жидкости, как на внутренней, так и на наружной поверхности, обеспечивается винтовой шероховатостью, что обуславливает компактность установки и высокие значения коэффициентов теплопередачи.

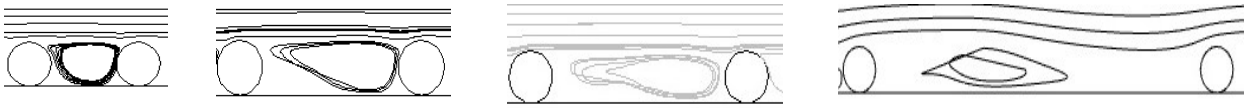
Внедрение рассмотренных пленочных аппаратов с искусственной шероховатостью в инженерную практику сдерживается, в том числе, из-за недостаточной изученности распределения газосодержания в пленке и отсутствия данных об условиях формирования пузырьков газа в жидкости.

В этой связи проведено численное моделирование гидродинамики стекающей пленки за выступом шероховатости с помощью программы Comsol Multiphysics, которая использует обобщенную версию уравнений Навье-Стокса. Интерактивная среда программы основана на дифференциальных уравнениях переноса количества движения и неразрывности потока для несжимаемой жидкости. В работе использовалась алгебраическая турбулентная гидродинамическая модель, которая охватывала исследуемую область течения жидкости. В процессе исследования использовался режим, позволяющий исследовать временные процессы, происходящие за выступом различной высоты и формы. Данные считывались на участке стабилизации, который наступал при времени расчета 1 с.

На основании моделирования выяснено формирование обратных токов за выступом шероховатости (рис. 1). Как установлено распределение обратных токов соответствует модели [5] рассматривающая отрыв с позиций эжекции струи.

Согласно расчетным данным, во впадинах шероховатости на расстоянии y_1 от стенки образуются локальные зоны с наименьшим давлением по сравнению с давлением по оси трубы.

Распределение давления по сечению трубы с выступом круглого профиля показано на рисунке 2.



а) б) в) г)

Рис. 1. Расчетный контур обратных токов жидкости во впадине шероховатости при коэффициенте динамической вязкости μ= 0,001 Па·с, средней скорости жидкости u= 0,5 м/с, высоте выступа h = 4 мм, длине трубы L = 1,5 м. Геометрические параметры шероховатости (а–г): а) шаг между выступами шероховатости s = 6 мм, s/h = 1,5; б) s = 12 мм, s/h = 3; в) s = 16 мм, s/h = 4; г) s=40 мм, s/h = 10

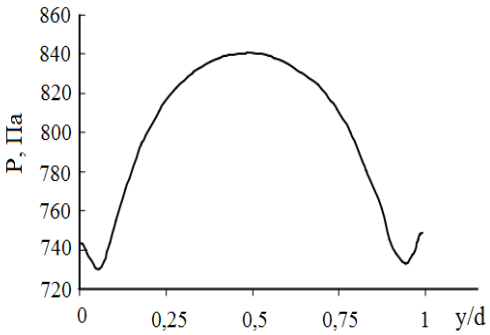
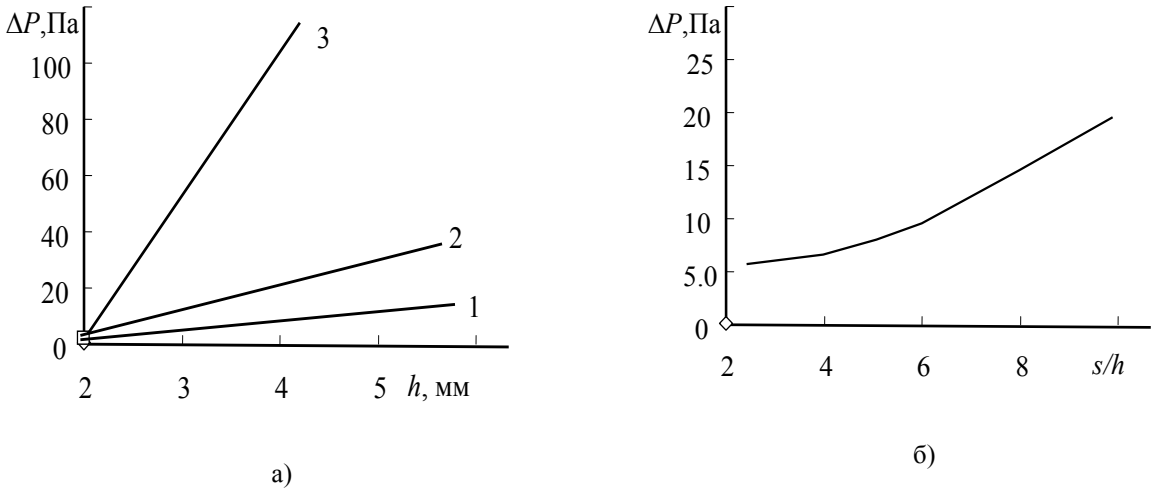


Рис. 2. Распределение давления P по сечению трубы (диаметр трубы d= 45 мм, L= 0,53 м, h=4 мм, плотность ρ=999 кг/м^3, μ=0,001 Пас, x/s = 0,5, s = 40 мм) u=0,5 м/с

С увеличением высоты выступа шероховатости, параметра шероховатости s/h и средне расходной скорости жидкости при прочих равных условиях, происходит рост перепада давления ΔP (рис. 3).



а) б)

Рис. 3. Зависимость перепада давления ΔP от высоты выступа круглого профиля h (а) и параметра шероховатости s/h (б) при x/s = 0,5: а) расчетные линии (*1–3*): *1)* s/h =6, u= 0,5 м/с; *2)* s/h =10, u = 0,5 м/с; *3)* s/h = 6, u= 1,0 м/с; б) h= 4 мм, u= 0,5 м/с

На основании результатов моделирования сделано заключение. Газосодержание в пленке жидкости, стекающей по поверхности трубы с искусственной шероховатостью, обусловлено перемещением газа с межфазной поверхности в локальные зоны обратных токов жидкости. Масштаб обратных токов и их расположение за выступом шероховатости, также, как и величина газосодержания, зависят от высоты и формы выступа, плотности орошения, физических свойств жидкости. Обратные токи образуются как непосредственно за выступом шероховатости, так и во впадине по ее длине. Расчетный перепад между давлением в локальных зонах обратных токов жидкости и давлением над выступом шероховатости в исследуемом диапазоне конструктивных и кинетических параметров составил 4–100 Па, что, как показывают экспериментальные исследования, является достаточным для преодоления силы поверхностного натяжения при перемещении газа локальные зоны обратных токов.

На основании экспериментальных данных получена зависимость для расчета газосодержания φ по толщине слоя жидкости во впадине в виде

$$\varphi = 4\cdot 10^{-4}\cdot G^{-1.2}\cdot (y/h)^{0.4}\cdot(\sigma/\sigma_o)^{-1.5}, \qquad (1)$$

где G – плотность орошения, кг/(см); y – текущие координаты, мм; σ_0 – коэффициент поверхностного натяжения при температуре воды 20 °С, кг/с^2;
которое справедливо при μ=0,00047–0,00140 Па·с, коэффициент поверхностного натяжения $\sigma = (760–550)\times10^{-4}$ кг/с^2, $y/h < 1{,}25$.

Для определения профиля газосодержания по толщине стекающего слоя необходимо методами численного моделирования рассчитать толщину пристенного однофазного слоя y_1, которая соответствует минимальному значению (y/h), а затем по зависимости (1) произвести расчет.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья».

Список литературы

1. Voinov N.A., Zhukova O.P., Nikolaev N.A. Intensification of yeast biomass culturing in a film bioreactor // Foods and Raw Materials. Vol. 1 (No. 2). 2013. Pp. 56–65.
2. Войнов Н.А., Николаев Н.А., Еременко Н.А. Пленочный трубчатый аппарат с винтовой шероховатостью // Химическая промышленность. 2006. Т. 83. №6. С. 285–290.
3. Войнов Н.А., Николаев А.Н. Теплосъем при пленочном течении жидкости. Казань, Издательство «Отечество», 2011. 224 с.
4. Патент 2569118 (РФ). Пластинчатый пленочный теплообменник / Н.А. Войнов, Д.А. Земцов, О.П. Жукова, Ю.Д. Алашкевич // 20.11.2015. Бюл. № 32. 2 с.
5. Николаев Н.А., Харин В.Ф. Гидродинамические закономерности пленочного течения жидкости по шероховатой поверхности // Теоретические основы химической технологии. 1974. Т. 8. №5. С. 712–719.

ИССЛЕДОВАНИЕ БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГАРНИТУРЫ С КРИВОЛИНЕЙНОЙ ФОРМОЙ НОЖЕЙ

В.И. Шуркина, Р.А. Марченко, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, г. Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: Welta0007@mail.ru

Одним из эффективных путей повышения качества готовой продукции без модернизации технологического потока и, как следствие, без повышения себестоимости продукции является усовершенствование процесса размола за счет использования принципиально новых видов гарнитуры [1].

На кафедре Машины и аппараты промышленных технологий СибГУ была разработана гарнитура с криволинейной формой ножей (рис. 1) [2]. Данная гарнитура решает задачи повышения качества обработки волокнистого полуфабриката, повышения производительности и снижения энергозатрат.

Представляет интерес исследование влияния данного рисунка гарнитуры на качество размола сульфатной беленой хвойной целлюлозы с определением отдельных бумагообразующих показателей волокнистой массы, таких как средняя длина волокна, водоудерживающая способность, межволоконные силы связи.

Проанализировав экспериментальные данные, были выбраны наиболее эффективные параметры процесса размола для гарнитуры с криволинейными ножами: концентрация волокнистой массы 3%, частота вращения ротора 2000 об/мин и зазор между дисками ротора и статора 0,1 мм.

Для сравнения с гарнитурой криволинейной формы выбраны традиционная восьмисекторная ножевая гарнитура с углом скрещивания ножей 45° [3] и гарнитура с ударным эффектом без скоса фасок [4].

В таблице 1 представлены основные бумагообразующие показатели волокнистой массы при использовании гарнитур различной конструкции.

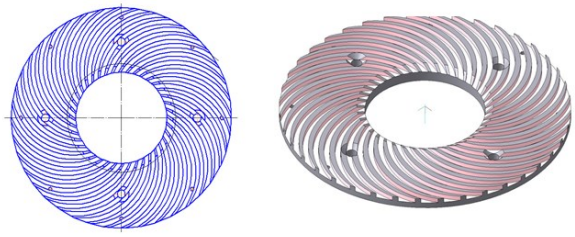


Рис. 1. Ножевая гарнитура для размола волокнистых полуфабрикатов с криволинейной формой ножей

Таблица 1. Основные бумагообразующие показатели волокнистой массы и физико-механические характеристики готового продукта при использовании гарнитур различной конструкции при 50 °ШР

Бумагообразующие показатели волокнистой массы	Гарнитура с криволинейной формой ножей	Гарнитура с ударным эффектом без скоса фасок	Традиционная восьмисекторная ножевая гарнитура с углом скрещивания ножей 45°
Продолжительность размола, мин	21	28	35
Средняя длина волокна, мм	1,58	1,38	1,23
Водоудерживающая способность волокнистого полуфабриката, %	522	501	486
Межволоконные силы связи, кПа	0,157	0,124	0,142

Для наглядности, в программе Microsoft Excel были построены графические зависимости изменения бумагообразующих показателей волокнистой массы при использовании ножевых гарнитур различных конструкций (рис. 2).

Из таблицы 1 и рисунка 2 видно, что наименьшие затраты времени на размол были получены на гарнитуре с криволинейной формой ножей, а наибольший по продолжительности размол был проведен на традиционной гарнитуре.

Также из рисунка видно, что наблюдается тенденция прироста степени помола, с увеличением продолжительности размола, одновременно с этим нужно отметить, что интенсивность прироста степени помола на гарнитуре с криволинейной формой ножей выше, чем на гарнитуре с ударным эффектом и, тем более, традиционной ножевой гарнитуре.

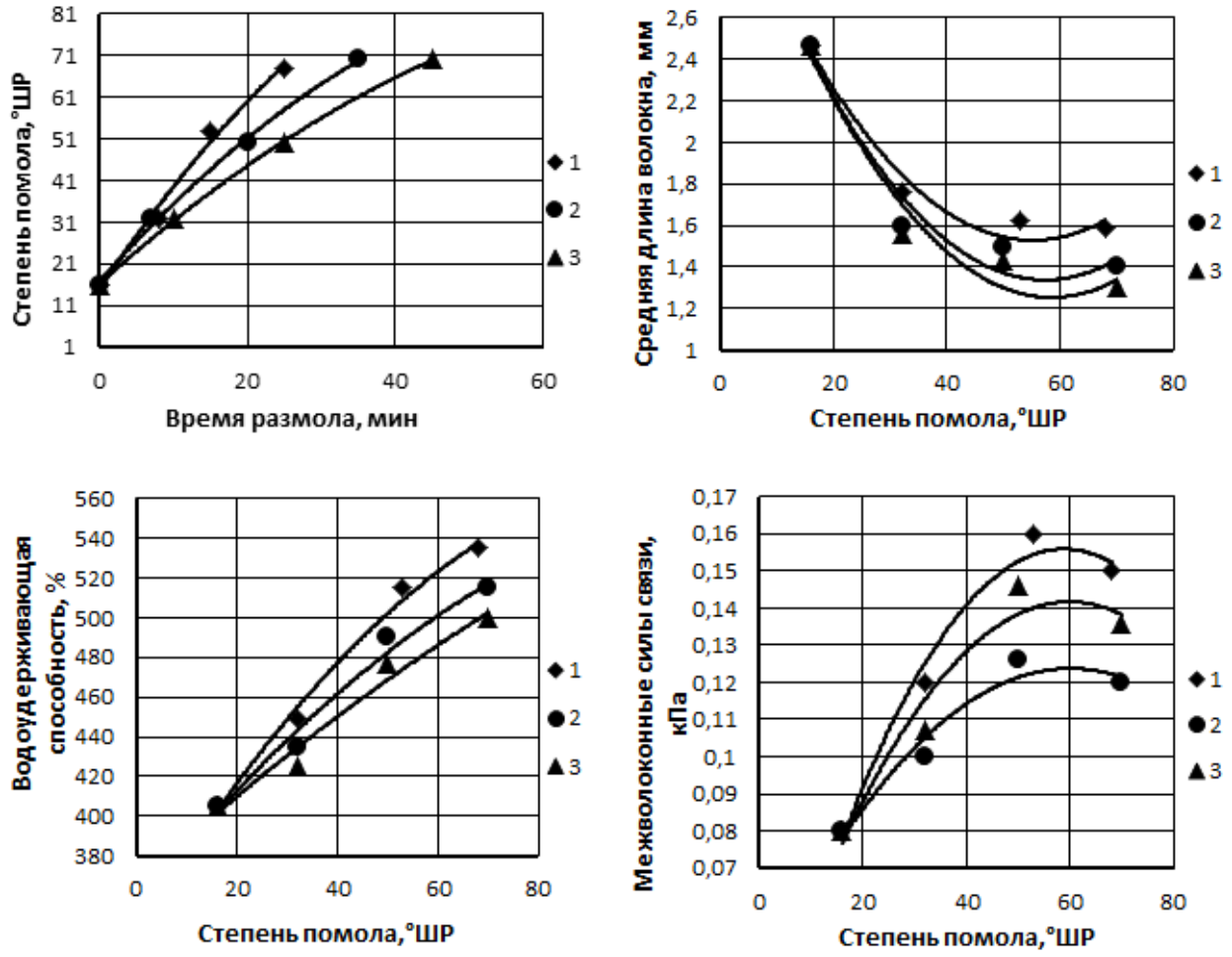


Рис. 2. Основные бумагообразующие показатели волокнистой массы при использовании гарнитур различной конструкции

Тот факт, что для размола до определенной степени помола, на гарнитуре криволинейной формы требуется затратить меньшее время, положительно сказывается на удельном расходе электроэнергии. Кроме того, в исследуемой гарнитуре наблюдается повышение большинства физико-механических характеристик, по сравнению с рисунками гарнитуры другой геометрии.

Показанная на рисунке 2 зависимость средней длинны волокна от степени помола °ШР и типа гарнитур показывает, что наблюдается тенденция уменьшения средней длины волокна с увеличением степени помола, что соответствует общепризнанным данным литературных источников [5].

Анализируя графики, видим, что кривые, не зависимо от конструкции ножевой гарнитуры, носят одинаковый качественный характер, и представляют собой параболические кривые. Количественные же значения различаются. При использовании гарнитуры с криволинейной формой ножей укорочение волокна происходит менее интенсивно, что говорит о большей фибрилляции волокон, чем на гарнитурах с прямолинейными ножами.

Из таблицы 1 и Рисунка 2 видим, что наибольший показатель водоудерживающей способности имеет волокнистая масса, размолотая при использовании гарнитуры с криволинейной формой ножей. Как известно, повышение водоудерживающей способности характеризуется увеличением поверхности волокна что, в свою очередь, способствует лучшему контакту и соединению отдельных волокон в бумажный лист [4].

Наиболее высокий показатель межволоконных сил связи, по сравнению с гарнитурами с прямолинейными ножами, наблюдается при использовании гарнитуры с ножами криволинейной формы.

Проанализировав таблицу 1 и рисунок 2, можно сделать вывод, что гарнитура с криволинейной формой ножей имеет положительные значения по бумагообразующим показателям волокнистой массы. Полученные данные подтверждают эффективность использования гарнитуры с ножами криволинейной формы в сравнении с гарнитурами других конструкций.

Список литературы

1. Karlsson Markku, Malashenko Alex. Developments in paper making technology with special emphasis on fine paper // 86th Annual Meeting of PAPTAC (Pulp and Paper Technical Association of Canada), Montreal, Febr. 1–3, 2000. Prepr. – IC – I. Montreal, 2000. Pp. 273–280
2. Патент 2307883 РФ. Размалывающая гарнитура / Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И., Харин В.Ф., Мухачев А.П.; заявитель и патентообладатель: Сибир. госуд. технолог. ун-т №2006110647/12; заявл. 03.04.2006; опубл. 10.10.2007, Бюл. №28. 8 с.
3. Набиева А.А. Оценка влияния и совершенствования основных технологических параметров ножевых размалывающих машин: дис…канд. техн. наук: 05.21.03: защищена 24.09.04. Красноярск, 2004. 182 с.
4. Кожухов В.А. Размол волокнистых полуфабрикатов в размольных ножевых машинах при ударном воздействии на волокно: дис…канд. техн. наук: 05.21.03: защищена 10.04.15. Красноярск, 2015. 161 с.
5. Иванов С.Н. Технология бумаги. М.: Школа бумаги, 2006. 696 с.

КОГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ БУМАЖНОГО ЛИСТА

М.А. Агеев

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, г. Екатеринбург, 620100 (Росиия), e-mail: m-ageev@yandex.ru

Когезионная способность – одно из фундаментальных свойств листа бумаги [1]. Её природа была предметом длительных дискуссий. Только относительно недавно стали отдавать предпочтение фибриллярной теории, впервые предложенной Стрейченом. Она основана на ориентации под влиянием свободной воды всех элементов (включая молекулы), которые располагаются на поверхности волокон, по существу в плоскости бумаги, в процессе её первоначальной сушки и усадки и при последующем поперечном соединении элементов водородными связями, по мере удаления воды.

Известно [1], что только 10…20% площади поверхности волокон, зрительно кажущиеся связанными друг с другом, контактируют в действительности, но даже и эти поверхности связаны не полностью. Кларк со ссылкой на [2] отмечает, что в бумаге в образовании межволоконных связей участвуют только 0,5…2,0% всех ОН-групп на контактирующих поверхностях волокон. И именно они формируют основную прочность бумажного листа.

Сила межволоконных связей может быть выражена как энергия разрыва необходимая для разрыва всех связей, приходящихся на единицу связанной площади. Если принять, что все связи однородны по величине [3], то число связей на единице связанной поверхности вычисляется путем деления величины прочности связи на энергию единичной связи. Зная величину связанной поверхности 1 г образца бумаги и его плотность, эту величину

можно выразить так, чтобы она соответствовала числу связей в единице объема. Литературные данные, приведенные в работе [4], дают величину прочности связи для бумаги $5{,}5 \cdot 10^5$ эрг/см^2, что соответствует напряжениям, возникающим в бумаге (при ее толщине порядка 100 мкм) около 5,5 МПа.

Проведем расчет напряжения когезионного и адгезионного взаимодействия.

Из литературных источников известно, что диаметр молекулы целлюлозы составляет около 5,7 Å. С учетом длины водородных связей (2,7 Å), образующихся между соседними молекулами целлюлозы, примем её диаметр Dм равный $1{,}11 \cdot 10^{-9}$ м. Исходя из этого площадь, занимаемая одним элементарным звеном, равна:

$$S_{\text{м}} = 0{,}785 \cdot 1{,}11 \cdot 10^{-9^2} = 9{,}67 \cdot 10^{-19} \text{ м}.$$

Проверить полученный результат можно исходя их следующего. Известно, что г/моль любого вещества содержит одинаковое количество молекул, выражаемое числом Авогадро, а именно $Na = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$. Таким образом, 1 кмоль целлюлозы имеет массу 162 кг. Плотность целлюлозы, примем 1500 кг/м^3, следовательно, 1 кмоль целлюлозы занимает объем:

$$V_{\text{ц}} = \frac{162}{1500} = 0{,}108 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Тогда объём одной молекулы целлюлозы (объём элементарного звена) будет равен:

$$V_{\text{м}} = \frac{0{,}108}{6{,}022 \cdot 10^{26}} = 1{,}79 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3.$$

Следовательно, эквивалентный диаметр молекулы целлюлозы (элементарного звена) составит

$$D_{\text{м}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 1{,}79 \cdot 10^{-28}}{3{,}14}} = 6{,}99 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

а с учетом длины водородных связей (2,7 Å) образующихся между соседними молекулами целлюлозы диаметр составит $1{,}23 \cdot 10^{-9}$ м.

Видно, что полученный расчетный результат хорошо согласуется с литературными данными.

Примем, из ранее проведенных нами исследований, удельную поверхность сульфатной небелёной целлюлозы при степени помола 40 °ШР равную $5{,}1 \cdot 10^6$ м^2/м^3. С учетом принятой плотности целлюлозы 1500 кг/м^3 получим $3{,}4 \cdot 10^3$ м^2/кг.

По данным Кларка, только 10…20% площади поверхности целлюлозных волокон контактируют друг с другом [1]. Приняв площадь контакта 10%, площадь поверхности на которой происходит контакт волокон составит 340 м^2/кг. При площади молекулы целлюлозы $S_{\text{м}} = 9{,}67 \cdot 10^{-19}$ м на площади 340 м^2 может разместиться:

$$n_{\text{м}} = \frac{340}{9{,}67 \cdot 10^{-19}} = 3{,}52 \cdot 10^{20} \text{ молекул}.$$

Т.к. молекула целлюлозы содержит три свободные гидроксильные группы, а согласно Х. Корте и Х. Шашек [5, 6] в образовании водородных связей участвуют только 0,5…2,0% гидроксильных групп, имеющихся в целлюлозе, получим:

$$n_{\text{вс}} = \frac{0{,}5 \cdot 3{,}52 \cdot 10^{20}}{100} = 1{,}76 \cdot 10^{18} \text{ водородных связей}.$$

Энергия водородной связи [5] по определению Корте [7] составляет 4,5 ккал/моль. Тогда энергия разрыва одной водородных связей в 1 моле целлюлозы составит:

$$E_{\text{вс}} = \frac{4{,}5}{6{,}022 \cdot 10^{23}} = 7{,}47 \cdot 10^{-24} \text{ ккал/водородная связь}.$$

С учетом количества водородных связей на 1 м^2 контактирующей удельной поверхности общая энергия водородных связей будет равна:

$$E_{\text{вс}}^{\text{общ.}} = 1{,}76 \cdot 10^{18} \cdot 7{,}47 \cdot 10^{-24} = 1{,}31 \cdot 10^{-5} \text{ ккал/м}^2 \text{ или } 5{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ кДж/м}^2$$

Примем, что разрыв связей (разрыв бумаги) происходит при её удлинении на 3%, таким образом, при длине водородной связи 2,7 Å [5, 7] эта величина составит $8{,}25 \cdot 10^{-12}$ м. Тогда работа разрыва водородных связей на 1 м^2 связанной поверхности (или прочность когезионного взаимодействия) составит:

$$A = \frac{5{,}5 \cdot 10^{-5}}{8{,}25 \cdot 10^{-12}} = 0{,}67 \cdot 10^7 \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{м} = 0{,}67 \cdot 10^{10} \text{ Н} \cdot \text{м/м}^2 \cdot \text{м} = 6{,}7 \cdot 10^3 \text{ МПа}$$

Согласно проведенных нами исследований [8], прочность на разрыв бумаги полученной из 100% сульфатной небеленой целлюлозы составляет около 58 МПа (90 Н, при ширине полоски 15 мм и толщине 104 мкм). Таким образом, с учетом выше полученного результата когезионной прочности ($6{,}7 \cdot 10^3$ МПа), можно рассчитать количество гидроксильных групп участвующих в образовании водородных связей

$$n_{OH} = \frac{58 \cdot 100\ \%}{6{,}7 \cdot 10^3} = 0{,}87\ \%.$$

Видно, что полученный результат хорошо согласуется с представлениями Х. Корте и Х. Шашек [5, 6] о количестве гидроксильных групп участвующих в образовании водородных связей в бумаге.

Список литературы

1. Кларк Дж. Технология целлюлозы. М., 1983. 456 с.
2. Tasman J.E. // Pulp and Paper Manufacture. 1969. Vol. 2. Table 4–7. P. 165.
3. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., 1964. 462 с.
4. Ларс С. Норман. Связи в листах бумаги // Основные представления о волокнах. М., 1962. С. 346–361.
5. Иванов С.Н. Технология бумаги. М., 2006. 696 с.
6. Corte H., Shaschek H. // Das Papier. 1955. Vol. 9, N21/22. Pp. 519–530.
7. Corte H. Atti del Congresso Europeo di Tecnica Cartaria, Venezia, 1964. 29 p.
8. Агеев М.А., Наборщиков К.А. Анализ формирования прочностных показателей бумажного полотна // Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: матер. V всерос. отраслевой науч.-практич. конф. Пермь, 2017. С. 18–23.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ВОДЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ УЛЬТРАВЫСОКИХ ЧАСТОТ НА НАБУХАНИЕ БИОПОЛИМЕРОВ

И.Е. Стась, И.Ф. Шлюндт, Е.А. Анисимова

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

К настоящему времени накопилось большое количество экспериментальных данных, убедительно доказывающих эффективность применения физических полей различной природы при осуществлении различных физико-химических процессов в водной среде. Предполагается, что воздействие магнитного, электрического и электромагнитных полей различных частотных диапазонов приводит к переорганизации структуры воды и, как следствие, изменению характера и силы ее взаимодействия с молекулами или ионами растворенного вещества [1, 2]. В результате изменяются оптические, реологические и другие свойства водных растворов (в том числе растворов полимеров), скорость протекания в ней химических реакций [3, 4].

Проводимые нами на протяжении ряда лет исследования показали высокую чувствительность воды к воздействию низкоинтенсивного электромагнитного поля (ЭМП) ультравысоких частот (30–300 МГц). Установлено, что вода, подвергшаяся воздействию ЭМП данного диапазона, изменяет свои свойства, обусловленные межмолекулярным взаимодействием. Увеличивается ее поверхностное натяжение и теплота испарения, снижается скорость испарения, что свидетельствует об упрочнении водной структуры [5]. Усиление когезионного взаимодействия в водной среде не может не сказаться на ее взаимодействии с макромолекулами полимера и степени гидратации его полярных групп.

В качестве объектов исследования были выбраны низкозамещенная (4%) карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) в Н-форме, агар-агар и желатин, ограниченно набухающие в воде при комнатной температуре.

Проведенные эксперименты показали, что, используя для набухания КМЦ воду, подвергшуюся воздействию электромагнитного поля радиочастотного диапазона, можно заметно изменять скорость и степень набухания данного ВМС. Степень набухания определяли по увеличению объема полимера в растворителе. Облучение воды проводили полем двух частот – 180 и 210 МГц. Установлено значительное снижение максимальной степени набухания (α_{max}, %) КМЦ в облученной воде – на 100 и 200% соответственно. Наибольшие различия наблюдаются на начальном этапе – степени набухания в облученной воде ниже в два раза.

Степень набухания КМЦ зависит от pH среды, достигая максимальной степени в щелочной области, где КМЦ переходит в Na-форму. При этом макромолекулы Na-КМЦ ионизируются, приобретая отрицательный заряд, между ними возникают силы отталкивания, что облегчает раздвижение молекул полимера и проникновение в пространство между ними молекул растворителя. При достаточно высоких значениях pH = 10 степень набухания Na-КМЦ снижается из-за частичного растворения полимера, а при pH = 11 набухание становится неограниченным и образуется гель. Интересен тот факт, что в облученной воде в кислой среде степень набухания КМЦ возрастает (максимально на 125%), а при pH≥6 снижается – максимально на 300% при pH = 9,1. Минимальные различия степени набухания КМЦ в облученной и необлученной воде наблюдаются в нейтральной и слабощелочной областях (табл. 1).

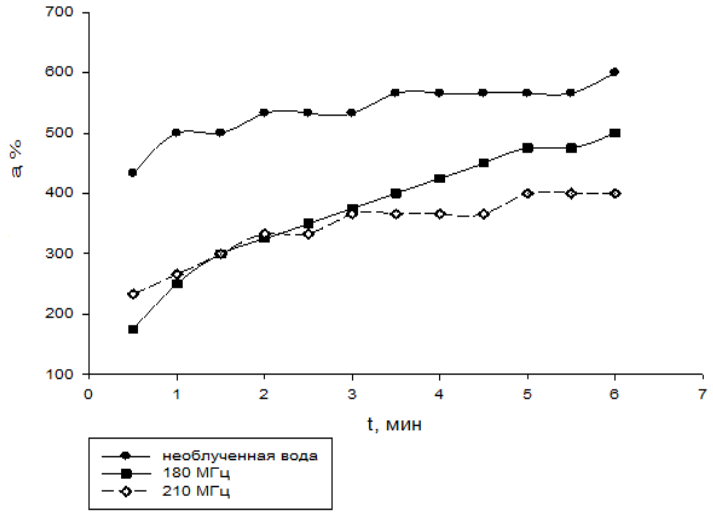


Рис. 1. Кинетические кривые набухания КМЦ в воде (pH = 6,3; T= 20 °C)

Таблица 1. Предельные степени набухания КМЦ при различных значениях pH (вода облучена ЭМП частотой 180 МГц)

pH	3,0	3,9	4,5	6,3	7,0	8,0	9,1	10
$\alpha_{необл}$, %	775	725	650	600	750	850	975	800
$\alpha_{обл}$, %	910	800	775	500	700	800	675	650
Δα, %	+125	+75	+125	-100	-50	-50	-300	-150

Изучена зависимость степени набухания агар-агара в воде, подвергшейся воздействию ЭМП, от частоты поля. Показано, что, варьируя частоту поля, можно как увеличивать (максимально на 38% при f = 190 МГц), так и уменьшать величину α_{max} данного полимера в воде (табл. 2).

Установлена зависимость степени и интегральной теплоты набухания пищевого желатина от частоты ЭМП. Показано, что при определенных частотах поля степень набухания значительно возрастает – максимально на 119% (f = 90 МГц). В результате воздействия поля частотой 110, 150 и 170 МГц наблюдается снижение α_{max} на 18–49%. От частоты ЭМП зависит также время достижения максимальной степени набухания (табл. 3). Калориметрические измерения показали, что в облученной воде изменяется также и теплота набухания желатина. Практически во всем изученном диапазоне частот она снижается –максимально для частоты 70 МГц (ΔQ = 11 Дж/г). В результате воздействия на воду поля частотой 190 МГц тепловой эффект процесса набухания резко возрастает на 74 Дж/г, т.е. на 77% (табл. 3).

Для веществ белковой природы, к которым относится желатин, параметры набухания зависят от pH среды, т.к. при изменении pH происходит изменение зарядовых характеристик макромолекул. В щелочной среде они заряжены отрицательно, а в кислой – положительно. В изоэлектрической точке (ИЭТ) суммарный заряд белковой молекулы равен нулю, а степень набухания минимальна. Выбрав две частоты, соответствующие максимальному снижению и максимальному увеличению теплоты набухания желатина, мы провели изучение параметров набухания полимера в зависимости от pH. В таблице 4 и на рисунке 2 представлены зависимости предельной степени набухания желатина в необлученной и облученной воде от pH (T =24 °C). В воде, облученной полем частотой 70 МГц, наблюдается существенный сдвиг ИЭТ в кислую область – минимум степени набухания наблюдается при pH = 4,5, в то время как для необлученной воды ИЭТ соответствует pH=4,8. Для частоты 190 МГц сдвига ИЭТ не наблюдается.

Таблица 2. Зависимость степени набухания агар-агара от частоты ЭМП (pH = 6,3; T= 24 °C)

f, МГц	0	30	50	70	110	130	150	170	190
α_{max}, %	191	200	171	181	206	200	200	200	229
Δα,%	-	+9	-20	-10	+15	+9	+9	+9	+38

Таблица 3 Зависимость степени и теплоты набухания желатина от частоты ЭМП (pH = 6,3; T= 24 °C)

f, МГц	0	30	50	70	90	110	130	150	170	190
α_{max}, %	164	231	193	193	283	146	177	115	133	185
t*, мин	30	30	25	40	25	30	30	20	25	30
Q , Дж/г	96±4	81±3	98±5	75±2	85±3	85±3	89±4	81±3	94±4	170±9

t* – время достижения максимальной степени набухания

Таблица 4. Зависимость степени набухания желатина от pH среды (T= 24 °C)

pH	4,0	4,4	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	5,0	6,3
α_{max}, % (f=0)	185	171	158	150	143	127	186	169	164
α_{max}, % (f=190 МГц)	181	179	175	170	167	123	150	146	140

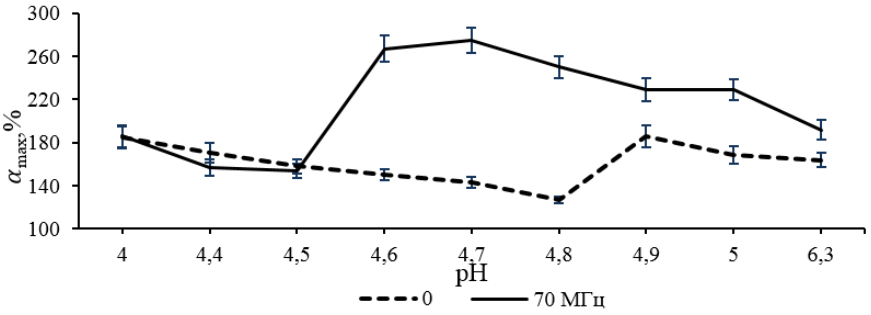


Рис. 2. Зависимость степени набухания желатина в воде, подвергшейся воздействию электромагнитного поля частотой 70 МГц, от pH (T = 24 °C)

Таким образом, можно констатировать, что электромагнитная обработка воды существенным образам влияет как на кинетические, так и на термодинамические параметры набухания – т.е., используя в качестве растворителя воду, подвергшуюся воздействию высокочастотного электромагнитного поля, можно управлять процессами набухания полимеров, что является важной технологической задачей во многих отраслях промышленности.

Список литературы

1. Quickenden T.I., Betts D.M., Cole B., Noble M. The effect of magnetic fields on the pH of water // Journal of Physical Chemistry. 1971. Vol. 75(18). Pp. 2830–2831.
2. Мусиенко К.С., Игнатова Т.М., Глазкова В.В. Изучение влияния физических полей на физико-химические свойства воды // Биомедицинская инженерия и электроника. 2014. Т. 6, №2. С. 1–7.
3. Vadsa J.S. Influence of a high-frequency electromagnetic field on change of volume properties of solutions electrolytes // Journal of Electrochemistry. 1997. Vol. 9, N3. Pp. 54–65.
4. Федусенко И.В. Влияние электромагнитного поля СВЧ диапазона на морфологию водных растворов поливинилового спирта // Известия Саратовского университета. 2007. Т. 7, №1. С. 48–55.
5. Чиркова В.Ю., Шарлаева Е.А., Стась И.Е. Изменение когезионных и адгезионных характеристик воды как результат электромагнитного воздействия // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9, №2. С. 222–231.

ПОЛУЧЕНИЕ САХАРНЫХ КОЛЕРОВ С КОМПЬЮТЕРНЫМ КОНТРОЛЕМ ЦВЕТНОСТИ

В.М. Болотов, П.Н. Саввин, Е.В. Комарова, И.Н. Воронцов

Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19, г. Воронеж, 394036 (Россия), e-mail: za.bolotova@mail.ru

В связи с уменьшением спроса на углеводсодержащие продукты питания и повышенным интересом в пищевой промышленности к сахарным колерам нами проводятся исследования по совершенствованию технологий их производства с использованием цифрового контроля окраски вырабатываемых изделий.

Сахарные колеры получали термической обработкой сахарозы с добавлением воды или нагреванием глюкозо-фруктозного сиропа [1].

При получении сахарных колеров E150b, E150c, E150d в реакционную массу вносили сульфит натрия, сернокислый и углекислый аммоний или их композиции [1].

Содержание красящих веществ сахарных колеров определяли по стандартной методике измерением оптической плотности на фотоэлектроколориметре в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм 0,1% водного раствора колера при длине волны 400 нм для E150a и E150b, 610 нм – для E150c и E150d.

Численные характеристики окраски растворов красителей определяли сканерометрическим методом с использованием планшетного сканера HP Scanjet 3570C с применением компьютерной обработки изображений в цветовом режиме rgb [2].

Растворы помещали в оптические кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм и сканировали с помощью специальной приставки [3].

Цифровое изображение обрабатывали при помощи программы Imagej 1,46.

Для проведения сканерометрических rgb-исследований водные растворы колеров готовили методом разбавления. Концентрации красящих веществ для цветометрического анализа колеров подбирали исходя из результатов визуальной оценки интенсивности окраски.

Сахарные колеры по внешнему виду представляют собой вязкие темно-коричневые жидкости с небольшим красноватым оттенком и запахом жженого сахара.

Наблюдаемые оттенки окраски красителей анализировали с использованием rgb–метода (табл. 1–3).

Результаты цветометрических исследований водных растворов сахарных колеров с безазотистыми красящими веществами показывают на уменьшение интенсивности красного (red) оттенка и увеличение зеленого (green) оттенка окраски при образовании пигментов за счет реакций кротоновой конденсации углеводов. Повышение щелочности реакционной массы за счет введения в раствор сульфита натрия (табл. 1) увеличивает концентрацию красящих соединений.

Таблица 1. Цветометрические rgb–характеристики сахарных колеров (%) с безазотистыми красящими веществами при различных концентрациях в водных растворах

N п/п	Объемная доля красителя в водном растворе, %	E150cCax			E150cГлфр		
		r	g	b	r	g	b
1	0,4	62,1	37,8	0	54,4	41,2	4,6
2	1,0	89,2	10,8	0	68,3	30,6	1,1

Примечание: здесь и далее условно обозначено E150Cax и E150Глфр – сахарные колеры, полученные соответственно из сахарозы и глюкозо-фруктозного сиропа.

Таблица 2. Цветометрические rgb-характеристики «аммиачных» сахарных колеров (%) с азотистыми красящими веществами при различных концентрациях в водных растворах

N п/п	Объемная доля красителя в водном растворе, %	E150cCax			E150cГлфр		
		r	g	b	r	g	b
		49,2	39,3	11,5	62,1	37,9	0
2	1,0	62,4	37,6	0	74,2	35,8	0

Таблица 3. Цветометрические rgb-характеристики «сульфитно-аммиачных» сахарных колеров (%) с азотистыми красящими веществами при различных концентрациях в водных растворах

N п/п	Объемная доля красителя в водном растворе, %	E150dCax			E150dГлфр		
		r	g	b	r	g	b
1	0,4	75,1	24,9	0	77,1	22,9	0
2	1,0	99,0	1,0	0	97,5	2,5	0

Введение в реакционную массу аммонийных солей (карбоната аммония и сульфата аммония) вызывает образование азотсодержащих меланоидиновых пигментов, что приводит к изменениям цветометрических характеристик (табл. 2), особенно для сахарного колера, полученного на основе глюкозо-фруктозного сиропа.

Одновременное присутствие в реакционной массе сульфитных и аммонийных солей значительно увеличивает интенсивность красного оттенка и снижает интенсивность зеленого оттенка окраски колера (табл. 3).

Таким образом, выполненные исследования получения сахарных колеров с использованием цифрового цветометрического метода анализа позволяют анализировать и прогнозировать окраску получаемых пищевых красителей.

Список литературы

1. Болотов В.М., Нечаев А.П., Сарафанова Л.А. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. СПб., 2008. 240 с.
2. Байдичева О.В., Хрипушин В.В., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Цветометрия – новый метод контроля качества пищевой продукции // Пищевая промышленность. 2008. №5. С. 20–22.
3. Суровцев И.С., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные системы и цифровые технологии в аналитике и контроле биологически активных веществ. Воронеж, 2013. 300 с.

ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ

В.С. Антонова, И.И. Осовская

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, ул. Ивана Черных 4, г. Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: iraosov@mail.ru

Одним из основных современных направлений исследования в области химии высокомолекулярных соединений, в том числе и химии природных полимеров, является химическая и структурная модификация полимеров с целью улучшения и придания им новых свойств [1–4].

Одним из способов модифицирования капиллярно-пористой структуры целлюлозного волокна без изменения химического строения является низкотемпературная обработка (НТО) влажной целлюлозной массы. Характер изменений физической структуры целлюлозы, подвергнутой низкотемпературной обработке, изучался в ряде работ [5–7].

В работах, опубликованных ранее [8–10] разработан метод низкотемпературной обработки целлюлозы для улучшения гидрофильных и бумагообразующих свойств целлюлозного волокна. В этих работах [8–10] выявлены оптимальные условия замораживания влажных целлюлозных волокон (время, температура, влажность) для развития капиллярно-пористой структуры целлюлозы. Установлено минимальное содержание воды при различных условиях НТО целлюлозы для образования кластеров воды и зарождения льда, способствующих увеличению мелкопористой структуры [8–10]. В этих работах показано влияние указанных факторов на термодинамические свойства влажных целлюлозных волокон, подвергнутых низкотемпературной обработке (рис. 1–3). Выдвинута гипотеза о влиянии НТО на развитие капиллярно-пористой структуры целлюлозы.

Для прямого доказательства данной гипотезы и понимания механизма низкотемпературной обработки необходимо иметь результаты о влиянии замораживания на удельную поверхность и пористость целлюлозы. В работе получены новые экспериментальные данные о влиянии процесса НТО на удельную поверхность и пористость целлюлозы при оптимальных условиях обработки.

В качестве объекта исследования использовали сульфатную беленую целлюлозу (α-целлюлозы – 89,2% (ГОСТ 6840-78); массовая доля смол и жиров – 0,38 масс. % (ГОСТ 6841-77); растворимость в 10% растворе NaOH – 12,6% (ГОСТ 9597-76); зольность – 0,34% (ГОСТ 18461-93); белизна – 89,5% ISO (ГОСТ 30437-96)).

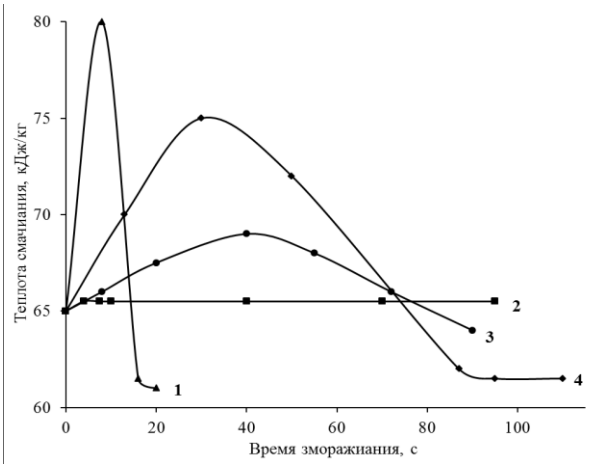


Рис. 1. Зависимость теплоты взаимодействия целлюлозы с водой от времени замораживания. 1 – 77 К, влажность 45,5%; 2 – 77 К, влажность 32,5%; 3 – 77 К, влажность 50,0%; 4 –195 К, влажность 43,5%.

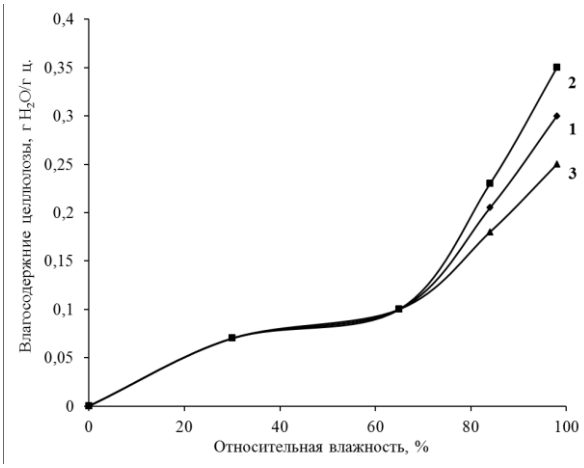


Рис. 2. Изотермы десорбции. Влажность целлюлозы – 45,2%. 1 – до замораживания; 2 – 77 К, 8 с; 3 – 77 К, 16 с.

Метод сорбции и капиллярной конденсации газов позволяет определить величину удельной поверхности, объема и радиуса пор твердофазных веществ [11, 12]. Площадь поверхности может быть вычислена при обработке данных адсорбции газа образцом при помощи ряда классических моделей БЭТ, Ленгмюра [13]. Определение общего объема пор и распределения пор по размерам проводили по методу Баррета-Джойнера-Халенды [14]. В качестве прибора для измерения сорбции использовали анализатор сорбции газов NOVA 4200e фирмы Quantachrome [11], погрешность – 0,1%. Подготовка образцов для измерений заключалась в дегазации азотом и полном высушивании образца в течение суток при температуре 160 °С под вакуумом. На рис. 4, 5 представлены

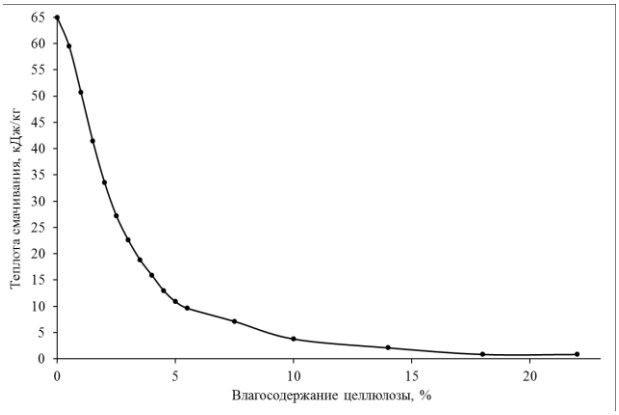


Рис. 3. Влияние влажности целлюлозы на теплоты гидратации

изотермы адсорбции-десорбции целлюлозы. Наличие гистерезиса на кривых изотерм адсорбции-десорбции и ступенек в области давлений выше диапазона БЭТ свидетельствует о мезопористом характере поверхности целлюлозы. Полученные результаты исследования показали увеличение удельной площади поверхности, радиуса и объема пор для обработанной целлюлозы при оптимальных условиях (77 К, 8 с). При данных условиях удельная поверхность составила 2,83 $м^2/г$ для обработанной и 2,35 $м^2/г$ для необработанной целлюлозы. При этом радиус пор увеличился с 1,5 нм до 1,8 нм и объем пор на 15%. Увеличение пористости и удельной площади поверхности свидетельствует о развитии капиллярно-пористой структуры целлюлозы в процессе низкотемпературной обработки и не противоречит выводам, полученных термодинамическим методом [8–10] (рис. 1–3).

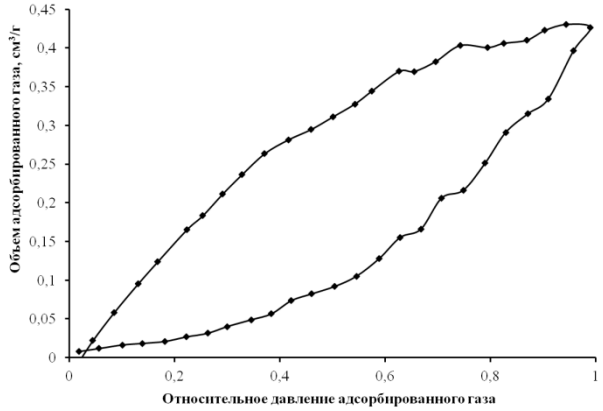


Рис. 4. Изотерма адсорбции-десорбции необработанной целлюлозы.



Рис. 5. Изотерма адсорбции-десорбции целлюлозы, подвергнутой низкотемпературной обработке при оптимальных условиях (77 К, 8 с).

Выводы. Определение удельной поверхности целлюлозы свидетельствует о развитие капиллярно-пористой структуры целлюлозы в процессе низкотемпературной обработки.

Полученные результаты не противоречат выводам, полученных на основании определения теплот смачивания и изотерм сорбции паров воды.

Список литературы

1. Мидуков Н.П., Куров В.С., Эрматова К.Х., Смолин А.С., Сомов П.А. Исследование поперечного среза многослойного картона с использованием технологии ионной резки // Химия растительного сырья, 2019. № 4. С. 387–397. DOI: 10.14258/jcprm.2019044628
2. Мидуков Н.П., Ефремов Д.С., Куров В.С., Смолин А.С. Сухой способ диспергирования волокон для последующего производства картона // Химия растительного сырья, 2018. №3. С. 279–286. DOI: 10.14258/jcprm.2018033698
3. Смолин А.С. О развитии технологии бумаги и картона // Лесной журнал. 2013. № 2. С. 3-9.
4. Осовская И.И., Антонова В.С., Новоселов Н.П. Восстановление капиллярно-пористой структуры целлюлозы при термо-, влагообработке // Химия растительного сырья, 2017. № 2. С. 21-26. DOI: 10.14258/jcprm.2018023420
5. Кленкова Н.И. Замораживание целлюлозных волокон // Журнал прикладной химии. 1954. Т. 27, №4. С. 433–437.
6. Фляте Д.М., Грунин Ю.Б. Исследование влияния замораживания на состояние связанной воды в волокнах целлюлозы // Журнал прикладной химии. 1974. Т. 47, №12. С. 2739–2741.
7. Рейзиньш Р.Э., Лака М.Г. Влияние замораживания на предел сдвиговой прочности суспензий древесной целлюлозы // Химия древесины. 1980. №5. С. 16–21.
8. Osovskaya I. Effect of Low-temperature pretreatment of celluloses on their // Cellucon-93, Lund, 1993.
9. Осовская И.И., Байкова В.С. Влияние низкотемпературной обработки целлюлозы на теплоты гидратации // Сборник докладов XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016). Т. 1. – СПб, 2016. С. 499–502.

10. Осовская И.И., Антонова В.С. Влияние низкотемпературной обработки целлюлозы на теплоты гидратации и структурные свойства целлюлозы // Химия растительного сырья, 2019. № 4. С. 359–364. DOI: 10.14258/jcprm.2019045324
11. Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота: методическая разработка. М.: Изд-во МГУ, 2006. 55 с.
12. Гребенников С.Ф., Аитова А.Н., Абрамова Е.С. Термодинамика набухания стеклообразных аморфно-кристаллических полимеров в среде водяного пара // Химические волокна. 2018. №3. С. 41–47.
13. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., 1975. 512 с.
14. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. 2-е изд. М., 1984. 306 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ВЛАГОСТОЙКОСТЬ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

Е.А. Гыргенова, А.Ф. Гоготов, В. А. Бабкин

Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, г. Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: elenagyrgenova@gmail.com

В настоящее время широкое распространение на мировом и российском рынках получили древесно-полимерные композиты (ДПК) в состав которых входят: термопластичные полимеры (полипропилен, полиэтилен и другие), органические и минеральные наполнители, а также добавки модификаторы. Это обуславливается тем, что в производстве ДПК можно использовать вторичное сырье, и качество конечного продукта от этого не меняется. Существует обширная классификация ДПК по составу и компонентам смеси (по видам наполнителя и связующего термопластичного полимера), по физико-механическим свойствам (прочности, плотности), по устойчивости к воде (невлагостойкие и влагостойкие). Важным показателем качества композита является водопоглощение/влагостойкость, он определяет долговечность материала.

Древесина представляет собой пористый материал, состоящий в основном из гидрофильных компонентов. Высокая гидрофильность углеродной части древесины обуславливает гигроскопичность древесины – способность поглощать пары воды из воздуха. Водопоглощение зависит от породы, начальной влажности, температуры, а также от формы и размеров образца, его можно уменьшить введением добавок [1].

Цель работы: исследовать влияние термопластичного связующего на влагостойкость древесно-полимерного композита.

Объектами исследования были выбраны ДПК на основе промышленных полимеров: полиэтилена низкого давления (ПНД) и полипропилена как первичного (ПП), так и вторичного (ППвтор). В качестве наполнителя применялась древесная мука березы марки 180. В качестве пластификатора использовали талловый пек производства.

Для исследования свойств ДПК были получены образцы композитов, содержащих различные термопластичные связующие, имеющие одинаковое компонентное соотношение 4 : 4 : 3 (полимер – наполнитель – пластификатор). Испытание образцов ДПК проводилось по ГОСТ 4650-80 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения» Метод 1. Определение водопоглощение при температуре 23 °С [2].

Методика получения и подготовки образцов:

1) древесная мука предварительно сушилась при температуре 105 °С до влажности менее 5%;

2) смачивание древесной муки талловым пеком при температуре 205 °С в течение 10 мин, добавление полимера, смешивание смеси;

3) экструдирование полученной массы проводилось при температуре 205 °С, скорость вращения 50 Гц;

4) подготовка образцов к испытаниям (масса в 4–5 грамм помещалась в предварительно разогретую в муфельной печи форму (температура 205 °С, время 15–20 мин), далее формовались пластинки размером 80×10×6,5 мм, пластину в форме оставляли охлаждаться при комнатной температуре до 50–60 °С, после чего извлекали из формы);

5) всего изготовлено по три образца каждого состава.

Экспериментальная часть. Взвесили образцы до начала испытаний на водопоглощение на аналитических весах точностью 0,1 мг, после чего поместили образцы в бюксы с дистиллированной водой 300 мл на 1 образец. По истечению 24, 48, 96, 192 ч взвешивали образцы, предварительно промокнув фильтровальной бумагой. Результаты эксперимента предоставлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительная характеристика водопоглощения образцов ДПК

Время, ч	Масса образца с ПП, г	%*	Масса образца с ПНД, г	%	Масса образца с $ПП_{втор}$, г	%
0	4,3836	0	4,9979	0	5,1712	0
24	4,4189	0,8	5,0424	0,89	5,2048	0,65
48	4,4610	1,77	5,0639	1,32	5,2275	1,09
96	4,4980	2,61	5,0991	2,03	5,2671	1,86
192	4,5655	4,15	5,1473	2,99	5,3189	2,86

*– процентное содержание поглощенной воды

По данным таблицы видно, что ДПК обладают достаточно низким водопоглощением, что отвечает требованиям к готовой продукции (<5%). Как видно из таблицы образец с вторичным полипропиленом имеет наименьшее значение. Это доказывает, что использование вторичных полимеров не только не увеличивает показатель, но и является наилучшим вариантом термопластичного связующего.

Список литературы

1. Евстигнеев Э.И. Путь волокна. Значение структуры древесины в технологии волокнистых полуфабрикатов и бумаги: Монография. СПб., 2012. 308 с. ISBN 978-5-9239-0482-6
2. ГОСТ 4650 – 2014 (ISO 62:2008) Пластмассы. Методы определения водопоглощения

ОТДЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА МАССЫ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

А.В. Ушаков, Ю.Д. Алашкевич, В.А. Кожухов

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, просп. имени Газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: al.ushakov2194@mail.ru

В настоящее время в связи с более широким использованием волокнистой массы высокой концентрации (полуцеллюлоза, целлюлоза высокого выхода, древесная масса, получаемая из щепы) требуется решать вопросы оптимизации процесса размола этих продуктов с целью снижения удельного расхода электроэнергии и возможности снижения температуры массы при размоле. При размоле массы высокой концентрации имеет место сокращение расхода энергии на привод, за счет отсутствия жидкости в рабочей зоне и потребления энергии на ее перемещение. Всего этого можно добиться обеспечением необходимых режимов размола волокнистой массы за счет изменения основных технологических и конструктивных параметров процесса размола. Вместе с тем, при размоле массы высокой концентрации увеличивается ее коэффициент динамической вязкости, что затрудняет перемещение размалываемой массы в зону размола, что влечет за собой значительные затраты энергии на привод ротора. При размоле массы высокой концентрации наблюдается повышение температуры массы в зоне размола более интенсивно, чем при размоле массы низкой концентрации, что влечет за собой снижение качественных показателей процесса размола [1, 3, 6].

В данной работе поставлена задача исследовать влияние отдельных факторов процесса размола волокнистых материалов, среди которых:

1. Изменение концентрации волокнистой массы;
2. Частота вращения ротора размалывающей установки;
3. Выбор вида конструкции размольной гарнитуры.

Изменение концентрации волокнистой массы.

Исследования процесса размола при высокой концентрации проводились предшествующими исследователями [1, 2] в дисковом рафинере Фойта, рассматривалось влияние двух основных факторов процесса размола концентрации массы и удельного расхода энергии. В таблице 1 представлены результаты размола сульфатной целлюлозы различной концентрации при одинаковой разрывной длине. Наименьший расход энергии наблюдался при размоле массы концентрацией 5–5,5%, при разрывной длине 7000 м [2, 4, 5].

Таблица 1. Влияние концентрации массы на удельный расход энергии при размоле сульфатной целлюлозы до одинаковой разрывной длины

Разрывная длина, м	4000	5000	6000	6500	7000	7500	8000
Концентрация, %	3	3,5	4,5	5	5,5	6	6,5
Удельный расход энергии, кВт·ч/т	90	100	80	50	50	70	80

Частота вращения ротора. Авторами установлено, что с возрастанием окружной скорости ротора увеличивается удельный расход энергии. Влияние окружной скорости ротора при размоле сульфатной целлюлозы показано в таблице 2.

Выбор вида конструкции размольной гарнитуры. Различные рисунки гарнитур существенно влияют на процесс размола волокнистых полуфабрикатов. В частности, на кафедре Машин и аппаратов промышленных технологий СибГУ им.ак. М.Ф.Решеинева для повышения производительности размола и качества помола волокнистой массы использовались гарнитуры серповидной формы, ударного воздействия на волокно и другие. Было бы целесообразно проанализировать различные рисунки гарнитур при размоле массы высокой концентрации.

Для решения всех этих вопросов разработана установка для размола массы высокой концентрации.

На рисунке 1 представлена схема размольной установки для размола массы высокой концентрации. Размольная установка состоит из следующих элементов: зона размола 1, состоящая из двух дисков, один из которых подвижен ротор 2, второй неподвижный статор 3. Присадочное устройство 4, обеспечивающее регулировку зазора между ножами ротора и статора. Шнековый питатель 5, обеспечивающий перемещение массы в зону размола. Вращение диска ротора осуществляется от электродвигателя 6. Перемещение массы в зону размола осуществляется шнековым питателем, привод которого производится от электродвигателя 7 через червячный редуктор 8. Привод ротора дисковой мельницы и шнекового питателя обеспечивает регулировку их частоты вращения при помощи частотных преобразователей. Одновременно привод ротора дисковой мельницы позволяет контролировать мощность привода этих элементов.

Для предотвращения нагрева массы в зоне размола до температуры выше 50 ° по Цельсию предусмотрено специальное устройство для охлаждения массы.

Таблица 2. Влияние скорости вращения дисков на удельный расход энергии

Число оборотов диска, об/мин	500	580	730	820
Степень помола, °ШР	40	40	40	40
Удельный расход энергии, кВт·ч/т	280	420	680	700

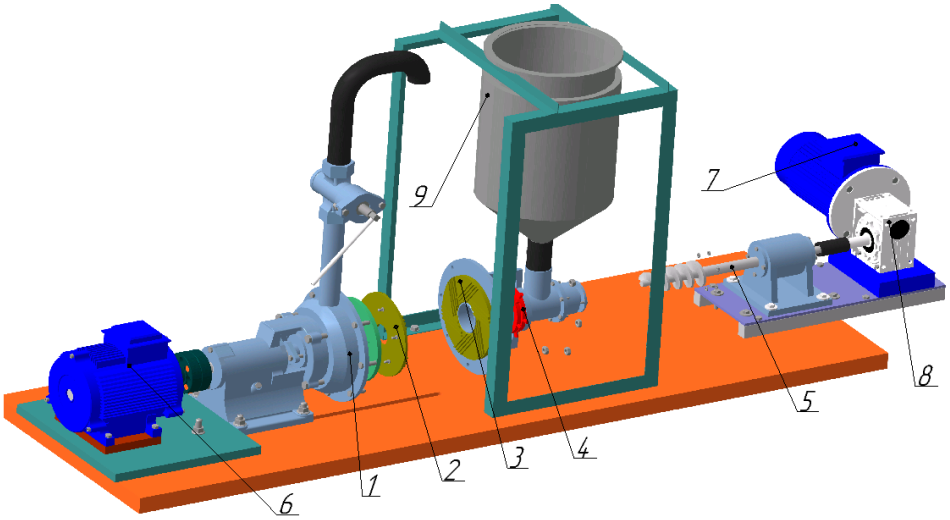


Рис. 1. Схема размольной установки (1 - зона размола; 2 - ротор; 3 - статор; 4 – присадочное устройство; 5 – шнековый питатель; 6 – электродвигатель ротора; 7 – электродвигатель привода шнекового питателя; 8 – червячный редуктор привода шнекового питателя, 9 – емкость для волокнистой массы)

Таблица 3. Технические характеристики размалывающей установки

Диаметр дисков, мм,	200
Зазор между размалывающими поверхностями дисков, мм,	0,1–1,5
Мощность электродвигателя вращения ротора, кВт,	4
Число оборотов диска ротора, об/мин,	500–2000
Мощность электродвигателя привода шнекового питателя, кВт,	0,55
Передаточное число червяного редуктора	1:30
Число оборотов вала шнекового питателя, об/мин	10–46
Концентрация размалываемой массы, %	1–15
Производительность мельницы, $м^3/ч$	7–15

Принцип и порядок работы размалывающей установки. Волокнистая масса необходимой концентрации из емкости 9 попадает в зону шнекового питателя 5 с помощью последнего, перемещается в зону размола 1 дисковой мельницы, где непосредственно осуществляется размол волокнистого материала. Регулировка зазора между ножами ротора и статора мельницы производится за счет осевого перемещения диска статора при использовании механического присадочного устройства 4.

На разработанной установке планируется проведение экспериментальных исследований, влияющих на основные факторы процесса размола, среди которых:

Изменение концентрации волокнистой массы и частоты вращения ротора в процессе размола;

Выбор оптимального режима подачи волокнистой массы через шнековый питатель;

Изменение удельного давления и температуры массы в процессе размола;

Выбор вида размольной гарнитуры

Статья подготовлена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья»

Список литературы

1. Корда И., Либнар З., Прокоп И. Размол бумажной массы: учеб. для вузов. М., 1967. 421 с.
2. Лаптев Л.Н., Халандовский И.Н. Новое в технологии размола массы на дисковых мельницах: сборник рефератов ВНИИБ. М., С. 157–171.
3. Алашкевич Ю.Д., Решетова Н.С. Теория и конструкция машин и оборудования отрасли: учеб. пособие. Красноярск, 2015. 317 с.
4. Иванов С.Н. Технология бумаги. М., Л., 1970. 720 с.
5. Сахаров С.М. Размол массы высокой концентрации: сборник рефератов по зарубежным материалам. ВНИИЦБМ. М., 1971. 64 с.
6. Алашкевеч Ю.Д. Гидродинамические явление при размоле волокнистых полуфабрикатов в ножевых размалывающих машинах: монография. Красноярск, 2000. 248 с.

РАЗРАБОТКА СУБСТАНЦИИ ВЕТЕРИНАРНОГО ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИСТВЕННИЦЫ

Н.А. Неверова, В.А. Бабкин

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, г. Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: nadya_neverova@irioch.irk.ru

Важнейшей задачей современного животноводства является получение и выращивание здорового молодняка, так как от этого зависят последующий рост, развитие и высокая продуктивность животных, поэтому выявлению и лечению различных заболеваний животных следует уделять особое внимание, начиная уже с первых дней их жизни. Своевременная ветеринарная помощь позволяет не только вылечивать различные болезни животных, но и предотвращает падеж молодняка от самых опасных заболеваний. Однако антибиотики применяются не только для лечения животных, но и для профилактики заболеваний, что способствует появлению на рынке некачественной продукции с остаточным содержанием антибиотиков, такими как окситетрациклин, тетрациклин и т.д., что недопустимо. Следовательно, для профилактики и лечения болезней молодняка и получения экологически безопасной продукции высокого качества целесообразным и перспективным является использование биологически активных веществ (БАВ) природного происхождения, которые оказывают на организм животных комплексное воздействие, одновременно влияя на их продуктивность и неспецифическую резистентность [1]. Основным преимуществом природных БАВ перед синтетическими препаратами является низкая токсичность, многосторонность и мягкость воздействия на организм и, вследствие этого, хорошая переносимость при длительном приеме.

Основными факторами, влияющими на выбор природных БАВ для создания ветеринарных препаратов, являются их эффективность и практическая доступность. С этой точки зрения наиболее конкурентоспособными являются экстрактивные вещества древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) и лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.), произрастающие на территории Сибири, Дальнего Востока и Якутии [2]. Наибольшую практическую значимость из обширного ряда БАВ, содержащихся в древесине лиственницы, представляют водорастворимый полисахарид арабиногалактан (АГ) и флавоноид дигидрокверцетин (ДКВ).

На протяжении ряда лет лаборатория химии древесины ИрИХ СО РАН совместно с ИрГАУ (Иркутский государственный аграрный университет) работает над созданием недорогих эффективных кормовых добавок на

основе экстрактивных веществ древесины лиственницы сибирских пород. В рамках Госконтрактов с администрацией Иркутской области в сельхозпредприятиях области были проведены научно-производственные испытания арабиногалактана, выделенного из биомассы лиственницы различными методами, которые показали, что АГ способствует интенсификации роста и развития телят, обеспечивает формирование пассивного иммунитета, ускоряет процесс становления пищеварительного статуса и снижает уровень заболеваемости, обеспечивает более легкое течение и сокращение сроков лечения желудочно-кишечных расстройств заболевших животных. Благодаря этому наблюдался значительный среднесуточный прирост живой массы телят (более чем на 60% по сравнению с контролем) [3].

Полученные результаты позволили рекомендовать включать АГ в схему лечения расстройств ЖКТ молодняка сельскохозяйственных животных, а также использовать его в профилактических целях для улучшения обменных процессов у животных, повышения их продуктивности [4].

Цель настоящей работы – разработка субстанции для получения недорогого эффективного отечественного ветеринарного препарата на основе экстрактивных веществ древесины лиственницы сибирских пород – арабиногалактана и дигидрокверцетина-сырца, содержащего терпеновые соединения (ТС) с помощью механохимического синтеза.

Выявленная биологическая активность фенольных соединений биомассы лиственницы позволяет считать их перспективными для применения в ветеринарной практике в качестве лечебно-профилактических средств. Мы считаем, что использование неочищенного дигидрокверцетина-сырца позволит уменьшить стоимость разрабатываемого ветеринарного препарата и при этом повысит его биологическое действие, за счет содержания в ДКВ-сырце наряду с полифенольными соединениями нейтральных смолистых веществ (смеси моно-, сескви- и дитерпеновых углеводородов, карбонильных соединений, смесь дитерпеновых спиртов и т.д.) (табл. 1).

В настоящее время смоляная фракция, содержащая ценные природные вещества (в том числе терпеновые соединения) является промышленным отходом при дальнейшей очистке ДКВ-сырца до дигидрокверцетина фармакопейной чистоты. Детальное исследование химического состава смолы представлено авторами в работе [5].

Перспективным способом модификации БАВ арабиногалактаном является механохимический синтез, позволяющий получать целевые продукты без участия растворителей, в одну технологическую стадию. Предпочтительность механохимической модификации БАВ по сравнению с химическими методами очевидна, благодаря простоте осуществления. Кроме того, установлено, что механохимическая обработка АГ и ДКВ не снижает их биологической активности [6].

Механообработку суммарной фракции ДКВ-сырца с арабиногалактаном проводили в валковой мельнице МЛ-1м с нержавеющим барабаном объемом 150 мл. В качестве мелющих тел использовали шары из нержавеющей стали диаметром 9 мм, загрузка 236 г. Ускорение мелющих тел – 1 g (свободное падение). Общая загрузка компонентов обрабатываемой смеси составляла 5,25–5,5 г при соотношении $ДКВ_{сырец}$:АГ 1:10, 1:15 и 1:20, продолжительность механической обработки 1–4 ч (табл. 2).

Для выбора оптимальных условий получения и исследования физико-химического состава полученных механокомпозитов использовались следующие методы: элементный анализ, ИК, УФ и ЯМР ^{13}C спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография.

Таблица 1. Характеристика выделенных исходных веществ

Субстанция	Влажность исх. сырья, %	Содержание, %		
		ДКВ	Минорные флавоноиды	Смолистые в-ва (в том числе ТС)
АГ промышленный	6,3	1,4	–	–
ДКВ – сырец	6,7	82,8	3,0	14,2

Таблица 2. Условия получения и характеристика механокомпозитов $ДКВ_{сырец}$:АГ

Образец	Соотношение $ДКВ_{сырец}$:АГ	Время обработки, ч	Содержание, %			
			Таннины	ДКВ	Смоляная фракция	Зола
–	Исходный АГ	–	1,27	0,71	–	1,90
1	1:10	3	1,58	8,5	1,46	1,84
2	1:15	3	1,49	6,42	1,10	1,57
3	1:20	1	1,27	4,92	0,84	1,79
4	1:20	2	1,04	5,42	0,93	1,43
5	1:20	3	1,58	4,98	0,85	1,70
6	1:20	4	0,82	4,94	0,85	1,63
7*	1:20	2	1,4	4,90	0,84	1,73

* средний образец опытной партии

Данные ИК и ЯМР ^{13}C спектров свидетельствуют о том, что полученные механокомпозиты в основном представляют собой смесь полисахарида и фенольных соединений. Наличие фенольных соединений подтверждается данными УФ спектров, в которых наблюдается интенсивное поглощение в области 200–230 нм, максимум при 288 нм, имеющем плечо в области 330–335 нм и слабое поглощение в области 400–450 нм.

Молекулярные массы всех образцов механокомпозитов характеризуются одним пиком и узким молекулярно-массовым распределением (степень полидисперсности 1,46–1,7), средняя молекулярная масса их меняется незначительно и составила от 17990 до 18960 Да.

На основании литературных данных и собственных исследований разрабатываемый перспективный ветеринарный препарат, обогащенный флавоноидами и терпеновыми соединениями, предлагается рекомендовать для лечения и профилактики желудочно-кишечных, бронхолегочных и других заболеваний молодняка сельскохозяйственных животных.

Список литературы

1. Болдырев С.М. Мировое животноводство и перспективы российского животноводческого сектора // Вестник РАСХН. 2004. №2. С. 10–11.
2. Бенькова В.Е., Швейнгрубер Ф.Х. Анатомия древесины растений России. 2004. Берн-Штуттгарт-Вена, 456 с.
3. Кушеев Ч.Б., Бабкин В.А., Олейников Н.А., Ломбоева С.С., Медведева Е.Н., Доржиев Б.И. Применение водного экстракта лиственницы сибирской для коррекции клинического статуса молодняка крупного рогатого скота // Достижения науки и техники АПК. 2013. №9. С. 59–61.
4. Отчет о НИР по Государственному контракту № 63-57-37/2 «Отработка промышленной технологии производства водного экстракта древесины лиственницы, изучение его химического состава и разработка технических условий. Проведение производственных испытаний экстрактов на сельскохозяйственных животных в сельскохозяйственных организациях Иркутской области». Иркутск. 2012. 81 с.
5. Остроухова Л.А., Ралдугин В.А., Бабкин В.А., Онучина Н.А., Левчук А.А. Исследование химического состава смолы древесины лиственницы // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 83–87.
6. Медведева Е.Н., Неверова Н.А., Федорова Т.Е., Бабкин В.А., Метелева Е.С., Душкин А.В., Толстикова Т.Г., Хвостов М.В., Долгих М.П. Структурные превращения арабиногалактана из лиственницы сибирской при механохимической обработке и биологические свойства продуктов // Химия растительного сырья. 2009. №3. С. 49–56.

ЭКСТРАКЦИЯ АНТОЦИАНОВ ПОДКИСЛЕННЫМИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Я.Ю. Кульченко, Д.А. Калиникин, В.И. Дейнека

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Белгород,308015 (Россия), e-mail: kulchenko@bsu.edu.ru

Антоцианы, как водорастворимые представители обширного класса вторичных метаболитов флавоноидов представляют большой интерес как природные красители для пищевой и медицинской промышленности, и как антиоксиданты с широким спектром биологической активности. Однако, в отличие от других флавоноидов, антоцианы могут существовать в нескольких pH-зависимых формах с различной стабильностью в растворах. Так, при pH < 1 антоцианы находятся в наиболее устойчивой при хранении форме – флавилиевой, I (рис. 1).

Именно эта форма обеспечивает окраску антоцианов в красные цвета с различными, зависящими от строения оттенками. Флавилиевая форма при повышении pH постепенно замещается бесцветной формой псевдооснования, **II**, которое быстро превращается в слабоокрашенную *цис*-халконную форму (**III**), медленно изомеризующуюся в *транс*-халконную форму (**IV**), также слабоокрашенную. При этом формы **II**–**IV** не отличаются устойчивостью и быстро разрушаются под действием кислорода воздуха. Это объясняет почему экстракцию антоцианов следует осуществлять только подкисленными растворителями. Без подкисления растворителей потери антоцианов могут быть значительными, и не спасает подкисление уже полученных нейтральных экстрактов.

Для ацилированных производными коричной кислоты антоцианов параллельно с образованием псевдооснования происходит депротонирование флавилиевой формы до хиноноидных структур (**V**, **VI**, **VII**) с зависящими от строения антоциана соотношениями. Хиноноидные формы при дальнейшем повышении pH превращаются в различные заряженные хиноноидные структуры. Формы **V**–**IX** также интенсивно окрашены и могут быть использованы при получении красителей с окраской от пурпурной до синей, зеленой и желтой. По этой причине всемирно принятая методика дифференциальной спектрофотометрии для определения «мономерных» антоцианов неприемлема для антоцианов, ацилированных производными коричной кислоты.

Природные антоцианы представляют собой гликозиды, в которых антоцианидины гликозилированы моносахаридами, как правило, из ограниченного набора моносахаридов – глюкозой, галактозой, арабинозой, ксилозой

и рамнозой. Кроме простого гликозилирования возможно и сложное, в которых образуются дигликозидные и тригликозидные заместители. Антоцианидины (как и гликозиды, в которых отсутствует углеводный заместитель на гидроксильной группе в положении 3) неустойчивы вследствие быстрого и необратимого превращения в дикетонную форму, поэтому в природных объектах они не обнаруживаются.

Поэтому обнаружение антоцианидинов в экстракте является свидетельством неправильной пробоподготовки, из которой наиболее часто встречается экстракция при повышенных температурах (особенно недопустимо кипячение). При кипячении антоцианов в кислой среде происходит омыление гликозидов, и еще происходит более быстрый гидролиз с удалением алифатических кислот, ацилировавших гликозидный заместитель – в этом случае лучше экстракцию проводить даже при температурах ниже комнатной.

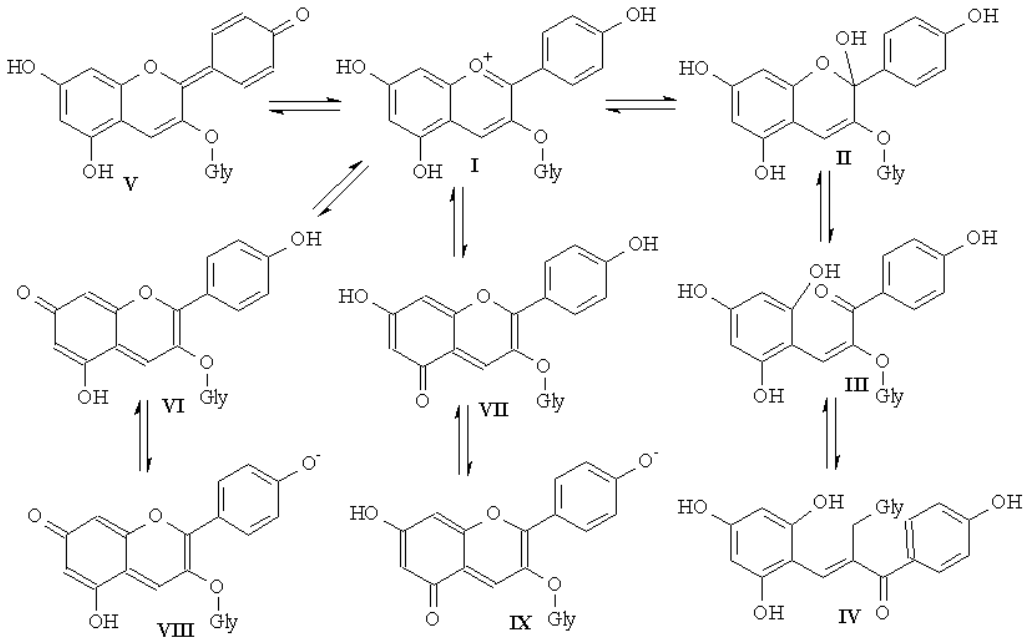


Рис. 1. Основные направления превращений между формами антоцианов

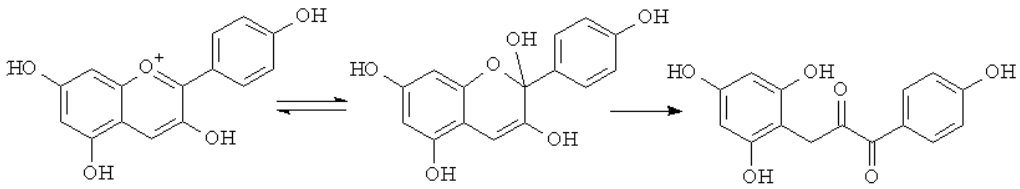


Рис. 2. Превращение антоцианидинов в дикето-форму

По этой причине при экстракции антоцианов мы использовали подкисленные растворы (0,1 М растворы HCl) в воде или в водно-органических смесях при выдерживании смеси растительного материала и экстрагента при комнатной температуре в течение ночи. Столь длительное настаивание необходимо для перевода всех нефлавилиевых форм во флавилиевую. Однако при этом возникает еще одна проблема – количественного определения антоцианов. По общепринятой методике дифференциального спектрофотометрического определения «мономерных» форм антоцианов содержание антоцианов рассчитывают в пересчете на цианидин-3-глюкозид с использованием наиболее вероятного коэффициента молярного погашения 26900 моль$^{-1}$·л·см$^{-1}$. Но антоцианы, как и другие органические соединения, имеют электронные спектры поглощения, подверженные сольватохромному эффекту. Т.е. при замене воды на органический или водно-органический растворитель коэффициент экстинкции (ε), как и λ_{max} могут существенно измениться. Поэтому для корректного сравнения экстрагирующей эффективности необходимы поправки на сольватохромный эффект.

Для учета сольватохромного эффекта нами использована следующая процедура.

1) получаем экстракт некоторого растительного материала в экстрагенте А – $А_э$, и определяем оптическую плотность полученного экстракта, D_A, в качестве такого экстрагента с известным значением ε_A удобно использовать 0,1М водный раствор HCl;

2) получаем экстракт этого же материала в другом растворителе Б – Бэ с неизвестным значением $\varepsilon_Б$ при λ_{max}(Б) и определяем оптическую плотность полученного экстракта, $D_Б$;

3) смешиваем равные объемы Аэ и Б, определив оптическую плотность полученной смеси, $D_{АэБ}$;

4) смешиваем равные объемы А и Бэ, определив оптическую плотность полученной смеси, $D_{АБэ}$;

Поскольку соотношение $D_{АэБ}$/ $D_{АБэ}$ равно соотношению концентрации антоцианов в обоих экстрактах, справедливо уравнение:

$$\frac{D_А/\varepsilon_А}{D_Б/\varepsilon_Б} = \frac{D_{АэБ}}{D_{АБэ}},$$

то искомый коэффициент экстинкции определяется соотношением:

$$\varepsilon_Б = \varepsilon_А \cdot \frac{D_Б}{D_А} \cdot \frac{D_{АэБ}}{D_{АБэ}}.$$

Предложенный подход позволил установить влияние добавок на эффективность экстракции антоцианов на примере моркови пурпурной и красного лука.

Корнеплоды пурпурной моркови нарезали тонкими поперечными пластинами, избегая механического разрушения клеток для предотвращения экстракции полисахаридов и других веществ полимерного или олигомерного строения, затрудняющих дальнейшую переработку экстракта. При этом оказалось, что экстракция антоцианов при использовании 0,1 М водного раствора соляной кислоты происходит заметно быстрее, чем при использовании в качестве экстрагента 0,1 М раствора соляной кислоты в смеси воды и (25 об.%) этиленгликоля (рис. 3).

Т.е. этиленгликоль как органический растворитель с небольшой липофильностью, но со способностью образовывать водородные связи на двух концах молекулы, что может способствовать деформации оболочек, прочность которых определяется сетью водородных связей, не увеличивал, а уменьшал скорость экстракции антоцианов. Но в случае красного лука антоцианы извлекались (выдержка в течение ночи) более полно при содержании этиленгликоля 25 об.%, но концентрация антоцианов снизилась при увеличении концентрации этиленгликоля вдвое (рис. 4).

Следовательно, эффект добавки этиленгликоля на экстракцию антоцианов зависит от образца растительного материала.

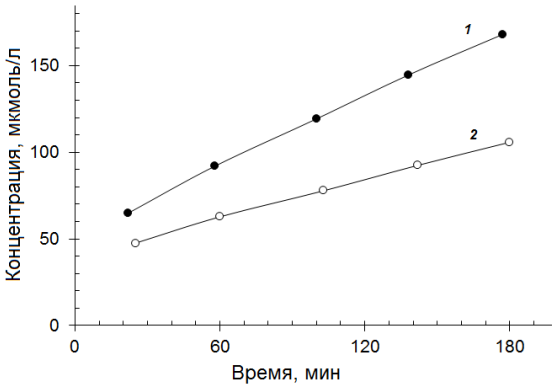


Рис. 3. Зависимость концентрации антоцианов в экстракте от времени выдержки в 0,1М водном растворе HCl (1) и в 0,1М растворе HCl смеси воды и (25 об.%) этиленгликоля

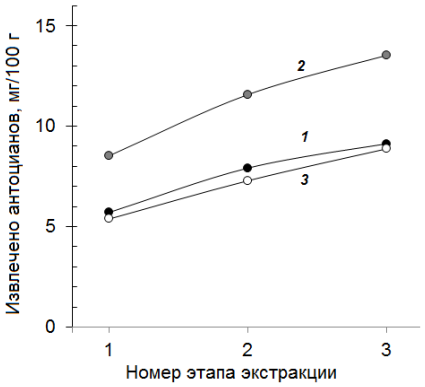


Рис. 4. Зависимость экстрагируемости антоцианов от числа стадий экстракций при содержании этиленгликоля 0 об.% (1); 25 об.% (2) и 50 об.% (3) в 0.1 М водных растворах.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЙОДА ИЗ ЛАМИНАРИИ ЯПОНСКОЙ (*LAMINARIA THALLI*) СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ

Л.В. Павлова, И.А. Платонов, Г.А. Пушкарев, В.Д. Мотыжова, Л.М. Улитина

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское ш., 34, Самара, 443086 (Россия), e-mail: lora-pavlova@mail.ru

В настоящее время проблема йододефицита актуальна для многих стран. Недостаток йода в организме можно устранить продуктами функционального питания на основе ламинарии, которая содержит йод в больших количествах. Целью данной работы являлась оценка возможности извлечения йода из слоевищ ламинарии японской в среде субкритической воды при разной температуре для перспективы создания продуктов функционального питания.

В ходе исследования была проведена экстракция водой из сухих слоевищ ламинарии, приобретенной в аптечной сети, при температурах 130 °С и 150 °С и давлении 5 МПа в динамическом режиме при скорости потока 1,7 мл/мин. Было определено содержание йода в полученных экстрактах и в сырье титриметрическим методом, описанном в ГОСТ 26185-84.

После проведения исследования установлено: 1) йод возможно извлечь из ламинарии японской при экстракции субкритической водой при 130 °С и 150 °С в динамических условиях 2) максимальное извлечение йода при экстракции в динамических условиях происходит после пропускания 6 мл экстрагента, 3) степень извлечения йода из сырья при 130 °С составляет 41,82% относительно содержания йода в сухом сырье, а при 150 °С – 48,61% 4) при повышении температуры проведения экстракции степень извлечения йода возрастает.

Дальнейшие исследования будут направлены на оценку извлечения других полезных для организма человека веществ и анализ возможности их применения в функциональном питании.

ОТДЕЛЬНЫЕ РАЗМЕРНО-КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА ПРИ ЕГО НОЖЕВОМ РАЗМОЛЕ

А.Ю. Вититнев[1], Ю.Д. Алашкевич[1], Н.Г. Чистова[2], Ю.В. Вититнева[1]

[1]Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: Sanekvititnev@yandex.ru

[2]Красноярский институт железнодорожного транспорта филиал Иркутского государственного университета путей и сообщения, ул. Ладо Кецховели, 89, Красноярск, 660028 (Россия)

Процесс размола волокнистых полуфабрикатов является одним из основных технологических этапов при производстве различных древесноволокнистых материалов, таких как бумага, картон, древесноволокнистые плиты и др. Исходным сырьем настоящих производств является технологическая щепа [1], получаемая в частности из кусковых отходов лесопиления и некондиционной древесины. Таким образом, данные производства решают задачу более полной и эффективной переработки, их утилизации [2]. В процессе размола технологической щепы получают древесноволокнистый полуфабрикат, характеристики которого приобретаются при обработке волокон в размалывающих установках, как правило, в ножевых дисковых мельницах (дефибраторах, рафинаторах, рафинерах) и напрямую определяют конечное качество готовой продукции.

Рабочим органом дисковых установок является размольная гарнитура, конструкция которой первостепенно оказывает влияние на эффективность работы размалывающего оборудования, регулирование основных факторов процесса размола волокнистого полуфабриката (рабочего зазора между размалывающими дисками гарнитуры, концентрации массы, частоты вращения ротора и др.) [3–5].

При размоле волокнистого полуфабриката со стороны ножевых элементов гарнитуры создаются касательные и нормальные составляющие усилия, что в первом случае приводит к их разрушению в поперечном направлении (укорачиванию), а во втором случае обеспечивают продольное расщепление по слабым связям (фибриллирование). В зависимости от конструктивных особенностей гарнитуры меняется соотношение составляющих усилий, определяя эффект воздействия на полуфабрикат, и как следствие его состав и размерно-качественные характеристики (степень помола – ДС, степень фибриллирования – Fbr, содержание крупной, средней, мелкой фракций волокон и др.), и соответственно физико-механические свойства продукции получаемой из него [3, 5].

В настоящее время существует множество рисунков гарнитур для подготовки целлюлозного и макулатурного волокна, однако для размола древесного волокна рисунку ножевой поверхности на протяжении длительного

времени не уделялось должного внимания [3, 4], что не позволяет раскрыть в полной мере потенциал размалывающего оборудования при процессе размола древесноволокнистых полуфабрикатов.

Основными технологическими параметрами, характеризующими эффективность размольной гарнитуры, являются: количество точек пересечения (t) режущих кромок ножей ротора с ножами статора, секундная режущая длина (Ls), циклическая элементарная длина (Lω.эл.), поверхность размола (F). Согласно исследованиям [3–5], чем меньше количество точек пересечения (t) и больше значения секундной режущей длины и соответственно циклической элементарной длины, поверхности размола, тем в большей степени гарнитура характеризуется фибриллирующим воздействием, высокой эффективностью процесса размола волокнистых полуфабрикатов в дисковых размалывающих установках.

Таким образом, при исследовании процесса размола волокнистых полуфабрикатов в производстве ДВП мокрым способом была разработана новая конструкция размольной гарнитуры, оказывающая преимущественно фибриллирующее воздействие на древесное волокно, что позволяет улучшить качественные показатели полуфабриката, и соответственно физико-механические свойства получаемой продукции из него [3]. Согласно разработанным методикам для оценки эффективности размольных гарнитур, при использовании современного программного обеспечения для предлагаемой гарнитуры в сравнении с традиционной конструкцией были определены основные технологические параметры (t, Ls, Lω.эл., F) с учетом их конструктивных особенностей и возникающих усилий на древесное волокно [3, 4].

Результаты расчетов основных технологических параметров с учетом конструктивных особенностей гарнитур для подготовки древесного волокна в быстроходных дисковых мельницах сведены в таблице 1.

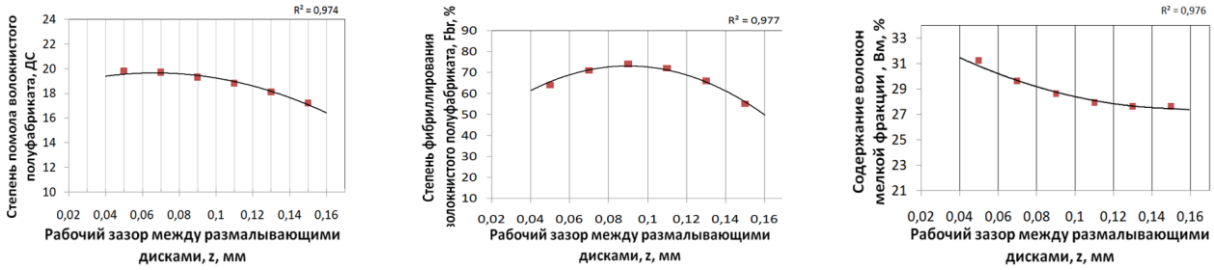
Таблица 1. Конструктивные особенности и технологические параметры ножевых гарнитур

Ширина, мм		глубина ячейки, h, мм	Угол, градусы				Количество, шт.		Истинное значение секундной режущей длины Ls, м/с	Количество точек пересечения, шт.		Циклическая элементарная длина $L_{ω.эл}$, м	Поверхность размола всей площади диска F, м^2
ножа,δ	межножевой ячейки,L		уст.1-го ножа ротора,α_2	уст.1-го ножа статора α_1	повторяемости рисунка	скрещивания (в динамике)	секторов π/ψ	секторов с повтором рисунка		на секторе диска	общая поверхность диска		
Традиционная конструкция									*Частота вращения ротора 980 об/мин*				
3	9	9	12,4	168,2	60	24,2	6	6	91072	166	996	5,59	0,03
Предлагаемая конструкция									*Частота вращения ротора 980об/мин*				
4	6	6	15	15	30	0-15	6	12	136450	44	528	15,65	0,06-0,1

При определении циклической элементарной длины ($L_{ω.эл.}$), как известно [3–5], увеличение количества точек пересечения (контактов) ножей ротора с ножами статора характеризует и способствует большему укорачиванию волокон, чем их фибриллированию.

По результатам расчетов основных технологических параметров гарнитуры (табл. 1), можем наблюдать, что для предлагаемой конструкции по сравнению с традиционной гарнитурой характерны меньшее количество точек пересечения ножей (авторское исполнение – 528 шт., традиционная – 996 шт.) и более высокие значения циклической элементарной длины (авторское исполнение – 15,65 м, традиционная – 5,59 м), размалывающей поверхности (авторское исполнение – 0,06–0,1 м^2, традиционная – 0,03 м^2). Снижение количества контактов при повышении технологических параметров обеспечивается снижением угла скрещивания ножей ротора и статора, свидетельствуя о преобладании нормальных составляющих усилий над касательными, обуславливая фибриллирующее воздействие гарнитуры [3–5]. Традиционная конструкция гарнитуры, используемая в производстве ДВП, не обеспечивает высокие значения технологических параметров и относится к укорачивающему типу.

С целью подтверждения полученных теоретических данных, были проведены многочисленные экспериментальные исследования процесса размола древесного полуфабриката, реализованного на полупромышленной дисковой мельнице МД на базе лаборатории кафедры МАПТ СибГУ с использованием разработанной конструкции гарнитуры при всех прочих равных условиях производства ДВП. В качестве примера на рисунке 1а–в представлены зависимости размерно-качественных характеристик древесноволокнистого полуфабриката (степени помола – ДС), степени фибриллированности – Fbr, %, содержание мелкой фракции волокон в общей массе – Вм, %) от величины рабочего зазора (z) между размалывающими дисками полученные при концентрации массы (с) = 2,5%.



а) ДС от z б) Fbr от z в) Вм от z

Рис. 1. Влияние рабочего зазора на размерно-качественные характеристики полуфабриката

Размолу подвергалось древесное волокно с начальными качественными показателями: ДС=12 ДС; Fbr=20%; Вм=22%).

Из графических зависимостей, представленных на рисунке 1 (а-в), видно, что с увеличением рабочего зазора (z) снижается прирост степени помола, в результате уменьшения удельного давления в зазоре между ножами ротора и статора. Наряду с некоторым снижением степени помола, наблюдается рост количества фибриллированных волокон полуфабриката при величине рабочего зазора ≈ 0,08–0,1 мм, а также снижение интенсивности образования волокон мелкой фракции. Стоит отметить, что даже при повышении удельного давления образование мелкой фракции волокон носит слабовыраженный характер.

Прирост степени помола полуфабриката обуславливается разработкой древесных волокон, а также непосредственно связан с изменением процентного содержания и соотношения их различных фракций в общей массе, в нашем случае преимущественно средней фракции [3].

Повышение показателя Fbr полуфабриката положительно сказывается на его качестве, так как преобладание хорошо разработанных фибриллированых волокон, способствует развитию прочных межволоконных связей в древесноволокнистом ковре и соответственно в готовой плите.

Таким образом, анализируя представленные зависимости размерно-качественных характеристик, можно заключить, что характер изменения и количественные значения показателей полуфабриката при использовании новой конструкции свидетельствуют об эффективном воздействии гарнитуры на древесное волокно и его преимущественном разрушении в продольном направлении за счет преобладания нормальных составляющих усилий в процессе его размола.

Исследование проводилось в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья».

Список литературы

1. Vititnev A., Mokhirev A., Zyryanov M., Ryabova T. Evaluation of possibility of obtaining woodchips from wood residues // Journal of Applied Engineering Science. 2019. Vol. 17. N2. Pp. 140–143. DOI: 10.5937/jaes17-20453
2. Vititnev A.Yu, Rubinskaya A.V., Pister E.I., Ioffe A.A., Karaseva M.V. Optimization of recycling strategy for solid industrial waste // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Krasnoyarsk, 2018. Vol. 450. DOI: 10.1088/1757-899X/450/6/062016
3. Вититнев А.Ю. Совершенствование процесса размола волокнистых полуфабрикатов в производстве древесноволокнистых плит: дис. канд. техн. наук. Красноярск, 2019. 149 с.
4. Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И., Набиева А.А. Влияние рисунка гарнитуры на процесс размола волокнистых полуфабрикатов: Монография Часть 1. Красноярск: СибГТУ, 2010. 168 с.
5. Чистова, Н. Г. Переработка древесных отходов в технологическом процессе получения древесноволокнистых плит: дис. … докт. техн. наук., Красноярск, 2010. 415 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДЛЯ БИОСИНТЕЗА БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.Е. Ситникова[1,2], Н.А. Шавыркина[1,2], Е.К. Гладышева[2]

[1] Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, ул. Трофимова, 27, Бийск, 659305 (Россия)

[2] Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: Sitnikova97.97@mail.ru

В XXI столетии бактериальная целлюлоза (БЦ) вызывает все больший научный и практический интерес ввиду ее превосходных свойств, обусловленных нанофибриллярной структурой, высокой чистотой и биосовместимостью. Несмотря на возрастающий объем проводимых исследований, промышленное производство БЦ ограничено из-за низкой производительности предлагаемых технологий и высокой стоимости сырья [1]. Для биосинтеза БЦ используют полноценные питательные среды, обеспечивающие потребности продуцентов. В состав сред, как правило, входят компоненты, имеющие значительную стоимость: источники углерода (глюкоза, фруктоза, сахароза), азота (дрожжевой экстракт, пептон), фосфора, микроэлементы и биологически активные вещества. Огромным преимуществом биотехнологических процессов, в основу которых положены метаболические реакции микробных продуцентов, является значительная вариабельность в отношении сырьевых компонентов. Поэтому рациональнее и прибыльнее применять среды из воспроизводимого массового дешевого целлюлозосодержащего сырья.

Отдельно стоит рассмотреть целлюлозосодержащее вторичное сельскохозяйственное сырьё, то есть отходы различных перерабатывающих производств, тем самым, попутно решая вопрос, связанный с их утилизацией.

Так, например, только в Алтайском крае ежегодно в процессе переработки зерна выход отходов составляет до 28% от общего объема выращиваемых злаков [2]. По общепринятой технологии предварительно целлюлозосодержащее сырье подвергают кислотному или ферментативному гидролизу.

В Китае известно об использовании в качестве питательной среды [3] соломы сорго. Эксперимент доказал, что БЦ, культивируемая на данной питательной среде имеет относительно высокую прочность на растяжение, относительное удлинение при разрыве, благодаря этому может применяться в таких областях, как медицина и химическая промышленность. Так же известен способ получения БЦ с помощью кислотного гидролизата скорлупы арахиса с использованием *Acetobacter xylinum* [4].

Авторы [5] использовали кожуру цитрусовых (лимон, мандарин, апельсин и грейпфрут). Кожура была гидролизована разбавленной кислотой. Производство БЦ проводили при температуре 28–32 °С в течение 21 дня в статических условиях с использованием *Komagataeibacter hansenii*. Выход БЦ на составил от 2,06 до 3,92 %.

В статье [6] отдельно был использован гидролизат апельсиновой корки в качестве питательной среды для *Gluconacetobacter xylinus*. Выход БЦ составил в 4,2–6,32 раза выше, чем на традиционных средах Hestrin и Schramm (HS). Таким образом, апельсиновая корка может быть использована в качестве недорогого сырья для биосинтеза БЦ, что обеспечит решение проблемы утилизации промышленных отходов в производстве апельсинового сока.

Авторы [7] разработали азотнокислый гидролизат отхода кожуры картофеля в качестве питательной среды для *Gluconacetobacter xylinus* при биосинтезе БЦ.

В России известен состав питательной среды [8] для получения БЦ, где в качестве источника углерода и азота используют гидролизат растений, промышленный гидролизат древесины, торфа, щелока целлюлозно-бумажного производства, нестандартное сырье плодово-ягодных производств.

В ИПХЭТ СО РАН разработана и запатентована технология получения БЦ из плодовых оболочек овса (ПОО) и мискантуса [9], включающая предварительную химическую обработку последовательно разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия с получением технической целлюлозы. При использовании ферментативного гидролизата технической целлюлозы, полученной азотнокислым способом, в качестве питательной среды, выход составил 9,0% [10]. Образцы, полученные данным способом, были исследованы на кафедре факультетской хирурги им. И.И. Неймарка и госпитальной хирургии с курсом ДПО ФГБОУ ВО АГМУ Минздрава России (г. Барнаул) и на базе КГБУЗ «Краевая клиническая больница» (г. Барнаул) [11, 12]. Экспериментально и морфологически исследована возможность применения БЦ в абдоминальной хирургии (герниология, герметизация кишечного шва, хирургический гемостаз). В ходе проведенных экспериментов было выяснено, что при микробиологическом исследовании с условно-патогенной архивной культурой *E. Coli* БЦ проявляет антибактериальную активность; после ее фиксации на апоневрозе передней брюшной стенки и на ране тонкой кишке инфицирование материала не происходит [13]. Кроме того, было подтверждено, что БЦ обладает выраженным

гемостатическим действием, о чем было заявлено ранее на основании исследований, проведенных в лаборатории патологии и фармакологии гемостаза ФГБУН ГНЦ Минздрава России (г. Москва) [14].

Исследования проведены при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск).

Таким образом, многообещающим научным и промышленным направлением является разработка технологии биосинтеза БЦ на питательных средах на основе целлюлозосодержащего сырья. Это позволит получить высокотехнологичный материал с низкой себестоимостью, который может быть успешно применен во многих отраслях промышленности, и в медицинской практике, в частности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01054).

Список литературы

1. Campano C., Balea A., Blanco A., Negro C. Enhancement of the fermentation process and properties of bacterial cellulose // Cellulose. 2016. Pp. 57–91.
2. Россия: Алтайский край к 2025 году намерен увеличить производство зерна в 1,5 раза [Электронный ресурс]. URL: http://www.apkinform.com/ru/news/1003371#.VqGuOPmLSUk .
3. Patent 104630311 (China). Method for synchronously producing straw nano-cellulose and bacterial cellulose by using sweet sorghum / T. Bo, L. Wenyu // 2015.
4. Patent 105063126 (China). Method for preparing bacterial cellulose from peanut shells / S. Dongping, S. Bianjing, Z. Heng, Z. Chunlin, Y. Jiazhi, C. Chuntao, H. Yang, Z. Qiang // 2015.
5. Güzel M., Akpınar Ö. Production and Characterization of Bacterial Cellulose from Citrus Peels // Waste and Biomass Valorization. 2019. Pp. 2165–2175. DOI: 10.1007/s12649-018-0241-x
6. Kuo C., Huang C., Shieh C., Wang D., Tseng C. Hydrolysis of Orange Peel with Cellulase and Pectinase to Produce Bacterial Cellulose using Gluconacetobacter xylinus // Waste and Biomass Valorization. 2019. Pp. 85–93. DOI: 10.1007/s12649-017-0034-7
7. Abdelraof M., S. Hasanin M., El-Saied H. Ecofriendly green conversion of potato peel wastes to high productivity bacterial cellulose // Carbohydrate Polymers. 2019. Pp. 75–83.
8. Патент №2189394 РФ. Состав питательной среды культивирования *Acetobacter xylinum* для получения бактериальной целлюлозы (варианты) / А.К. Хрипунов, А.А. Ткаченко; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет. № 98100669/13, заявл. 12.01.1998, опубл. 20.09.2002. Бюл. № 26.
9. Патент №2597291 РФ. Способ получения бактериальной целлюлозы / В.В. Будаева, Е.К. Гладышева, Е.А. Скиба, Г.В. Сакович; заявитель и патентообладатель Институт проблем химикоэнергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН). № 2015129304/10, заявл. 16.07.2015, опубл. 10.09.2016. Бюл. № 25.
10. Гладышева Е.К., Скиба Е.А. Биосинтез бактериальной целлюлозы на ферментативном гидролизате технической целлюлозы из плодовых оболочек овса // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. Т. 7, №1, 2017. С. 140–146.
11. Zharikov A.N., Lubyansky V.G., Gladysheva E.K., Skiba E.A., Budaeva V.V., Semenova E.N., Motin Yu.G., Zharikov A.A. Prosthetic hernioplasty using bacterial nanocellulose: An experimental study // Clinical and Experimental Surgery. N 6 (2), 2018. Pp. 59–66. DOI: 10.24411/2308-1198-2018-12008.
12. Zharikov A.N., Lubyansky V.G., Gladysheva E.K., Skiba E.A., Budaeva V.V., Semyonova E.N., Zharikov A.A., Sakovich G.V. Early morphological changes in tissues when replacing abdominal wall defects by bacterial nanocellulose in experimental trials // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2018. Vol. 29, Issue 7. P. 95. DOI: 10.1007/s10856-018-6111-z
13. Жариков А.Н., Лубянский В.Г., Гладышева Е.К., Скиба Е.А., Будаева В.В., Семенова Е.Н. Укрепление тонкокишечного шва с помощью бактериальной наноцеллюлозы: экспериментально-морфологическое исследование // Бюллетень медицинской науки. 2018. №4. С. 48–53.
14. Патент №2624242 РФ. Раневое покрытие, обладающее гемостатическим действием, и способ его получения / В.Г. Савченко, Г.Г. Белозерская, В.А. Макаров, Л.С. Малыхина, О.Е. Неведрова, Д.Ю. Бычичко, Е.М. Голубев, Т.И. Широкова, Д.В. Шальнев, Н.М. Никитина, В.А. Кабак, А.П. Момот, И.И. Шахматов, В.В. Будаева, Е.К. Гладышева, Е.А. Скиба, Г.В. Сакович, Е.И. Макарова, Ю.А. Гисматулина, Н.В Бычин. № 2016133023; заявлено 10.08.2016; опубл. 03.07.2017.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ДИФФУЗИЮ В ПРОЦЕССАХ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

И.О. Ломовский, Л.А. Макеева, О.И. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: Lomovsky@solid.nsc.ru

Основы теории диффузионного экстрагирования пористых тел были разработаны к середине 70-х годов XX века Г.А. Аксельрудом, В.М. Лысянским и др. [1–2]. Ее суть заключается в том, что массоперенос целевых компонентов в пористых частицах осуществляется исключительно в результате молекулярной диффузии. Эта теория определила направление традиционных способов интенсификации процесса экстрагирования: рациональный

подбор растворителей; оптимизация температурных параметров; ускорение пропитки сырья экстрагентом; оптимальное измельчение сырья и преобразование его пористой структуры.

Если по первым трем пунктам в настоящее время существуют, как экспериментальные, так и обобщающие работы, то работ по исследованию оптимального измельчения сырья и преобразованию его пористой структуры очень мало. В последние два десятилетия активно ведутся работы по механохимической переработке растительного сырья, управлению дисперсностью частиц, упорядоченностью ультраструктуры клеточных стенок [4].

Сложность структуры растительного сырья определяет сложность математических моделей экстракции [5]. В основном математические модели описывают системы, в которых происходит экстрагирование в диффузионно-конвективном режиме, когда к системе приложено внешнее переменное давление, а внутри больших пор происходит конвективное перемешивание экстрагента. В таком случае одним из основных параметров является диффузия в порах и капиллярах растительного сырья. Данный подход является перспективным, однако не затрагивает вопросов прямой экспериментальной характеризации структуры растительного сырья и его целенаправленного изменения. Не учитывается также возможность взаимодействия целевых компонентов с клеточной стенкой во время диффузии.

Исходя из имеющихся моделей, определен ряд слабо контролируемых параметров, затрудняющих исследование кинетики экстракции из растительного сырья: полидисперсность растительного сырья; кинетическая неравномерность пор, возможность взаимодействия извлекаемых веществ друг с другом; неопределенность соотношения внешней и внутренней диффузии; удержание воздуха в порах.

Только при соблюдении постоянства перечисленных факторов извлечение будет происходить в регулярном режиме, в котором возможно корректное сравнение вычисляемых коэффициентов диффузии и контроль критерия Bi (форм-фактора частиц).

В качестве модельного сырья-матрицы была выбрана солома пшеницы, как сырье, имеющее наиболее регулярную структуру и усредненный химический состав. Были подобраны условия механической обработки, позволяющие получать образцы с заданным размером частиц и структурой растительного сырья. Структура сырья контролировалось микроскопическими и рентгенофазовыми методами. В качестве модельного экстрагируемого вещества был выбран флавоноид ресвератрол, который наносился на пустые матрицы, полученные исчерпывающей экстракцией соломы. Далее изучалась кинетика экстракции, и рассчитывались кинетические параметры.

Для частиц большого размера лимитирующей стадией процесса является диффузия во внутрипоровой жидкости. Полученная константа диффузии равна 0,4±0,2 $см^2/с$ и является характерной для диффузии в жидкостях. Для частиц малого размера лимитирующей стадией является диффузия через клеточную стенку. Полученная константа $2\pm1\times10^{-3}$ $см^2/с$ тоже вполне характерна для диффузии в твердых телах. Для частиц размера 140 мкм обе стадии процесса – диффузия через клеточную стенку и диффузия в поре – вносят равнозначный вклад. Построена модель частицы, в которой вещество диффундирует последовательно в порах и стенках в приближении равномерного градиента концентрации внутри частиц. Рассчитанная величина константы эффективной диффузии 0,031 $см^2/с$ совпадает с экспериментально полученным значением.

Были проведены эксперименты по получению образцов сырья с одним размером частиц, но раной степенью кристалличности целлюлозы и с разной степенью кристалличностью целлюлозы, но одинаковым размером частиц. Рассчитаны константы диффузии в клетках в зависимости от размера частиц и степени разупорядочения. Зависимости для всех размеров частиц имеют одинаковую форму. Пример зависимости для частиц размером 200 мкм приведен на рисунке 1. Данная зависимость имеет куполообразную форму. При снижении индекса кристалличности сначала наблюдается рост эффективной константы диффузии за счет разупорядочения клеточной стенки и облегчения диффузии сквозь клеточную стенку. При глубоких степенях разупорядочения происходит уменьшение константы диффузии, которое объясняется затруднением диффузии через «сминаемые» каналы.

На основании полученных коэффициентов диффузии рассчитаны приведенные потоки ресвератрола из 1 г частиц растительного сырья заданного размера. Результаты представлены на рисунке 2. Для высокоупорядоченных частиц (ИК 65%) поток вещества практически не зависит от размера частиц. Это объясняется тем, что поток из частицы в целом определяется потоком из элементарного блока. Данный факт многократно подтвержден экспериментально и послужил толчком для начала наших работ. Для разупорядоченных частиц зависимость потока от размера частиц присутствует, однако, при уменьшении размера частиц с 400 до 20 мкм приводит к росту потока всего в 2 раза, в то время как изменение индекса кристалличности от 65 до оптимальных 41% (например, для частиц 200 мкм) приводит к увеличению потока в 3 раза. Дальнейшее уменьшение индекса кристалличности приводит к падению потока в 5,6 раза по отношению к максимальному потоку и в 1,7 раза по отношению к потоку у частиц с исходным индексом кристалличности.

Таким образом, показано, что при интенсификации экстракционных процессов механохимическими методами при обработке необходимо учитывать не только размер частиц, но и степень разупорядочения структуры, которую можно характеризовать индексом кристалличности целлюлозы клеточной стенки.

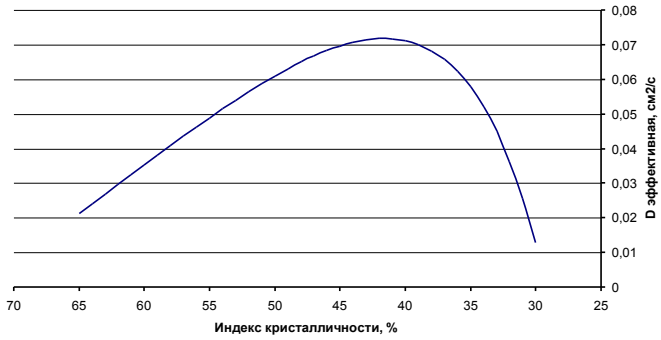


Рис. 1. Рассчитанная эффективная константа диффузии (для частиц размером 200 мкм)

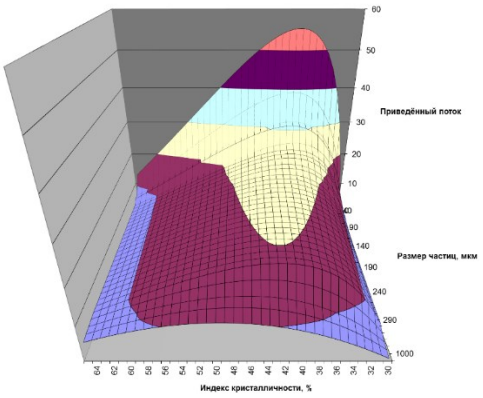


Рис. 2. Рассчитанные приведенные потоки ресвератрола из 1 г частиц в зависимости от размера частиц и индекса кристалличности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10200).

Список литературы

1. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование. Система твердое тело-жидкость. Л., 1974. 256 с.
2. Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. М., 1983. 264 с.
3. Абиев Р.Ш. Исследование процесса пропитки капилляров при постоянном и переменном давлении в жидкости // Журнал прикл. химии. 1994. Т. 67, №3. С. 419–422.
4. Lomovsky O., Bychkov A., Lomovsky I. Mechanical Pretreatment, in: S.I. Mussatto (Ed.), Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery. Elsevier, 2016. Pp. 23–55. ISBN: 978-0-12-802323-5
5. Бабенко Ю.И., Иванов Е.В. Экстрагирование. Теория и практические приложения. СПб., 2009. 336 с.

ПАРАМЕТРЫ ТУРБУЛЕНТНОСТИ ПОТОКА ВОЛОКНИСТОЙ СУСПЕНЗИИ

Е.В. Каплёв, Л.В. Юртаева, А.С. Фролов

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: 2052727@mail.ru

Обработку волокнистых суспензий перед отливом можно вести как традиционными ножевыми способами размола в дисковых и конических мельницах, так и нетрадиционными безножевыми, такими как гидродинамический, акустический, кавитационный.

В СибГУ им. М.Ф.Решетнева, на кафедре машин и аппаратов промышленных технологий ведутся исследования в области размола волокнистых полуфабрикатов с использованием как ножевого, так и безножевого способов размола. Волокнистые полуфабрикаты, обработанные способами, исключающими ножевое воздействие на волокно (см. рис. 1), имеют более высокие прочностные показатели, поэтому наряду с усовершенствованием ножевых машин необходимо изучать механизм движения волокнистых суспензий в безножевых размольных установках.

Задачи исследования:

– построить мультифизические модели различных режимов течения волокнистой суспензии в безножевой установки типа «струя–преграда» в интегрированной платформе для моделирования COMSOL Multiphysics [1];

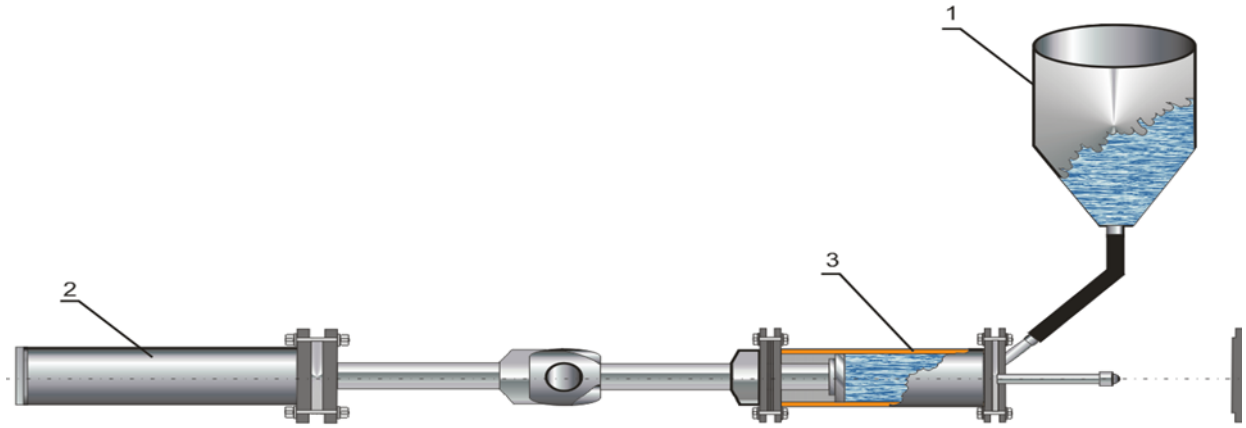
– описать режимы течения волокнистой суспензии в безножевой установке типа «струя–преграда».

Так как концентрации суспензии в нашем исследовании является очень низкой, мы использовали в модели параметры воды и тем самым исследовали гидродинамику потока волокнистой суспензии.

Для структурированного, стержневого течения волокнистой суспензии (рис. 2) характерна невысокая скорость, при этом у стенок наблюдается прослойка воды, в которой отсутствуют волокна. В центре потока образуется стержень из переплетенных волокон, которые не могут перемещаться друг относительно друга. Для такого режима характерен минимальный градиент скорости у стенок в слое чистой воды [2].

Во втором, смешанном течении (рис. 3), в пристенной области возникают турбулентные вихри, которые вырывают волокна из стержня, находящегося по-прежнему в центре потока, здесь же происходит частичное разрушение флоккул, увеличивается градиент скорости волокнистой суспензии.

При переходе суспензии из гидроцилиндра в удлинитель происходит внезапное сужение потока, создаются пространства с завихрениями вращающейся жидкости, которые образуются в пристеночном пространстве гидроцилиндра (рис. 4).



1 – емкость, 2 – приводной цилиндр, 3 – рабочий цилиндр, 4 – насадка, 5 – подвижная преграда

Рис. 1. Безножевая размольная установка типа «струя-преграда»

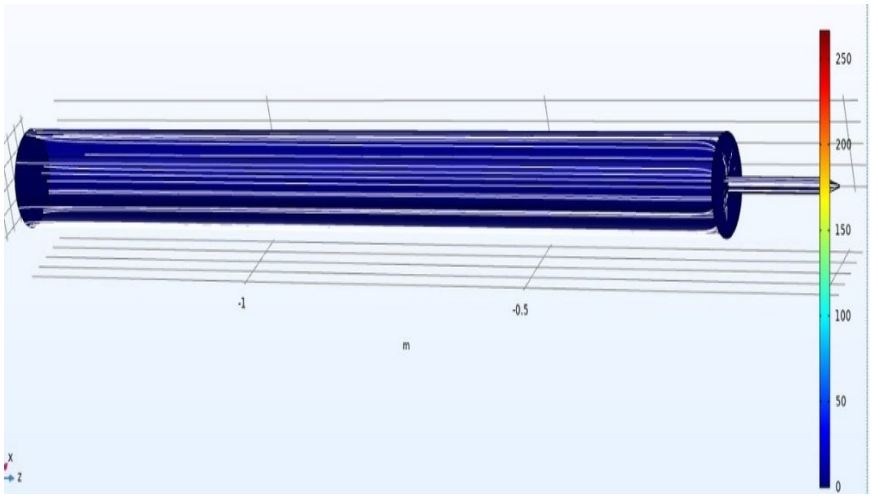


Рис. 2. Мультифизическая модель структурированного движения волокнистой суспензии в гидроцилиндре с удлинителем и насадкой безножевой установки типа «струя-преграда»

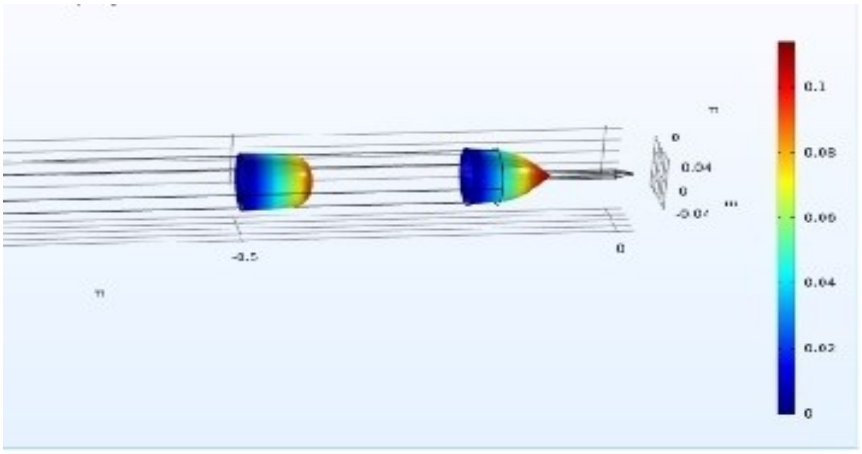
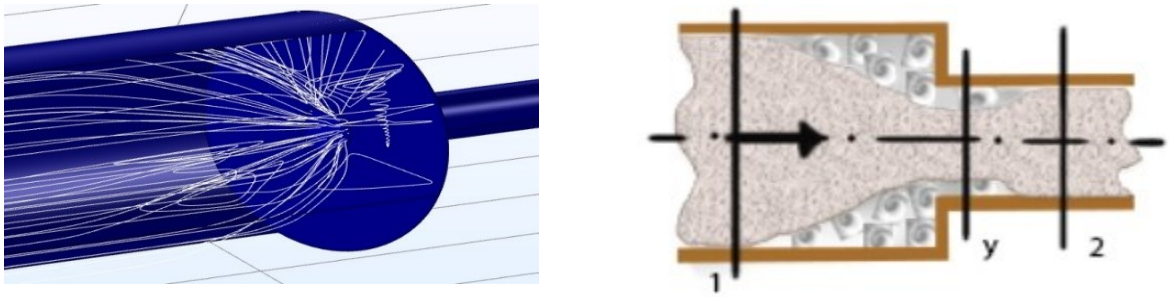


Рис. 3. Мультифизическая модель смешанного движения волокнистой суспензии в гидроцилиндре с удлинителем и насадкой безножевой установки типа «струя-преграда»



а) б)

а – мультифизическая модель перехода суспензии из гидроцилиндра в удлинитель установки; б – схема внезапного сужения потока жидкости

Рис. 4. Переход суспензии из гидроцилиндра в удлинитель

Эти завихрения образуются в начале удлинителя за счёт того, что при входе в него жидкость продолжает некоторое время двигаться по инерции в направлении центра удлинителя, и основное русло потока ещё некоторое время продолжает сужаться. Т.е., при внезапном сужении потока возникает как - бы два подряд идущих местных сопротивления. Местное сопротивление за счёт сужения основного русла и сразу же за ним местное расширение. С учётом этого потери напора при внезапном сужении примут вид:

$$\Delta h_{м} = \xi' \frac{V_y^2}{2g} + \frac{\left(V_y - V_2\right)^2}{2g},$$

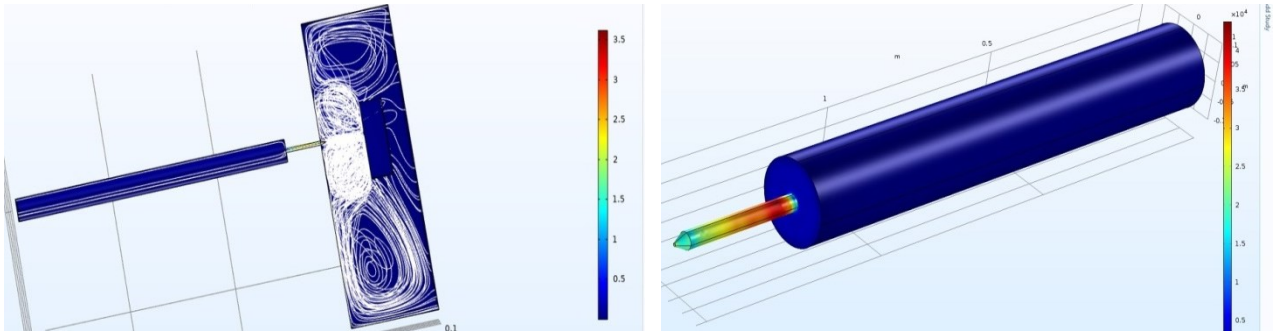
где $\xi'_{м}$ – коэффициент местного сопротивления за счёт сужения потока, V_y – средняя скорость потока в самом узком месте основного русла (в сечении *y*), V_2 – средняя скорость потока в сечении *2*.

Течение суспензии в удлинителе сопровождается постепенным увеличением скорости и одновременным снижением давления.

Турбулентное течение (рис. 4) полностью разрушает волокнистый стержень. Величина коэффициента трения (динамическая вязкость среды) становится постоянной, причем его значение уменьшается [3].

При истечении струи из насадки на преграду (см. рис. 5) с высокой скоростью, возникают кавитационные явления, по мнению авторов это происходит за счет ультразвуковых колебаний – ультразвуковая кавитация [2, 4].

Таким образом, в безножевой установке типа «струя–преграда» при взаимодействии струи с неподвижной преградой на поверхности раздела двух сред возникают волны сжатия и образуются местные чередующиеся высокие ударные давления, воздействующие в очень короткий период, которые обуславливают возникновение ультразвуковой кавитации. Последняя в свою очередь является определяющим фактором в разработке волокнистой суспензии [4].



а) б)

а – мультифизическая модель движения волокнистой суспензии в удлинителе; б – мультифизическая модель истечения струи из насадки на преграду

Рис. 5. Движение волокнистой суспензии в безножевой установке «струя–преграда»

Список литературы

1. Вознесенкий А.С. Компьютерные методы в научных исследованиях. Часть 2. Компьютерное моделирование физических объектов и процессов горного производства. М., 2011. 107 с.
2. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: дис. … докт. техн.наук. Л., 1980. 334 с.
3. Патент 2410148 РФ. Установка для приготовления волокнистой суспензии с наполнителем / Куров В.С., Миндуков Н.П., Никифоров А.О.; заяв. и патентообладатель: ГОУВПО С-Петербургский гос. технол. университет растительных полимеров № 2008124251/15. ; заявл. 02.10.2008; опубл. 10.04.2010, Бюл. № 3. 6 с.
4. Канавеллис Р. Струйный удар и кавитационное разрушение // Теоретические основы инженерных расчетов. М., 1968. Т. 90. №3. С. 39–98.

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ СОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТЕПЛОВОЙ ДЕСОРБЦИИ ГАЗОВ

Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, И.О. Ломовский, О.И. Ломовский

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: podgorbunskikh@solid.nsc.ru

Одним из важных аспектов в химической переработке растительных материалов является установление закономерностей между физико-химическими свойствами и реакционной способностью сырья. Эффективность гетерогенных реакций в значительной мере зависит от адсорбции реагентов на поверхности. Так, в классических работах по ферментативному гидролизу целлюлозы отмечается, что увеличение количества доступной площади поверхности для действия ферментов на поверхности твердого субстрата приводит к повышению начальной скорости реакции [1]. Предварительная подготовка лигноцеллюлозных материалов нацелена на увеличение реакционной способности и так или иначе связана с уменьшение размеров частиц, что в свою очередь обеспечивает изменение площади контакта твердый субстрат – жидкие реагенты [2–4].

Природные полимерные материалы обладают достаточно развитой супрамолекулярной структурой и представляют собой сложноструктурированные композиты из углеводной, полифенольной и неорганической составляющих. Из-за этого характеристики поверхности включают в себя не только удельную площадь, пористость и размеры пор, но и такие чисто химические параметры, как поверхностное распределение компонентов, плотность и энергия активных (реакционноспособных) центров. Гетерогенные превращения лигноцеллюлозных материалов будет напрямую зависеть от химического состава поверхности материала и от количества реакционноспособных участков. Для корректного измерения удельной и эффективной площади поверхности растительных полимеров и композитов на их основе необходимо провести исследования методов тепловой десорбции газов для определения площади и состава поверхности.

Целью работы является изучение энергии сорбционных центров на поверхности выделенных природных полимеров методом тепловой десорбции газов.

Объектами исследований были выбраны следующие полимеры, выделенные в индивидуальном виде: α-целлюлоза («Sigma Aldrich», Merck), микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) («Sigma Aldrich», Merck), лигнин («Sigma Aldrich», Merck), β-глюкан («Sigma Aldrich», Merck), камедь конжаковая («Foodchem International Corporation», Китай).

Изучение сорбционных центров проводилось при парциальных давлениях азота P/P0 от 0,05 до 0,25 на приборе «Сорбтометр М» (ООО «Катакон», Россия) в области мономолекулярного заполнения до начала капиллярной конденсации, в данной области рассчитываются энергетические константы и удельная площадь поверхности материалов. Температура десорбции -5 °С соответствует условиям, при которых весь сорбированный газ сдувается с поверхности образца и, следовательно, со всех сорбционных центров на поверхности.

Расчет теплоты адсорбции выделенных полимеров (табл. 1) осуществлялся по формуле:

$$Q = R \times T \times \ln СБЭТ, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура в Кельвинах, СБЭТ – энергетическая константа уравнения БЭТ.

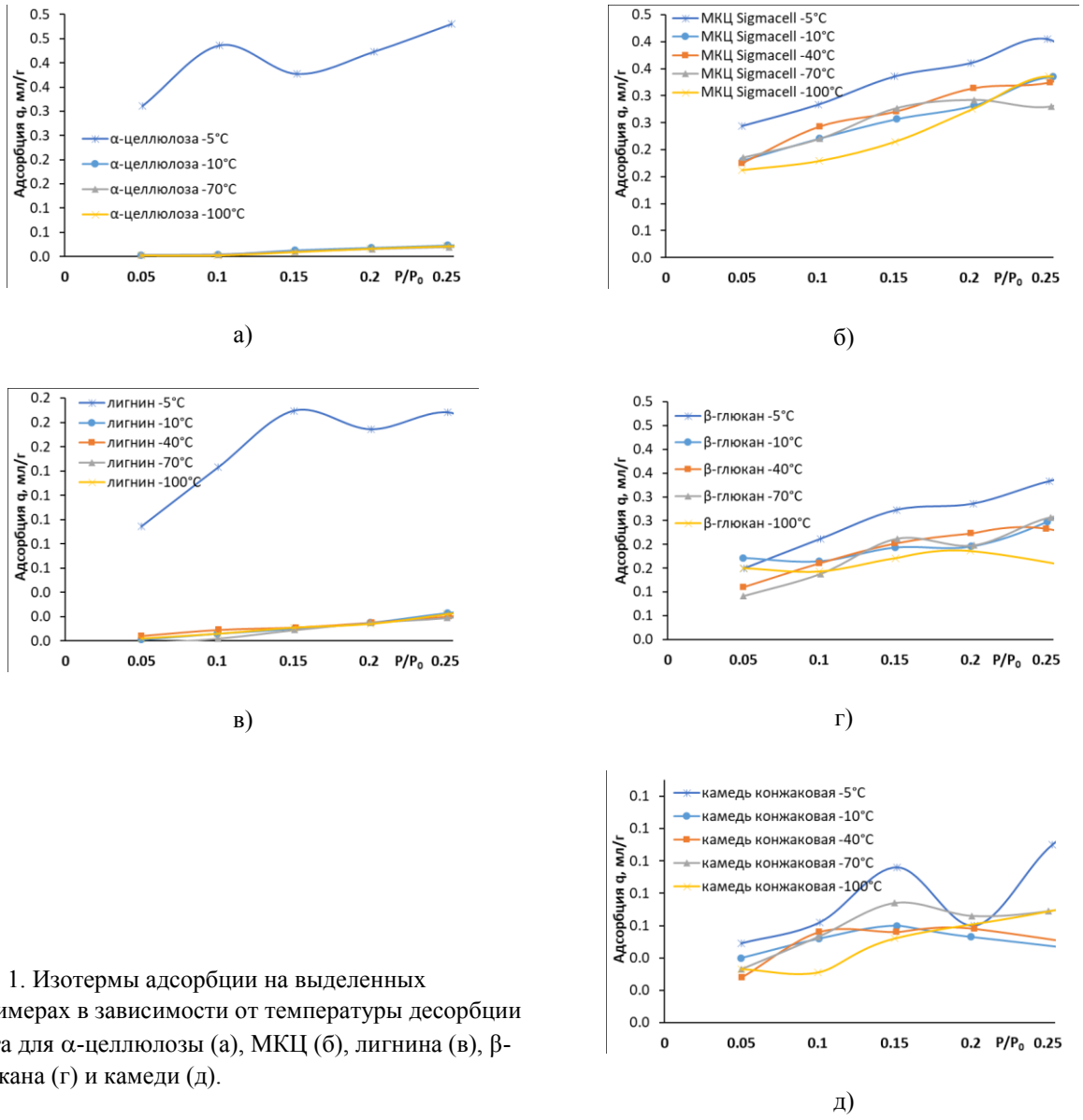
Теплоты адсорбции находятся в пределах 10 кДж/моль, что характерно для физической адсорбции молекул азота на поверхности полимерах.

Из вида изотерм сорбции при понижении температуры десорбции азота до -10 °С, -40 °С, -70 °С и -100 °С можно проследить за характером изменения поведения поверхностных центров сорбции (рис. 1).

Таблица 1. Теплоты адсорбции в зависимости от температуры десорбции азота.

Полимер	Энергетическая константа уравнения БЭТ $C_{БЭТ}$	Теплота адсорбции, кДж/моль*
α-Целлюлоза	89,2	9,4
МКЦ	92,1	9,7
Лигнин	121,1	10,1
β-Глюкан	18,6	6,5
Камедь конжаковая	26,7	7,3

* Расчет теплоты адсорбции при 268 К



а) б) в) г) д)

Рис. 1. Изотермы адсорбции на выделенных полимерах в зависимости от температуры десорбции азота для α-целлюлозы (а), МКЦ (б), лигнина (в), β-глюкана (г) и камеди (д).

Исходя из значений сорбции для α-целлюлозы (рис. 1а), видно, что практически весь азот сдувается с поверхности образца, что указывает на наличие только одного вида сорбционных центров. Таким же образом происходит десорбция для образцов лигнина (рис. 1в). Обратная ситуация наблюдается для камеди конжаковой (рис. 1д). Десорбция происходит с постепенным снижением значений адсорбции (q, мл/г), что указывает на отсутствие центров сорбции. Наблюдаемые изменения адсорбции связаны только со снижением температуры десорбции.

Интерес вызывают случаи МКЦ и β-глюкана. Кривая сорбции для этих полимеров при -5 °С значительно выше, чем кривые при понижении температуры десорбции (рис. 1б, г). Это указывает на наличие двух видов центров при полной десорбции молекул азота (-5 °С) и как минимум одного вида центров при изменении температуры десорбции до -10 °С и ниже. Аморфно-кристаллическое строение МКЦ и возможность присоединения боковых цепей в β-глюкане может объяснить наличие различных центров сорбции образцов.

Долю различных сорбционных центров оценивали из соотношения значений $S_{уд}$ и теплоты адсорбции при различных температурах десорбции. В формуле (2) приведен пример оценки энергетических центров для температуры десорбции -10 °С:

$$S_{уд}(-10\ °C) \times Q(-10\ °C) + S_{уд}(-5\ °C) - S_{уд}(-10\ °C) \times X = S_{уд}(-5\ °C) \times Q(-5\ °C), \quad (2)$$

где Q(-10 °C) – теплота адсорбции для десорбированных центров при -10 °C; X – теплота адсорбции для недесорбированных центров.

Средняя теплота адсорбции для недесорбированных центров для МКЦ составила 22,1 кДж/моль, для β-глюкана – 5,5 кДж/моль.

Зная теплоты адсорбции на различных центрах (для гемицеллюлоз и полимеров с аморфно-кристаллическим строением) и учитывая вклад α-целлюлозы и лигнина, можно из изотерм сорбции азота на лигноцеллюлозном сырье в области мономолекулярного заполнения слоев определять долю отдельных компонентов.

Таким образом, была проведена работа по постановке и апробации методики определения энергии сорбционных центров на поверхности выделенных природных полимеров – целлюлозы, лигнина, крахмала, β-глюкана и камеди конжаковой методом тепловой десорбции газов. Разрабатываемая методика оценки поверхностных характеристик композитных материалов на основе отдельных компонентов растительного сырья, по составу и структуре моделирующих растительное сырьё, а также на реальных многокомпонентных образцах растительного сырья, предоставит возможность определять долю основных компонентов на поверхности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00065.

Список литературы

1. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия целлюлозных материалов. М., 1995. 224 с.
2. Nill J., Karuna N., Jeoh T. The impact of kinetic parameters on cellulose hydrolysis rates // Process Biochemistry. 2018. Vol. 74. Pp. 108–117.
3. Kim D. Physico-chemical conversion of lignocellulose: Inhibitor effects and detoxification strategies: A mini review // Molecules. 2018. Vol. 23. P. 309.
4. Fang Z. Pretreatment techniques for biofuels and biorefineries. Berlin, 2013. 457 p.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ НА УСТАНОВКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНЕРЦИОННЫХ ТЕЛ

И.А. Воронин, Ю.Д. Алашкевич, Н.С. Решетова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: ivan_voronin@list.ru

Интенсивность прироста степени помола волокнистых полуфабрикатов позволяет судить о производительности размольной установки при определенном качестве помола и удельных затратах электроэнергии на размол [1, 4].

Экспериментальные исследования по изучению влияния угла скрещивания ножей инерционного тела с ножами барабана на процесс размола проводились с учетом различных конструктивных особенностях инерционных тел, концентрации обрабатываемой волокнистой суспензии и частоты вращения рабочих органов установки. Размолу подвергалась целлюлоза до 70 °ШР концентрацией 5% при частоте вращения инерционных тел 228 об/мин [2].

Как видно из рисунка 1, качественные зависимости кривых носят идентичных характер в не зависимости от конструктивных особенностей рабочей зоны инерционных тел. Интенсивность прироста степени помола снижается по мере увеличения углов установки элементов шероховатости инерционного тела относительно его оси, что можно объяснить тем, что увеличение угла шероховатости инерционного тела влечет за собой увеличение угла скрещивания ножей рабочих поверхностей размольной установки, а последнее обеспечивает значительное увеличение точек контакта ножей при их пересечении, а следовательно циклической элементарной длины $L_{ω.эл}$ [3]. Это обеспечивает в конечном счете снижение производительности размольной установки, так как возрастает эффект рубки волокна при размоле, и при этом наблюдается снижение качества помола [3].

Эксперимент по выявлению влияния концентрации массы на время размола проводился в диапазоне скоростей инерционных тел от 114 до 228 об/мин с интервалом 57 об/мин. Концентрация волокнистой массы принималась от 1 до 7% с интервалом 1%. Масса размалывалась до 60 °ШР. На рисунке 2 представлен график зависимости времени размола от концентрации массы для значения частоты вращения инерционных тел 228 об/мин. Из рисунка 2 видно, что с повышением концентрации масса до 5% наблюдается увеличение времени размола волокна не зависимо от конструкции шероховатой поверхности инерционных тел и скорости их вращения.

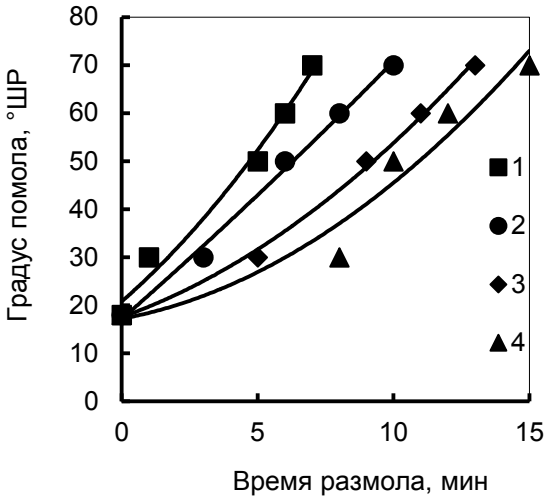


Рис. 1. Зависимость прироста степени помола от времени размола:
1 – 0º; 2 – 20°; 3 – 35º; 4 – 80º (углы скрещивания ножей инерционного тела с ножами барабана, град)

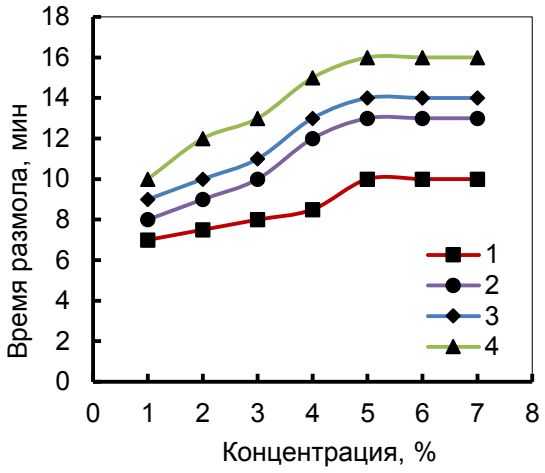


Рис. 2. Зависимость времени затраченного на размол от концентрации волокнистой массы при частоте вращения инерционного тела 228 об/мин: 1 – 0º; 2 – 20°; 3 – 35º; 4 – 80º (углы скрещивания ножей инерционного тела с ножами барабана, град)

При размоле волокнистой массы концентрацией выше 5% время размола остается величиной постоянной, то есть размол волокон прекращается не зависимо от конструкции инерционных тел и скорости их вращения. Наилучшие значения времени размола наблюдаются при угле установки ножей 35 °. Это можно объяснить следующим образом. При угле установки ножей 35 ° образуется минимальный угол скрещивания равный 0 °, то есть наблюдается зеркальное расположение ножей. При этом угле скрещивания образуется минимальное количество точек пересечения (контактов) кромок ножей инерционного тела с кромками ножей барабана. На волокна, при таком расположении ножей, действует в большей степени эффект фибрилляции волокна, что в дальнейшем ведет к повышению качества размалываемой массы и производительности установки.

Оценка зависимости основных бумагообразующих свойств волокнистой массы и физико-механических характеристик готовых отливок от концентрации проводились при различных значениях конструктивных особенностей шероховатой поверхности инерционных тел, их частоты вращения и прироста степени помола до 60 °ШР.

На рисунке 3 представлен график зависимости основных бумагообразующих свойств волокнистой массы от концентрации при частоте вращения инерционных тел 228 об/мин, угле скрещивания ножей инерционных тел с ножами барабана 0 °, степени помола волокнистой массы 60 °ШР. Из графика видно, что зависимости водоудерживающей способности «W», средней длины волокна «L_a» и внешней удельной поверхности «S», имеют характер близкий к линейному с незначительным повышением показателей средней длины волокна и внешней удельной поверхности. Вместе с тем наблюдается значительное повышение межволоконных сил связи «σ» по параболической зависимости с ростом концентрации волокнистой массы.

На рисунке 4 представлена зависимость основных физико-механических свойств готовых отливок от концентрации волокнистой массы. Из графика видно, что все упомянутые физико-механические показатели отливок имеют тенденцию роста с повышением концентрации массы. Более интенсивный рост по параболической траектории наблюдается у показателя числа двойных перегибов «U». Повышение значений физико-механических характеристик готовых отливок с ростом концентрации можно объяснить повышением основных бумагообразующих свойств волокнистой массы (рис. 4).

Из проведенных теоретических исследований выяснилось, что конструктивные особенности рабочих тел установки в процессе размола оказывают существенное влияние на основные технологические характеристики [2]. Основной конструктивной особенностью рабочих тел является угол установки ножей инерционного тела относительно его оси, а следовательно, имеет смысл проанализировать влияние изменение угла скрещивания ножей инерционного тела с насечкой барабана на процесс размола волокнистой массы.

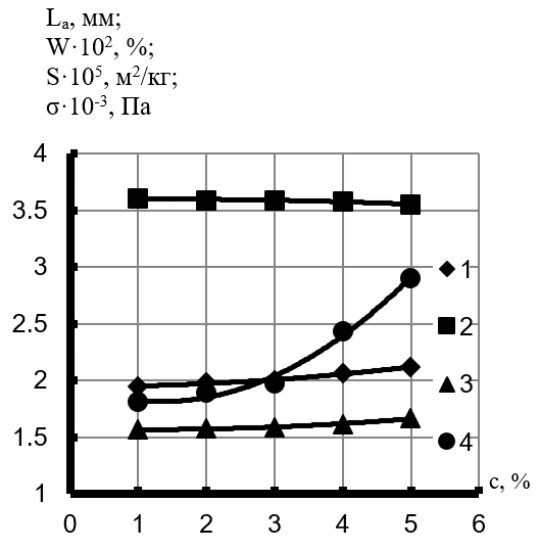


Рис. 3. Зависимость бумагообразующих свойств волокнистой массы от концентрации: 1 – средняя длина волокна, La; 2 – водоудерживающая способность, W; 3 – внешняя удельная поверхность, S; 4 – межволоконные силы связи, σ

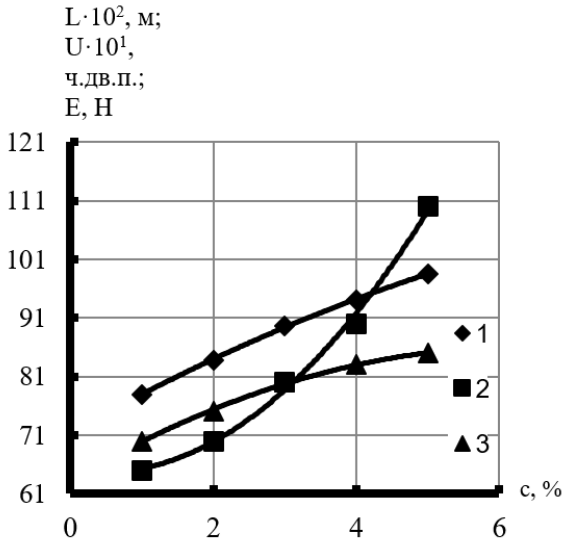


Рис. 4. Зависимость физико-механических свойств готовых отливок от концентрации волокнистой массы: 1 – разрывная длина, L; 2 – число двойных перегибов, U; 3 – сопротивление раздиранию, E

По итогам проведенной экспериментальной работы можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментальные исследования показали, что наилучшими значениями частоты вращения инерционных тел и концентрации волокнистой массы являются: n=228 об/мин и с = 5%, позволяющие получить массу с высокими показателями качества.

2. Интенсивность прироста степени помола снижается по мере увеличения углов установки элементов шероховатости инерционного тела относительно его оси.

3. При размоле волокнистой массы концентрацией выше 5% время размола остается величиной постоянной, то есть размол волокон прекращается не зависимо от конструкции инерционных тел и скорости их вращения.

4. Наилучшее значение угла установки ножей на инерционном теле является угол равный 35 °, что соответствует углу скрещивание ножей равным 0 °. На волокна, при таком расположении ножей, действует в большей степени эффект фибрилляции волокна, что в дальнейшем ведет к повышению качества размалываемой массы и производительности установки.

Определена зависимость изменения основных бумагообразующих свойств целлюлозы и физико-механических характеристик отливок при использовании инерционных тел с различными углами установки ножей.

Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах : дис. … докт. техн. наук. Красноярск, 1975. 170 с.
2. Воронин И.А. Нетрадиционный способ обработки волокнистых суспензий с использованием инерционных тел в целлюлозно-бумажном производстве: дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 2011. 156 с.
3. Набиева А.А. Оценка влияния и совершенствования технологических параметров ножевых размалывающих машин : дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 2004. 156 с.
4. Smith S. Die rationelle Theorie das Ganzzeughollandar. Otto Ernst Verlag. Teil I. Berlin, 1922. 105 p.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПЛОДОВ *SORBUS AUCUPARIA* НА ВЫХОД И СОХРАННОСТЬ БАВ ПРИ ЭКСТРАГИРОВАНИИ

А.А. Атаманов, В.В. Чеботарев

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: Saikl81@mail.ru

Лимитирующей стадией процесса экстрагирования биологически активных веществ (БАВ) из растительного сырья является внутренняя диффузия и основными факторами, влияющими на скорость массообмена, следует

считать: тип растворителя; температуру процесса; соотношение массовых расходов сырья и экстрагента (гидромодуль); размер и форму частиц; гидродинамическое состояние системы; физико-химические свойства исходного материала [1].

Способ, степень и характер измельчения растительного сырья оказывают непосредственное влияние на полноту и скорость извлечения ценных компонентов. Однако, в большинстве случаев, имея дело с плодами и ягодами, оценить форму, размер, структуру измельченных частиц не представляется возможным из-за их многообразия. Поэтому, вероятнее всего, оценивать влияние способа и условий измельчения целесообразно по результатам экстрагирования БАВ.

В работе использовались плоды рябины обыкновенной, собранные в Емельяновском районе Красноярского края. С целью наибольшей сохранности биологически активных веществ сырьё хранилось при температуре минус 20 °С [2].

Дробление замороженных, эффективно измельчаемых ягод проводилось на ножевом размельчителе с различными диаметрами отверстий неподвижного ножа, которые варьировались в пределах от 3 до 9 мм. Минимальный размер отверстий фильер был выбран 3 мм потому, что дальнейшее его уменьшение ведет к значительному росту сопротивления сжатию, рубке и раздиранию ягод, следствием чего является повышение температуры ягодной массы и рост потерь БАВ. С другой стороны, увеличение диаметра выше 9 мм приводит к проскальзыванию ягод сквозь отверстия фильеры, так как средний диаметр плодов рябины равен 7÷9 мм.

Влияние дробления оценивалось по сохранности БАВ – отношению их масс в измельчённом и исходном сырье.

Извлечение биологически активных веществ велось водноэтанольной смесью с концентрацией этанола 60% при температуре 50 °С на виброустановке в активном гидродинамическом режиме.

На рисунке 1 представлены зависимости сохранности БАВ при измельчении в различных условиях.

Как видно, биологически активные вещества разрушаются в большей степени при использовании фильеры с диаметрами отверстий 3 мм вследствие значительного увеличения механической нагрузки и разогрева материала. Так витамин С – на 16,0%, антоцианы – на 30,0%, Р-активные вещества – на 25,0%, флавоноиды – на 9,0%, дубильные вещества – на 10,0%, моносахара – на 13,0%, олигосахара – на 49,9%.

Витамин С, антоцианы, Р-активные и дубильные вещества максимально вытягиваются в пюре при измельчении сырья на ноже с отверстиями размером 5 мм, так их сохранность составляет – 78,9; 95,7; 96,6 и 66,7%, соответственно. По всей видимости, полученный результат является следствием того, что при дроблении в этих условиях достигается полное раскрытие структуры плода при невысоком разрушении БАВ.

При дроблении на дисках с размером отверстий 7 и 9 мм сохранность БАВ в пюре снижается в среднем на 5–7% из-за меньшей деформации ягод и частичного их проскальзывания сквозь отверстия неподвижного ножа.

В работе также исследовалось влияние условий дробления сырья на динамику извлечения БАВ при экстрагировании. Экспериментальные результаты представлены на рисунках 2 и 3.

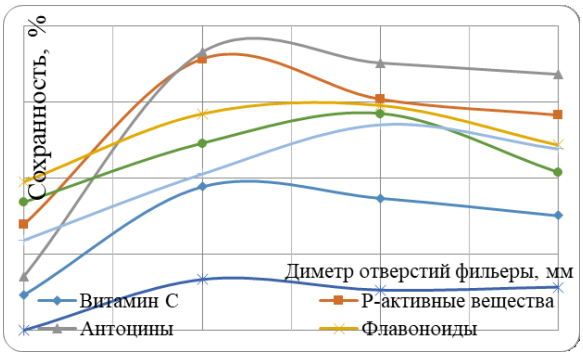


Рис. 1. Влияние условий дробления на сохранность БАВ в плодах рябины обыкновенной

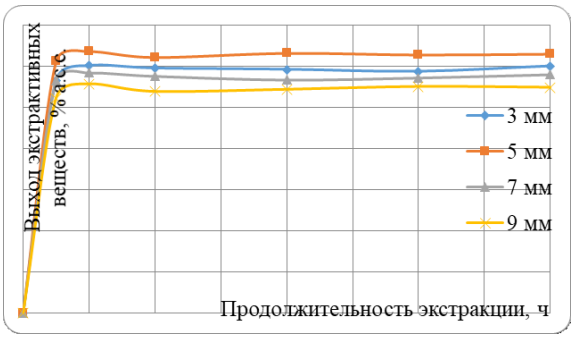


Рис. 2. Динамика извлечения экстрактивных веществ при различных условиях измельчения ягод

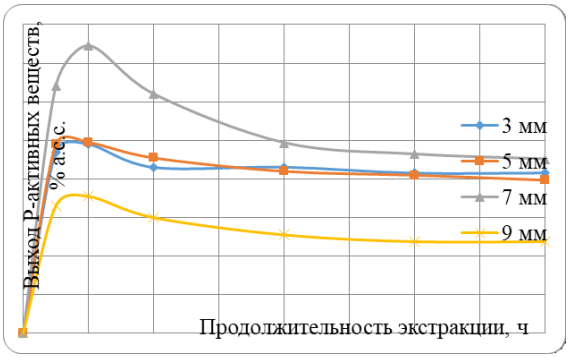


Рис. 3. Динамика извлечения Р-активных веществ при различных условиях измельчения ягод

Отчетливо видно, что интенсивный выход экстрактивных веществ имеет место в течение первых 30 мин, после чего наблюдается стабилизация (рис. 2). Аналогичная динамика извлечения наблюдается у флавоноидов и дубильных веществ.

Вследствие большей термолабильности концентрация Р-активных веществ в экстракте достигает максимума за первые 30 мин, затем приближенно в течение 1,5 ч идет их разрушение (рис. 3). Режим извлечения витамина С и антоцианов идентичен.

Выход БАВ при экстрагировании из плодов рябины обыкновенной, измельченных в различных условиях, представлен в таблице 1.

Наибольший выход Р-активных веществ имеет место при экстракции сырья, измельченного на диске с диаметром отверстий 7 мм. Все остальные БАВ полнее извлекаются при использовании ножа с отверстиями 5 мм.

Таким образом, оптимальное раскрытие структуры плодов для последующего экстрагирования достигается при их дроблении в шнековом размельчителе с диаметром отверстий фильеры 5 мм, а максимальный выход и сохранность БАВ в экстрактах достигается при продолжительности извлечения, не превышающей 30 мин.

Таблица 1. Выход БАВ при экстрагировании

Показатель	Выход, %			
	диаметр отверстий фильеры, мм			
	3	5	7	9
Витамин С	0,300	0,350	0,320	0,310
Р-активные вещества	0,980	0,990	1,490	0,710
Антоцианы	0,075	0,140	0,082	0,074
Дубильные вещества	0,266	0,300	0,290	0,210
Флавоноиды	0,155	0,207	0,150	0,180
Экстрактивные вещества	60,2	63,7	58,5	55,7

Список литературы

1. Протодьяконов И.О., Люблинскя И.Е., Рыжков А.Е. Гидродинамика и массообмен в дисперсных системах жидкость–твёрдое тело. Л., 1987. 333 с.
2. Крымкова В.Г., Борисова Т.В., Левин Б.Д. Поведение биологически активных веществ дикорастущих плодовых при пресервировании в различных условиях // Хранение и переработка сельхозсырья. 2000. №9. С. 21–23.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ АНТОЦИАНОВ ПРИ ЭКСТРАГИРОВАНИИ ПЛОДОВ *SORBUS AUCUPARIA* В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ

А.А. Атаманов, В.А. Кравченко

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: Saikl81@mail.ru

По данным ЮНЕСКО растительная флора Сибири считается экологически чистым сырьем уникального состава. Содержащее богатый спектр биологически активных веществ (БАВ), оно пригодно для использования в производстве медицинских препаратов, продуктов пищевого, парфюмерного, косметического назначения, кормов и в ряде других направлений. Химические методы получения БАВ зачастую оказываются сложными, синтез их протекает в несколько стадий, а, кроме того, при использовании таких препаратов в пищевой промышленности и медицине необходимо тестирование на токсичность и отсутствие аллергенных свойств.

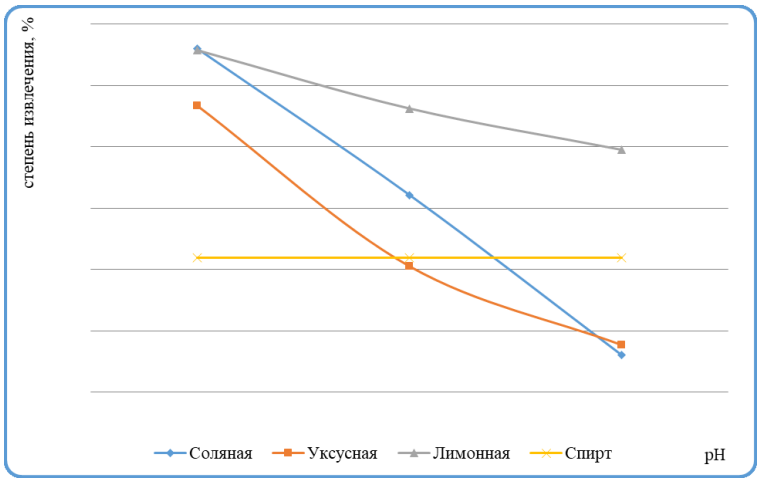
Одним из видов растительной флоры Сибири являются дикорастущие плодовые, к которым относится рябина обыкновенная – ценное растение, в составе которой присутствуют вещества, относящиеся к различным классам химических соединений – витамины, провитамины, флавоноиды, антоцианы, пектиновые вещества, сахара, кислоты и другие [1]. В настоящее время ресурсы такого типа либо не используются вообще, либо перерабатываются с получением ограниченного числа целевых продуктов. Вследствие этого основная часть пригодных для утилизации природных соединений практически не используется. Отсюда возникает необходимость разработки и внедрения технологий комплексной переработки сырьевых ресурсов растительного происхождения.

Основной технологической операцией получения БАВ является экстракция.

Интенсивность процесса экстракции и выход БАВ зависит от многих технологических параметров, в частности от температуры, давления, продолжительности экстракции, гидромодуля, концентрации экстрагента, влияние которых было изучено ранее [2].

Работа посвящена исследованию влияния кислотности среды и вида кислоты на выход антоцианов. При выборе кислот и пределов варьирования значений pH среды учитывалась информация, полученная из литературных источников, а также результаты предварительных опытов. Анализ данных показал, что наибольшее влияние на выход БАВ оказывают соляная, уксусная и лимонная кислоты. Они и были выбраны для проведения эксперимента. Значения pH варьировались в интервале 2–4.

Сырье измельчалось на ножевом размельчителе с диаметром отверстий фильеры 5 мм и подвергалось экстракции водноэтанольной смесью с концентрацией этилового спирта 60%, при температуре 50 °С и гидромодуле 1 : 7. Полученные результаты представлены на рисунке.



Влияние pH среды на степень извлечения антоцианов

Присутствие кислот при экстрагировании плодов рябины обыкновенной повышает степень извлечения антоцианов (рис. 1). Максимально увеличить степень извлечения до 95,95% удалось при использовании соляной кислоты и значения pH среды 2. При снижении кислотности степень извлечения резко уменьшается и при достижении pH=4 составляет 46,11%. Это в 2,1 раза ниже по сравнению с исходным экстрактом.

Аналогичная картина наблюдается при использовании уксусной и лимонной кислот, максимальная степень извлечения составляет 86,75 и 95,70% при pH=2, соответственно. При дальнейшем повышении pH степень извлечения снижается на 30–45%.

Основными факторами, влияющими на стабильность антоцианов, являются присутствие ферментов, кислорода, ионов металлов, аскорбиновой кислоты и pH среды. Стабилизируют антоциановые пигменты высокая концентрация сахаров, а также дубильные вещества. При экстракции плодов рябины обыкновенной водно-этанольными смесями с применением кислот происходит гидролиз олигосахаридов до моносахаридов. В результате концентрация сахаров в экстракте увеличивается и, как следствие, повышается степень извлечения антоцианов. При pH=2–3 также увеличивается степень извлечения дубильных веществ и флавоноидов. Взаимодействуя с антоцианами, они образуют комплексы, которые имеют повышенную стабильность и способствуют формированию цвета, что и подтверждают результаты проведенных исследований.

При низких значениях pH инактивируются внутритканевые окислительные ферменты, что предотвращает нежелательные изменения молекулярного состава антоцианов и их обесцвечивание. При повышении pH до 4 и более, по-видимому, происходит деструкция антоцианов, и выход их снижается.

В зависимости от кислотности среды изменялась и окраска экстрактов. Наиболее насыщенная окраска наблюдалась у экстрактов, полученных при pH=2, при снижении кислотности среды интенсивность окраски уменьшалась.

Таким образом, для получения не пищевого продукта для применения в кожевенной и текстильной промышленности для окрашивания кожи и ткани необходимо проводить экстракцию в присутствии соляной кислоты при pH=3.

Выбор лимонной кислоты целесообразен для получения антоциановых красителей, которые широко используются в пищевой промышленности для стандартизации цвета безалкогольных напитков, фруктовых соков и концентратов, красных вин, кондитерских изделий и др.

Список литературы

1. Махов А.А. Зеленая аптека. Лекарственные растения Сибири. Красноярск, 1993. 528 с.
2. Зологина В.Г., Ерёменко О.Н., Борисова Т.В., Левин Б.Д. О технологии переработки ягод рябины обыкновенной // Вестник СибГТУ. Красноярск, 2002. №1. С. 66–68.

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПЛОДОВ РЯБИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

А.А. Атаманов, С.А. Кокорин

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: Saikl81@mail.ru

В настоящее время с развитием производства усиливается негативное воздействие выбросов хозяйственной деятельности человека на окружающую среду. Поэтому, все большее применение в ряде отраслей народного хозяйства находят продукты, получаемые из растительного сырья.

На территории Сибирского региона достаточно широко распространены дикорастущие плодовые деревья и кустарники. Вследствие своей достаточной зимостойкости, они могут произрастать в довольно суровых условиях и давать стабильный и высокий урожай. Плоды дикорастущих плодовых содержат в два – три раза больше биологически активных веществ, чем культурные одноименные сорта и тем самым представляют большую практическую ценность.

Ягоды являются высокоценным сырьем для пищевой, ликероводочной, косметической отраслей промышленности. Среди таких дикорастущих можно выделить плоды рябины обыкновенной (Sorbus aucuparia), содержащие ценный комплекс биологически активных веществ, таких как витамин С и Р, каротиноиды, флавоноиды, антоцианы, пектиновые вещества и другие [1].

Интенсивность процесса экстракции и выход биологически активных веществ зависят от многих технологических параметров, в частности, от температуры, давления, продолжительности экстракции, гидромодуля, вида экстрагента, влияние которых изучено ранее [2].

Одним из параметров, влияющим на выход биологически активных веществ, является степень измельчения сырья. В данной работе использовались плоды рябины обыкновенной, собранные в Емельяновском районе Красноярского края. Сырьё хранилось при температуре минус 20 0С, что обеспечивает наибольшую сохранность биологически активных веществ [3].

Замороженные плоды рябины обыкновенной были подвергнуты измельчению на ножевом размельчителе с различными диаметрами отверстий фильер: 3, 5, 6, 7 мм.

Средний диаметр плодов рябины обыкновенной равен 8 мм, соответственно верхний предел диаметра отверстий фильеры был выбран 7 мм. Нижний предел выбирался с учетом того, что при уменьшении диаметра отверстий фильеры менее 3 мм резко увеличивается сопротивление, что приводит к разогреву материала и потере биологически активных веществ.

В ходе эксперимента определялось влияние степени измельчения на сохранность биологически активных веществ. Для этого в сырье до и после измельчения определялось содержание витамина С, антоцианов, дубильных веществ, Р-активных веществ, флавоноидов. Результаты исследований представлены в таблице.

Увеличение диаметра отверстий фильеры от 5 до 7 мм на содержании биологически активных веществ практически не сказывается. Так, в среднем, максимальное отклонение при изменении диаметра отверстий от 5 до 7 мм составляет 8,9%.

Значительно больше разрушаются биологически активные вещества при измельчении сырья на фильере с диаметром отверстий 3 мм вследствие значительного увеличения механической нагрузки и разогрева материала. Так, содержание витамина С составляет 17,73 мг%, сохранность – 52,3%. Содержание Р-активных веществ – 1,79%, сохранность – 52,3%. Содержание антоцианов – 182,0 мг%, сохранность – 73,2%. Содержание дубильных веществ составляет 0,22 мг%, сохранность – 64,7%. Содержание флавоноидов равно 119,8 мг%, сохранность – 40,8%.

При сравнении результатов, полученных при измельчении на фильере с диаметром отверстий 3 мм и на фильерах с большими диаметрами отверстий, установлено, что при наименьшем диаметре биологически активные вещества разрушаются в большей степени. Так витамин С – на 39,4%, антоцианы – 7,0%, дубильные вещества – на 21,1%, флавоноиды – на 48,0%. Содержание Р-активных веществ напротив возросло на 21,3%.

На основе полученных результатов установлено, что наибольшая сохранность биологически активных веществ обеспечивается при измельчении плодов рябины на фильере диаметром 5 мм.

Сохранность биологически активных веществ в плодах рябины обыкновенной

Показатель	Сохранность, %			
	диаметр отверстий фильеры, мм			
	3	5	6	7
Витамин С	40,90	71,60	67,00	65,60
Р-активные вещества	52,30	48,50	37,70	43,10
Антоцианы	73,20	88,10	71,20	76,90
Дубильные вещества	64,70	85,30	75,00	85,30
Флавоноиды	40,80	82,20	74,00	79,20

Список литературы

1. Петрова В.П. Биохимия дикорастущих плодовоягодных растений. Киев, 1986. 287 с.
2. Зологина В.Г., Ерёменко О.Н., Борисова Т.В., Левин Б.Д. О технологии переработки ягод рябины обыкновенной // Вестник СибГТУ. 2002. №1. С. 66–68.
3. Крымкова В.Г., Борисова Т.В., Левин Б.Д. Поведение биологически активных веществ дикорастущих плодовых при пресервировании в различных условиях // Хранение и переработка сельхозсырья. 2000. №9. С. 21–23.

НОВЫЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АНГЕЛИКАЛАКТОНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

К.Л. Кайгородов[1], В.Е. Тарабанько[1], В.Д. Ворончихин[2], М.А. Смирнова[1]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, д. 50, стр. 24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: veta@icct.ru

[2]Сибирский государственный университет науки и технологий им. ак. М.Ф. Решетнева, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)

Композиционные материалы – бурно развивающаяся современная область технологий и исследований. Композиционные материалы применяются в космических, авиационных и многих других отраслях промышленности [1]. Активно исследуются биодеградируемые композиты на основе целлюлозы и связующих, например, полилактидов. Сочетание высоких прочностных показателей и возможностей биодеградации композиционных материалов весьма актуально на современном этапе развития технологий.

Ранее нами впервые продемонстрирована возможность анионной полимеризации альфа-ангеликалактона, продукта дегидратации левулиновой кислоты, получаемой из углеводов [2, 3]. Установлено, что получаемые полимеры полностью биодеградируют в серой лесной почве, а также в условиях компостирования, в течение полугода. Альфа-ангеликалактон успешно применен для модификации промышленных полимеров с целью придания им способности к биодеградации [3]. Молекула альфа-ангеликалактона обладает двумя способными к полимеризации группами, лактонным циклом и двойной связью, и такое сочетание позволяет в широком диапазоне регулировать прочностные показатели получаемых материалов. Возможности создания композиционных материалов на основе альфа-ангеликалактона не изучены.

Важный вопрос разработки композитов на основе целлюлозы заключается во влиянии размеров армирующего волокна на прочностные показатели получаемых композитов. В [4] сопоставлены прочностные показатели композитов на основе полилактида, микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), а также древесной муки и традиционной целлюлозы. В целом композиты на основе МКЦ уступили по прочностным показателям композитам из древесной муки и традиционной целлюлозы.

Еще один путь повышения прочности целлюлозных композитов состоит в обеспечении максимальной адгезии, или ковалентного связывания между поверхностью целлюлозы и связующим. Многочисленные исследования полимерных композитов показали, что привитые сополимеры могут иметь значительно более высокие прочностные показатели по сравнению с механическими смесями [1]. Так, прочность на разрыв композитов полилактида с микрокристаллической целлюлозой (МКЦ) с поверхностью, модифицированной привитым полилактидом, достигала 70 МПа (на 50% больше по сравнению с чистым полилактидом), а композит на основе немодифицированной МКЦ разрушался при малых нерегистрируемых прибором напряжениях [5]. Такие различия, очевидно, связаны с низкой адгезией между полилактидом и немодифицированной поверхностью МКЦ.

Один из известных методов подготовки поверхности целлюлозы для получения композитов заключается в ее обработке водным раствором щелочи. Такой процесс формирует поверхностные группировки алкоголятов, на которые могут прививаться молекулы связующего. Заметим, что гидроксид и бутилат натрия катализируют процесс полимеризации альфа-ангеликалактона [2–3]. Это указывает на то, что алкоголятные группировки на поверхности целлюлозы могут выступать в роли гетерогенного катализатора полимеризации ангеликалактона и таким образом может быть реализован процесс привитой (grafting from) полимеризации последнего.

Цель настоящей работы заключается в исследовании процессов взаимодействия ангеликалактона, полиангеликалактона и целлюлозы, и исследовании свойств получаемых композиционных материалов, в первую очередь их прочностных показателей.

В качестве целлюлозного материала нами для проведения работ выбран целлофан, так как низкая прочность пленки (0,5–0,9 МПа) позволяет регистрировать минимальные эффекты его упрочнения.

Изучено взаимодействие целлюлозы с этилатом калия, водным растворами щелочи, а также раствором гидроксида кальция. Степень разрушения целлюлозы снижается в этом ряду, и при обработке целлюлозы раствором

гидроксида кальция прочность целлофана не снижается. По этой причине в качестве основания для активации целлюлозы нами выбран гидроксид кальция.

Изучена возможность полимеризации ангеликалактона на поверхности твердого оксида кальция. Для полимеризации ангеликалактона оксид кальция представляется вполне перспективным катализатором вследствие его достаточно высокой основности и, что немаловажно, высокой способности связывать воду. Последнее предполагает возможности получения полимеров с высокой молекулярной массой, так как вода способна обрывать цепи полимеризации ангеликалактона.

При комнатной температуре АЛ полимеризуется в течение нескольких суток с образованием полимера со средними молекулярными массами 10–30 тыс., при повышении температуры до 100 °С продолжительность полимеризации сокращается до нескольких минут. Максимальные достигнутые молекулярные массы составляют 35–40 тыс.

Получены образцы целлофана, активированные водным раствором гидроксида кальция. Показано, что полимеризация ангеликалактона (50–70 мас. %) на активированной целлюлозе при температуре 80–100 °С протекает в течение десятков минут. 10–30 мас. % АЛ из полученного композита хлороформом и тетрагидрофураном не вымывается и, следовательно, он образовал привитый на целлюлозе полимер. Водным раствором щелочи привитый к поверхности целлюлозы полиангеликалактон гидролизуется и вымывается в виде левулиновой кислоты при комнатной температуре.

Проведены первые измерения прочностных показателей композита, получаемого на основе целлофана. После обработки раствором гидроксида кальция прочность целлофана не снижается, а после полимеризации ангеликалактона (33 мас. % в композите) прочность композиционного материала возросла в полтора раза.

Таким образом, нами установлено, что на активированной гидроксидом кальция поверхности целлюлозы может протекать анионная полимеризация ангеликалактона и значительная его часть оказывается привитой к твердому наполнителю.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта №18-43-240003 "Разработка научных основ технологии переработки природного органического сырья в биодеградируемые композиционные материалы на основе альфа-ангеликалактона и целлюлозы".

Список литературы

1. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. Под ред. Дж. Любина; Кн. 1. М., 1988. 448 с.
2. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л. и др. Исследование полимеризации ангеликалактона // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 37–41.
3. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L. New Environmentally Benign Polymers Produced by Copolymerization with α-Angelicalactone // Macromolecular Symposia. 2015. V. 354. Is. 1. Pp. 367–373.
4. Mathew A.P., Oksman K, Sain M. Mechanical Properties of Biodegradable Composites from Poly Lactic Acid (PLA) and Microcrystalline Cellulose (MCC) // Journal of Applied Polymer Science. 2005. V. 97. Pp 2014–2025.
5. Xiao L., Mai Y., He X., Yu L., Zhang L. Bio-based green composites with high performance from poly(lactic acid) and surface-modified microcrystalline cellulose // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 15732.

ВИХРЕВАЯ ТАРЕЛКА ИСЧЕРПЫВАЮЩЕЙ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

Д.А. Земцов, А.С. Фролов, О.П. Жукова, Н.А. Войнов

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: denis_zemtsov.92@mail.ru

Контактные массообменные ступени большой производительности по газу (пару) и жидкости широко востребованы в процессах переработки биомассы дерева.

При ректификации смесей в настоящее время на практике используются в основном металлоемкие колпачковые тарелки, имеющие низкую эффективность и производительность. В этой связи проведен анализ центробежных устройств [1–6], вихревых камер [7] и прямоточно-вихревых устройств [8, 9], которые показали свою эффективность, но имеют низкую пропускную способность по газу и жидкости и не получили широкого распространения в промышленности.

На основе нового вихревого контактного устройства [10] разработана конструкция вихревой ступени рис. 1, для исчерпывающей ректификационной колонны позволившая снизить флуктуации газожидкостной среды, повысить эффективность разделения разработаны вихревые ступени, которые способны эффективно работать на загрязненных средах при больших нагрузках по газу и жидкости, а также обеспечивают высокую, до 1200 $м^{-1}$, межфазную поверхность и низкую металлоемкость. Как установлено, для ступеней большой производительности следует их эксплуатировать при барботажно-кольцевом режиме.

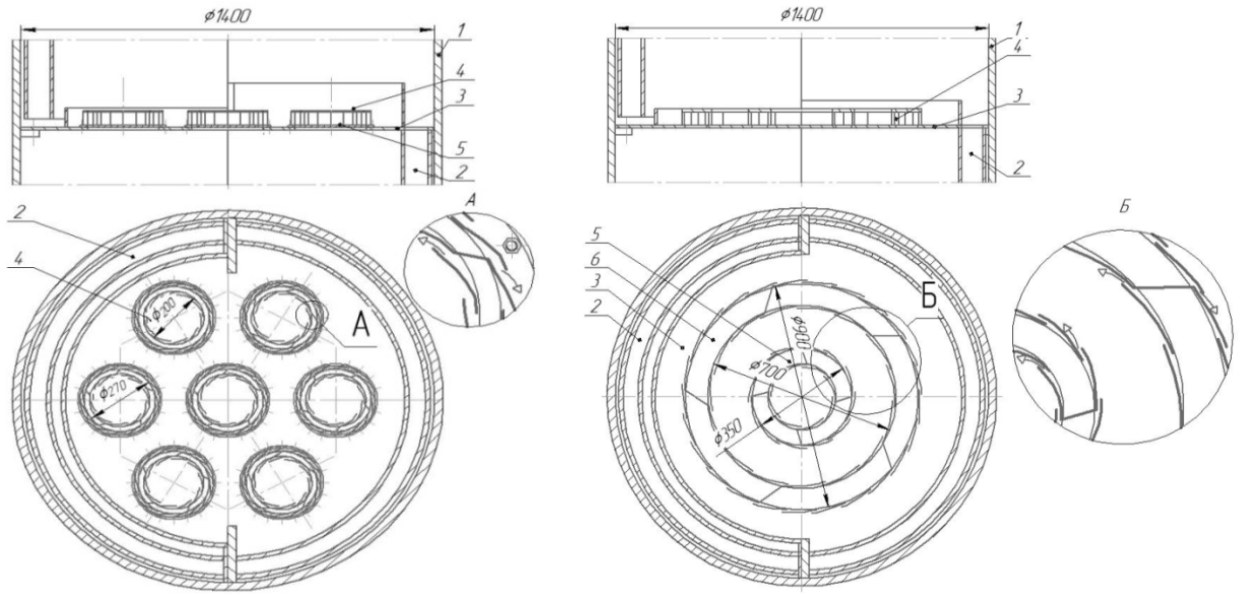
Целью работы явилось на основании экспериментальных исследований и численного моделирования установить параметры вихревых контактных устройств и тарелки в целом для бражной колонны производительностью 120 $м^3$/час.

Моделирование осуществлялось в прикладном пакете программы Comsol Multiphysics, по модели турбулентности k-ε совместно с моделью пузырькового течения Шварца-Тернера [10].

На основании полученных данных, разработаны, рис. 1, два варианта вихревой ступени исчерпывающей ректификационной колоны, которым соответствует расходы пара соответственно 2,84 и 4,2 кг/с. Внутренний диаметр ректификационной исчерпывающей колонны составил 1,4 м. Количество наружных каналов в контактном устройстве, рис. 1а, составили 15 шт и диаметр 0,27 м, количество внутренних каналов – 10 шт на диаметре 0,2 м высота каналов 0,075 м, ширина канала 0,01 м. Для ступени, рис. 1б, диаметры внешнего вихревого контактного устройства составили 0,7 м и 0,9 м при этом количество внешних каналов 25 шт, внутренних 15 шт. Диаметры внутреннего вихревого контактного устройства 0,28 и 0,35 м, при количестве каналов – 12 и 8 шт соответственно. Высота каналов 0,05 м, ширина каналов 0,01м.

Фактор скорости составил 1,8 и 2,7 $Па^{0,5}$. Плотность орошения 52–78 $м^3/(ч \times м^2)$.

Согласно данным рисунка 2, эффективность ступени составила 0,85–0,95, что в сравнении с данными [11, 12] позволяет обеспечить больший диапазон устойчивой работы колонны в сравнении с колпачковой и клапанной ступенью.



а) б)

Рис. 1. Ступени ректификационной исчерпывающей колонны с семью (а) и двумя (б) вихревыми контактными устройствами с кольцевыми каналами

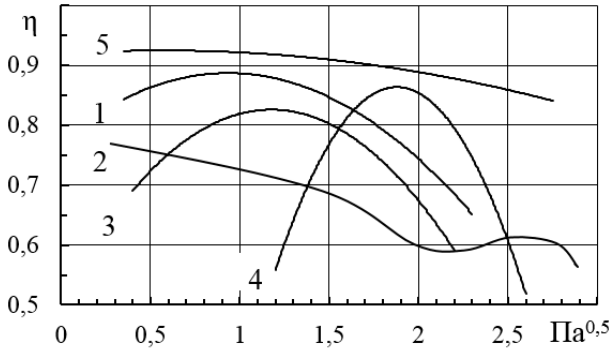


Рис. 2. Изменение ориентировочной эффективности ступени от фактора скорости. Линии (1–4) данные работы [12]. Линия 5 данные авторов статьи. 1 – колпачковая, 2 – ситчатая, 3 – колпачковая (капсульная), 4 – решетчатая, 5 – вихревая ступень

В результате моделирования и опытной апробации удалось сконструировать вихревые ступени и снизить их массу в 1,5–2 раза по сравнению со стандартной колпачковой колонной [13].

Результаты работы будут востребованы при конструировании и моделировании вихревых ступеней массообменных аппаратов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья»

Список литературы

1. Патент №2708361 РФ. Вихревая контактная ступень тепломассообменных аппаратов / Войнов Н.А., Земцов Д.А., Жукова О.П., Богаткова А.В.; Дата подачи заявки: 26.12.2018 Опубликовано: 05.12.2019 Бюл. № 34 – 11с.: ил.
2. Lebedev Yu.N. Mass-exchange units. High-perfomance centrifugal trays // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2004. Vol. 40, N1. Pp. 55–58.
3. Lebedev Yu.N., Chekmenev V.G., Danilov D.Yu. Testing new centrifugal trays with liquid recirculation // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2010. Vol. 46, N4. P. 262.
4. Wilkinson P., Vos E., Konijn G., Kooijman H., Mosca G., Tonon L. Distillation trays that operate beyond the limits of gravity by using centrifugal separation // Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design. 2007. 85(A1). P. 130.
5. Савельев Н.И., Войнов Н.А., Николаев Н.А. Закономерности массопереноса в прямоточных пленочных контактных устройствах при ректификации бинарных смесей // Теорет. основы хим.Технологии. 1983. Т. 17, №2. С. 254.
6. Войнов Н.А., Жукова О.П., Ледник С.А., Николаев Н.А. Массоотдача в газожидкостном слое на вихревых ступенях // Теорет. основы хим. технологии. 2013. Т. 47, №1. С. 62.
7. Войнов Н.А., Ледник С.А. Гидродинамика и массообмен на ступени с профилированными тангенциальными каналами // Химическая промышленность. 2011. Т. 88, №5. С. 250.
8. Voinov N.A., Zhukova O.P., Nikolaev N. Hydrodynamics of the vortex stage with tangential swirlers // Theor. Foound. Chem. Eng. 2010. V. 44, N2. Pp. 213–225.
9. Войнов Н.А., Земцов Д.А., Жукова О.П., Богаткова А.В. Гидравлическое сопротивление тангенциальных завихрителей // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2019. №1. С. 31
10. Schwarz M.P., Turner W.J. Applicability of the Standard k-ε Turbulence Model to Gas-stirred Baths // Applied Mathematical Modelling. 1988. Vol. 12. P. 273.
11. Войнов Н.А., Жукова О.П., Коновалов Н.М. Гидродинамика и теплоотдача при кипении во вращающемся газожидкостном слое // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52, №6. С. 689.
12. Поникаров И.И. Машины и аппараты химических производств и нефтегазопереработки. М., 2006. 717 с.
13. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. В 2-х томах. М., 1992. 493 с.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА КОЛОННЫ СО СТУПЕНЯМИ ПЛАСТИН ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Т.А. Рябцева, Д.А. Земцов

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: denis_zemtsov.92@mail.ru

Разделение сред при термической ректификации широко используются в лесохимической промышленности [1] для получения продуктов различного назначения. Одним из преимуществ такой ректификации является создание установок с низким гидравлическим сопротивлением и сравнительно высокой эффективностью. Направленное воздействие на процессы испарения и конденсации на ступенях ректификационной колонны позволяет уменьшить время воздействия на среду высокой температуры, снизить количество обрабатываемой смеси в зоне контакта, обеспечить качественное разделение многокомпонентных, термолабильных и химически не стойких веществ, улучшить свойства получаемого продукта.

В этой связи большой интерес представляют разработанные колонны, ступени которой выполнены из горизонтально размещенных перфорированных пластин [2, 3]. Однако влияние на эффективность разделения большого количества кинетических и конструктивных параметров ступени усложняет конструирование рассматриваемых установок и осуществления процесса термической ректификации что требует разработки метода ее расчета.

При всесторонних исследованиях реальных колонн термической ректификации [4, 5], было выявлено, что на эффективность ступеней влияет концентрация легколетучего компонента, количество конденсата на ступени, количество тепла, подводимого к ступени, скорость пара и температура теплоносителя в дефлегматоре.

По результатам получено уравнение (1), позволяющее рассчитать эффективность ступени при термической ректификации и алгоритм расчета в программе excel, позволивший уточнить влияние параметров на процесс.

$$E_y \approx m^{-0,2} l_c^{-0,56} G_{out}^{-0,18} F^{0,4} u^{0,2}, \quad (1)$$

где m – тангенс угла наклона равновесной кривой; l_c – удельный расход конденсата; G_{out} – расход пара на выходе из колонны; F – поверхность пластин; u – средняя скорость пара по колонне, м/с.

Исходными данными для расчета укрепляющей колонны при ректификации являются: расход дистиллята G_d; концентрация этанола в дистилляте Y_d; общее флегмовое число R; концентрация этанола в паровой смеси, поступающей на первую нижнюю ступень колонны $У_w$, среднерасходная скорость паров в нижней части колонны w = 0,5 м/с.

Расчет осуществлялся в следующей последовательности:

Определяется общий расход флегмы [6] $G_R = G_d \times R$. Расход паровой смеси, поступающий на нижнюю ступень колонны $G_п = G_R + G_d$. Диаметр колонны $D = (G_п/0,785 \cdot w)0,5$. Тепловой поток, поступающий на первую ступень колонны $Q_н = G_п \times r$,

где r – теплота парообразования смеси этанол-вода. Тепловой поток паров дистиллята $Q_d = G_d$ r. Тепловой поток, отводимый в дефлегматор $Q = Q_н – Q_d$. Расход подаваемой воды в дефлегматор $G_в = Q/(c_в (t_к – t_н))$, где $c_в$ – теплоемкость воды , $t_н$, $t_к$ – температура воды в дефлегматоре на входе и выходе (задаются). Ориентировочная поверхность теплообмена дефлегматора $F = Q/(K \Delta t)$, где К – коэффициент теплопередачи, согласно [6] принимается равным 500 Вт/м, Δt – средняя разность температур. Средняя удельная тепловая нагрузка q= Q/F. Поверхность дефлегматора ступени $F_d = F/n_{ст}$, где $n_{ст}$ – число теоретических ступеней. Определяется температура теплоносителя в дефлегматоре на выходе с первой ступени $t_{в1}$ из соотношения $G_{всв} (t_{в1} – t_н) = F_d K_c \Delta t_c$, где K_c – коэффициент теплопередачи дефлегматора на ступени, Δt_c — средняя температура на ступени, t_w – температура конденсата на ступени, принимается исходя из концентрации этанола пара на входе на ступень. Величина коэффициентов теплоотдачи при конденсации и нагревании определяется по зависимостям, представленным в работе [7]. Затем определяется тепловой поток, переданный в дефлегматор на первой ступени $Q_{d1} = G_{всв} (t_{в1} – t_н)$. Количество сконденсировавших паров на ступени $L_i = Q_{d1}/r$. Расход паров, выходящих с первой ступени колонны $Q = Q_н – Q_{d1}$.Удельный расход конденсата l_c на верхних пластинах первой ступени $l_c = L_i/S$, где S – поверхность верхних пластин, которая подбирается [4] в диапазоне l_c = 0,005 – 0,03 кг/м^2·с. Исходя из конструктивных размеров ступени и количества верхних пластин, рассчитывается высота ступени. Определяется эффективность первой ступени, согласно (1). Принималась концентрация этанола на нижней пластине ступени $X = Y_w/1,4$ [4] по уравнению Мерфри определялась концентрация этанола в парт $У_{к1}$ на выходе из первой ступени. Приравняв $У_{к1}$ равной концентрации этанола в парах на входе на вторую ступень $У_{н2,}$ производился расчет параметров второй ступени и т.д. Расчет проводился до тех пор, пока концентрация этанола на выходе из последней ступени составит равной заданной концентрации этанола в дистилляте. После чего проводится расчет расход общей флегмы $G_R = L_i \cdot n$ и его сравнение с заданным. В случае несовпадения флегмового числа осуществляется корректировка параметров теплоносителя подаваемого в дефлегматор с повторением расчета.

При осуществлении расчета параметров колонны по выше представленному алгоритму проводилось варьирование конструктивных параметров ступени, расходом и температурой подаваемой воды в дефлегматор. Как установлено наименьшее число ступеней в колонне достигается при начальной температуре теплоносителя 10 °С и организации теплосъема восходящим пленочным течением, что обусловлено достижением орошения верхних пластин конденсатом, а также наибольшим воздействием эффекта от парциальной конденсации на укрепление паровой смеси.

Разработанный алгоритм расчета колонны термической ректификации позволяет определять требуемое количество ступеней и будет использован при конструировании установки и интенсификации процесса термической ректификации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья»

Список литературы

1. Дёмин В.А. Технология и оборудование лесохимических производств. Сыктывкар, 2013. 119 с.
2. Патент №2437698 РФ. Способ ректификации / Войнов Н.А., Паньков В.А., Войнов А.Н.; заявитель – №2010118012/05 ; заявл. 04.05.2010; опубл. 27.12.2011, Бюл. № 36. – 7 с.
3. Патент №2445996 РФ. Ректификационная колонна / Войнов Н.А., Паньков В.А., Войнов А.Н. ; заявитель. – №2010118010/05 ; заявл. 04.05.2010 ; опубл. 27.03.2012, Бюл. № 9. – 6 с.
4. Voynov N.A., Zemtsov D.A., Zhukova O.P. Study of Thermal Rectification in a Column with Low Mass Transfer on the Steps // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. Vol. 51, N2. Pp. 174–181. DOI: 10.1134/S0040579517020130

5. Voynov N.A., Zemtsov D.A., Zhukova O.P., Pan'kov V.A. Study of Thermal Fractionation Columns // Chemical and Petroleum Engineering. 2016. Vol. 52, N7–8. Pp. 515–519. DOI: 10.1007/S10556-016-0224-3
6. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учебное пособие для вузов под. Ред. Чл.-корр. АН России П.Г. Романкова. 12-е изд.,стереотипное. Перепечатка с издания 1987 г. М., 2005. 567 с.
7. Войнов Н.А., Николаев А.Н. Теплосъем при пленочном течении жидкости. Казань, 2011. 224 с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С КРАХМАЛОМ В НЕПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

А.В. Протопопов, Е.Ю. Шумилова, Е.А. Нещадимова

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул, 656038 (Россия), e-mail: a_protopopov@mail.ru

Крахмал – это природный, возобновляемый, биоразлагаемый полимер, богатый ресурсами, которые широко распространены в различных растениях. Многие из его уникальных физико-химических свойств широко применяются в пищевой и других отраслях промышленности [1, 2], но большая часть самого нативного крахмала не может быть использована напрямую [3]. После модификации свойства крахмала улучшаются и могут соответствовать требованиям многоуровневой обработки.

Этерификация является одним из эффективных способов денатурации, и крахмал можно модифицировать физическими, химическими или ферментативными методами, которые эффективно применяются в пищевой, текстильной, бумажной, нефтехимической и фармацевтической промышленности в зависимости от его различных свойств.

В мире производятся десятки видов модифицированных крахмалов, которые используются при производстве пищевых продуктов, как в чистом виде, так и в составе многокомпонентных функциональных добавок. Крахмал считается ценным сырьем для производства различных продуктов с улучшенными потребительскими свойствами. Среди них важное место занимают модифицированные виды крахмала, патока, различные подсластители. Модифицированный – это крахмал со направлено измененными свойствами вследствие физической, химической, биохимической или комбинированной обработки. В результате существенно меняются природные особенности, время устраняются или уменьшаются действия нежелательных свойств и усиливаются их нужные ценные свойства. Эти продукты относят к пищевым добавкам.

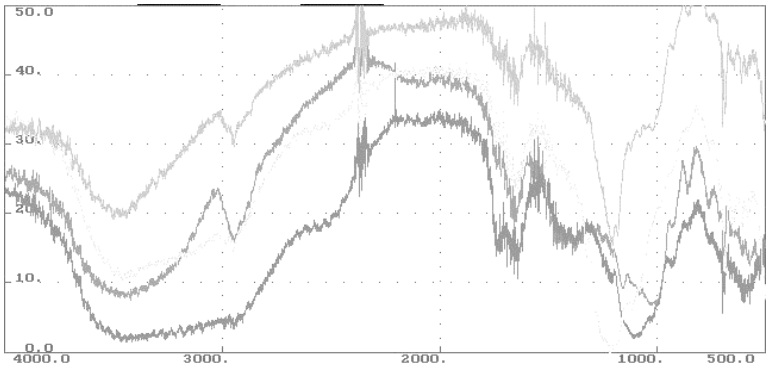
Нами были проведены опыты по синтезу сложных эфиров крахмала с янтарной кислотой в присутствии тионилхлорида в среде толуола и четыреххлористого углеродас применением в качестве катализаторов серной кислоты и хлорида алюминия. Полученные продукты анализировали на содержание связанной кислоты и рассчитывалась степень замещения в полученном сложном эфире крахмала.

Степень замещения в сложных эфирах крахмала

Используемая среда ацилирования	катализатор		
	без катализатора	хлорид алюминия	хлорид алюминия и серная кислота
Толуол	0,9	2,1	2,8
Четыреххлористый углерод	0,6	1,1	2,6

Использование в качестве катализатора хлорида алюминия способствует протеканию реакции ацилирования крахмала, при этом степень замещения возрастает в два раза. Добавление в систему серной кислоты приводит к дополнительной активации и дальней шему возрастанию степени замещения.

Исследование методом ИК-спектроскопии полученных продуктов, показало образование сложноэфирной связи в полученных продуктах.



ИК-спектр полученных с использованием катализаторов сложных эфиров крахмала

Как показали проведенные исследжования, использование хлорида алюминия в качестве катализатора реакции ацилирования представляется перспективным и позволяет снизить температуру и продолжительность синтеза при получении высокозамещенных сложных эфиров крахмала. Данное обстоятельство снижает степень деструкции крахмала при проведении синтеза.

Список литературы

1. Le Corre D., Bras J., Dufresne A. Starch nanoparticles: a review // Biomacromolecules. 2010. Vol. 11, N5. Pp. 1139–1153.
2. Kaur B., Ariffin F., Bhat R., Karim A. Progress in starch modification in the last decade // Food Hydrocolloids. 2012. Vol. 26, N2. Pp. 398–404.
3. Wurzburg O.B. Modified Starches: Properties and Uses. CRC Press, Inc., 2nd edition, 1987.
4. Протопопов А.В., Ворошилова А.В., Клевцова М.В., Бобровская С.А. Сложные эфиры целлюлозы с ароматическими оксикислотами из плодовой оболочки овса // Ползуновский вестник, 2016. №2. С. 171–176.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С КАРБАМИДОМ

А.В. Протопопов, Т.В. Никитина, А.И. Шалимова

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул, 656038 (Россия), e-mail: a_protopopov@mail.ru

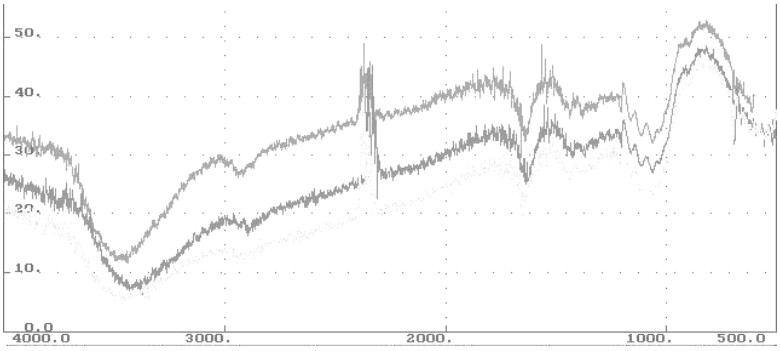
Химическая модификация целлюлозы проводится с целью получения различных видов производных целлюлозы, которые отличаются по своим физическим и химическим свойствам и могут быть использованы в нескольких промышленных и экологических применениях. Плохая растворимость целлюлозы в воде и наиболее распространенных органических растворителях является основным препятствием для реакционной способности целлюлозы и ее последующей модификации. Это связано с внутри- и межмолекулярными водородными связями вдоль полимерных цепей. Растворимость сульфонатов целлюлозы, особенно тозилата целлюлозы, в органических растворителях сделала их подходящим ключевым промежуточным продуктом для селективных реакций нуклеофильного замещения на С-6 звена ангидроглюкозы во время функционализации целлюлозы. Широкий спектр антимикробных свойств аминоцеллюлозы, а также их хорошая биосовместимость сделали их подходящим кандидатом для создания новых биополимеров аминоцеллюлозы путем химической прививки целлюлозы аминосоединениями. В последнее время растет интерес к получению новых производных аминоцеллюлозы для их потенциального применения в различных областях исследований, таких как анионообменная смола, селективные мембраны, антикоагулянты, биосенсоры, иммобилизация ферментов в биоанализах, антипирены и антимикробные агенты.

В ходе нашей работы проведено взаимодействие целлюлозы с мочевиной в различных средах.

Полученные продукты были проанализированы методом ИК-спектроскопии (рис.).

Условия синтеза и содержание связанной мочевины

№	Система	Условия	Содержание, %
1	Целлюлоза – 5% раствор NaOH – мочевина	2 ч 80 °С	1,52
2	Целлюлоза – мочевина – CCl_4	2 ч 70 °С	1,06
3	Целлюлоза – 10% HNO_3 – мочевина	2 ч 80 °С	1,16
4	Целлюлоза – мочевина – CCl_4	2 ч 75 °С	0,95
5	Целлюлоза – диоксан – тионилхлорид – мочевина	1 ч 45 °С	1,29
6	Целлюлоза – мочевина – диоксан – тионилхлорид	1 ч 45 °С	0,94
7	Целлюлоза – мочевина – NH_4Cl – CCl_4	3 ч 75 °С	0,94
8	Целлюлоза – мочевина – NH_4Cl – толуол	3 ч 95 °С	1,06
9	Целлюлоза – мочевина – NH_4Cl – $AlCl_3$ – CCl_4	3 ч 75 °С	0,71
10	Целлюлоза – мочевина – NH_4Cl – $AlCl_3$ – толуол	3 ч 95 °С	0,94



ИК-спектры продуктов взаимодействия целлюлозы с мочевиной в среде четыреххлористого углерода и толуола.

В продукте взаимодействия в четыреххлористом углероде наблюдаются незначительные изменения, в то время как в кипящих толуоле и четыреххлористом углероде наблюдается значительный сдвиг полосы поглощения в область 3150 $см^{-1}$, а также появления небольшого пика в области 1730 $см^{-1}$, что может свидетельствовать о проходящем амидировании глюкопиранозного звена.

Список литературы

1. EL-Sayed N.S., El-Ziaty A.K., El-Meligy M.G., Nagieb Z.A. Syntheses of New Antimicrobial Cellulose Materials Based 2-((2-aminoethyl)amino)-4-aryl-6-indolylnicotinonitriles // The Egyptian Journal of Chemistry. 2017. Vol. 60, issue 3. Article 10. Pp. 465–477.
2. Thomas Rosenau, Antje Potthast, Johannes Hell. Cellulose Science and Technology: Chemistry, Analysis, and Applications. John Wiley & Sons, USA, 2018. 480 p.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КАВИТИРОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.А. Усольцев, В.А. Кожухов, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: oleg.usoltzev@yandex.ru

Измельчение волокнистого сырья в целлюлозно-бумажном производстве в зависимости от его исходного состояния чаще всего осуществляется с использованием ножевого или безножевого размалывающего оборудования. Выбор того или иного вида оборудования в первую очередь связан с характеристиками исходного сырья, его породным и фракционным составом. Первая ступень измельчения сырья в мельницах различных видов (дисковых, конических) – ножевой размол, характеризуется грубым механическим воздействием на волокнистую массу, что в дальнейшем приводит к снижению качества готового материала [1]. К безножевому размолу, который используется на этапе окончательной обработки сырья, относится технология кавитационной обработки волокнистой массы.

Обработка различного вида материалов кавитацией на сегодняшний день получила достаточно широкое распространение. С ее помощью в химической, пищевой, фармацевтической, строительной и других отраслях промышленности и сельском хозяйстве значительно интенсифицируют производственные процессы. Кавитационное воздействие осуществляют на гидродинамических, электродинамических, пьезоэлектрических, магнитострикционных и механических генераторах кавитации [2–5]. При этом кавитацию определяют, как процесс концентрации энергии, связанный с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков.

К наиболее распространенным кавитационным технологиям на сегодняшний день принято относить [6, 7]: кавитационную технологию обеззараживания и дистиллирования воды; кавитационную технологию очистки внутренних поверхностей оборудования и трубопроводов от образования накипи, отложений и загрязнений; кавитационную технологию консервации пищевых и биологически активных эмульсий и суспензий; кавитационную технологию интенсификации процессов экстрагирования биологических веществ из сырья растительного происхождения; импульсную технологию обработки растительных масел; кавитационную технологию обработки целлюлозосодержащего сырья и растительных отходов в производстве кормов для животных; технологию получения органоминеральных удобрений из растительных отходов; кавитационную технологию переработки жидких отходов во всем диапазоне человеческой деятельности; технологию получения цементно-водной суспензии для улучшения прочностных свойств бетонной смеси; технологию помола твердых механических частиц в биотехнических установках; кавитационную технологию обработки дисперсионных водотопливных систем с целью увеличения КПД и снижения вредных выбросов; технология производства биогаза; технология обработки древесных отходов для получения новых видов древесных материалов [8]; кавитационная технология импульсной многофакторной обработки нефти и нефтепродуктов.

Кавитационный размол для механической обработки волокнистого материала в целлюлозно-бумажном производстве может быть реализован в аппаратах различных моделей и конструкций [9–14]. При этом наиболее перспективными для применения являются гидродинамические кавитаторы.

Основной задачей при реализации кавитационного воздействия в таких аппаратах является выбор конструктивных и режимных параметров обработки волокнистого материала для обеспечения эффективного размола с точки зрения получения качественных бумагообразующих свойств волокнистого материала и снижения энергозатрат на помол.

Создание математической модели кавитационного воздействия на волокнистый материал путем решения внутренней гидродинамической задачи с применением технологии 3D моделирования, вычислительной гидродинамики и математического моделирования эффективности аппарата открывает возможность исследования имеющихся альтернативных вариантов конструкций и выбора наиболее оптимального для решения конкретной задачи. Для первичной отработки разработанной модели используется модернизированный аппарат типа [8]. Гидродинамическое компьютерное моделирование позволит оптимизировать конструкцию аппарата, снизить затраты на его проектирование и эксплуатацию, повысить кавитационный запас работы.

Список литературы

1. Марченко Р.А., Решетова Н.С., Алашкевич Ю.Д. Сравнительная оценка показателей размола при ножевом и безножевом способах // Химия растительного сырья. 2012. №1. С. 191–198.
2. Федоткин И.М., Гулый И.С. Кавитация, кавитационная техника и технология, их использование в промышленности. Ч. II. Киев, 2000. 898 с.
3. Промтов М.А. Машины и аппараты с импульсными энергетическими воздействиями на обрабатываемые вещества: учеб. пособие. М., 2004. 136 с.
4. Хмелев В.Н. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве. Бийск, 2007.
5. Балабышко А.М., Юдаев В.Ф. Роторные аппараты с модуляцией потока и их применение в промышленности. М., 1992. 176 с.
6. Карташов Л.П., Колпаков А.В. Перспективы применения энергосберегающей кавитационной обработки материалов в технологических процессах АПК // Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве. М., 2010. Ч. 1. С. 132–139.
7. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов // Вестник ТГТУ. 2008. Т. 14, №4. С. 861–868.
8. Казицин С.Н. Получение древесных плит без связующих веществ из механоактивированных древесных частиц. Автореферат диссертации … кандидата технических наук. Екатеринбург, 2018.
9. Пат. 2434367 РФ. Установка для получения технической целлюлозы взрывным методом / Зиатдинова Д.Ф., Сафин Р.Р., Сафин Р.Г. [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО "КНИТУ" – № 99110547/04; заявл. 10.03.2011; опубл. 20.10.2012, Бюл. № 15. 8 с.
10. Пат. 2152465 РФ. Кавитационная установка / Казаков В.М.; Казаков В.М. – № 98119700/12; заявл. 22.09.1998; опубл. 10.07.2000. 8 с.
11. Пат. 2085273 РФ. Ультразвуковой активатор / А.Ф. Кладов. Заявл. 20.04.1995. Опубл. 27.07.1997.
12. Пат. 2365692 РФ. Установка для измельчения волокнистого материала / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, А.И. Невзоров, Р.А. Марченко. – № 2008113912/12 ; заявл.08.04.2008; опубл. 27.08.2009. Бюл. №24. 8 с.
13. Пат. 2363792 РФ. Установка для измельчения волокнистого материала / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, А.И. Невзоров, Р.А. Марченко. – № 2008119775/12 ; заявл.19.05.2008; опубл.10.08.2009. Бюл. №22. 9 с.
14. Авт. Свид. СССР №1180428. SU1659556A. кл. D21B1/36, 1984. Способ обработки волокнистой массы / Р.А. Солоницын, В.В. Кучинский, А.Г. Фумбаев.– № 1180428; заявл.01.06.89; опубл.30.06.91. Бюл. №24. 5 с.

НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛЕГКОВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ВЗРЫВЧАТЫХ СОСТАВОВ

А.А. Корчагина, Ю.А. Гисматулина, В.В. Будаева, Н.В. Козырев, А.Г. Вакутин, Г.В. Сакович

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: Yakusheva89_21.ru@mail.ru

Нитраты целлюлозы (НЦ) на протяжении нескольких десятилетий активно используются при изготовлении широкого спектра продуктов для нужд оборонной и мирной отраслей [1], а также находят применение при получении новых наукоемких материалов [2].

В настоящее время одним из актуальных вопросов в области специальной химии является разработка новых рецептур взрывчатых составов (ВС) с использованием НЦ из альтернативного сырья, которые наряду с высокой энергетикой должны обладать низким уровнем чувствительности к внешним механическим воздействиям, иметь простую технологию изготовления и характеризоваться высокой химической стойкостью [3].

Несмотря на большое число публикаций, посвященных возможности получения НЦ из альтернативного сырья, а также их дальнейшего применения, сведения об использовании НЦ из плодовых оболочек овса (ПОО) в качестве нитроцеллюлозного связующего для ВС отсутствуют, что обусловливает актуальность исследований в данном направлении.

Цель данной работы – оценка пригодности НЦ из ПОО в качестве нитроцеллюлозного связующего при изготовлении ВС.

Экспериментальная часть. В работе для получения образца технической целлюлозы (ТЦ) с целью его дальнейшей трансформации в НЦ использовали ПОО, собранные с различных хозяйств Бийского района и предоставленные ПАО «Бийский элеватор».

Образец ТЦ получали азотнокислым способом путем последовательной обработки ПОО разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия при температуре 90–95 °С и атмосферном давлении в реакторе объемом 250 л в условиях опытно-промышленного производства ИПХЭТ СО РАН [4, 5]. Показатели качества ТЦ из ПОО определяли по стандартным методикам растительного сырья и целлюлозы [6].

Образец НЦ получали этерификацией предварительно высушенной до остаточной влажности 3,5% ТЦ из ПОО серно-азотной кислотной смесью с массовой долей (м.д.) воды 14% с последующей высокотемпературной обработкой НЦ в кислой, щелочной и нейтральной средах [7, 8]. Далее образец НЦ высушивали сначала на открытом воздухе при температуре 25–30 °С в течении 24 ч, а затем в сушильном шкафу при температуре (100±5) °С в течение 1 ч. Определение м.д. азота в образце НЦ, вязкости и растворимости проводили согласно [4, 5, 7]. Выход образца НЦ рассчитывали по формуле: $W = (m_{пр} \times 100) / m_{исх}$, где $m_{пр}$ – масса полученного образца НЦ, г; $m_{исх}$ – масса образца целлюлозы для нитрования, г.

Дополнительно образец НЦ был исследован ампульно-хроматографическим методом (газовый хроматограф «Кристалл-2000М» с детектором теплопроводности, Россия) [9] и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (модульный термоанализатор «Mettler Toledo» DSC822, Швейцария). Определение нижних пределов чувствительности образца НЦ к механическим воздействиям проводили согласно ГОСТ 4545-88 и ГОСТ Р 50735-95. Эксперименты по пластификации образца НЦ проводили с использованием: дибутилфталата (ДБФ); смесевого пластификатора ЛД-70 (70% динитратдиэтиленгликоль; 30% динитраттриэтиленгликоль) и диэтаноламиндинитрата (ДИНА), которые были получены в условиях лабораторного синтеза. Определение химической стойкости систем НЦ/пластификатор и НЦ/пластификатор/кристаллическое взрывчатое вещество (ВВ) проводили согласно [9].

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск).

Обсуждение результатов. Образец ТЦ, полученный азотнокислым способом характеризуется свойствами: м.д. α-целлюлозы – 94,3%, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 0,32%, м.д. пентозанов – 2,30%, м.д. золы – 0,41%. Степень полимеризации составляет 1420. При сравнении свойств ТЦ из ПОО со свойствами ХЦ установлено, что полученный образец незначительно уступает ХЦ по значению м.д. α-целлюлозы, а также имеет более высокое суммарное содержание нецеллюлозных компонентов [8, 10]. Важно отметить, что полученный по указанному способу образец ТЦ из ПОО имеет преимущество по сравнению с ХЦ, поскольку в технологическом цикле его изготовления отсутствует стадия отбелки хлорсодержащими реагентами, оказывающими негативное влияние на состояние окружающей среды. Кроме того, исключение из технологического процесса стадии отбелки ТЦ позволяет минимизировать энергозатраты процесса в целом.

В таблице представлены физико-химические характеристики образца НЦ из ТЦ ПОО в сравнении со справочными данными для лакового высоковязкого коллоксилина [10].

Из таблицы следует, что образец НЦ, полученный этерификацией ТЦ из ПОО по основным свойствам соответствует свойствам лакового высоковязкого коллоксилина [10] и может быть использован в качестве нитроцеллюлозного связующего при изготовлении ВС.

Ампульно-хроматографическим методом [9] выявлено, что в результате термостатирования образца НЦ при температуре 90 °С в течение 192 ч количество выделившегося в процессе разложения оксида азота составляет 0,376 мл/г и не превышает нормы для лакового высоковязкого коллоксилина (не более 2,5 мл/г [10]).

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружено, что образец НЦ характеризуется высокими температурами начала интенсивного разложения (205 °С) и экзотермического пика (214 °С), что хорошо согласуется с данными для коллоксилинов [10].

При исследовании чувствительности образца НЦ к механическим воздействиям (нижние пределы) установлено, что чувствительность к трению составляет – 1,200 кгс/см^2 (МПа), чувствительность к удару (груз 10 кг) – 50 мм.

Физико-химические характеристики образца НЦ из ТЦ ПОО в сравнении со справочными данными для лакового высоковязкого коллоксилина [10]

Наименование образца	Характеристики			Выход, %
	м.д. азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спиртоэфирной смеси, %	
НЦ из ПОО	12,12±0,05	10±1	98±2	130
Лаковый высоковязкий коллоксилин [10]	11,91÷12,29	8,5÷10,6	не менее 98	~142

В результате проведения экспериментов по пластификации образца НЦ: ДБФ, ЛД-70 и ДИНА было выявлено, что процесс пластификации НЦ протекает удовлетворительно при содержании в системе не менее 85–95% жидкого пластификатора; низкоплавкие пластификаторы (при содержании пластификатора менее 90%) необходимо вводить через растворение, с последующим удалением растворителя вакуумированием; при изготовлении заряда с низкоплавким пластификатором, после растворения всех компонентов и упаривания раствора до состояния «сахарного сиропа» следует вводить порошкообразные компоненты и непрерывно перемешивать для равномерного распределения пластификата на поверхности порошков до полного испарения растворителя. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии оценена возможность использования таких типов связующих для создания ВС термопластичного и пластизольного типов.

В результате термостатирования системы НЦ/пластификатор при температуре 80 °С в течение 24 ч определено, что объем газообразных продуктов находится в диапазоне 0,014–0,074 мл/г и не превышает допустимой нормы – 2,5 мл/г [10]. В результате определения химической стойкости системы нитроцеллюлозное связующее/кристаллическое ВВ с низкой чувствительностью к механическим воздействиям (FOX-12 – гуанилмочевинная соль динитрамида; ТАТБ – триаминотринитробензол) в соотношении 50/50 установлена удовлетворительная химическая стойкость системы, поскольку объем газообразных продуктов (0,036–0,2 мл/г) не превысил допустимую норму (не более 2,5 мл/г [10]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными для НЦ из ХЦ [4].

Таким образом, экспериментально подтверждено, что по основным свойствам НЦ из ТЦ ПОО соответствуют лаковому высоковязкому коллоксилину, хорошо пластифицируются различными пластификаторами, и кроме того, обладают удовлетворительной химической стойкостью как в качестве отдельного компонента, так и в системах: НЦ/пластификатор и нитроцеллюлозное связующее/кристаллическое ВВ. Полученные результаты демонстрируют перспективность и целесообразность использования НЦ из легковозобновляемого сырья – ПОО в качестве нитроцеллюлозного связующего при изготовлении ВС.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН № 56 «Перспективные физико-химические технологии специального назначения» (проект № 0385-2018-0015, рег. № НИОКТР АААА-А17-117113040005-9).

Список литературы

1. Shen J., Liu Z., Xu B., Liang H., Liao X., Wang Z. Influence of carbon nanofibers on thermal and mechanical properties of NC-TEGDN-RDX triple-base gun propellants // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2019. Vol. 44 (3). Pp. 355–361.
2. Olcay A.N., Polat M., Polat H. Ancillary effects of surfactants on filtration of low molecular weight contaminants through cellulose nitrate membrane filters // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2016. Vol. 492. Pp. 199–206.
3. Dai J., Xu J., Wang F., Tai Y., Shen Y., Shen R., Ye Y. Facile formation of nitrocellulose-coated Al/Bi_2O_3 nanothermites with excellent energy output and improved electrostatic discharge safety // Materials and Design. 2018. Vol. 143. Pp. 93–103.
4. Sakovich G.V., Budaeva V.V., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Kozyrev N.V., and Vakutin A.G. Oat-hull cellulose nitrates for explosive compositions // Doklady Chemistry. 2019. Vol. 487 (2). Pp. 221–225.
5. Sakovich G.V., Mikhailov Yu.M., Budaeva V.V., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., and Kozyrev N.V. Cellulose nitrates from unconventional feedstocks // Doklady Chemistry. 2018. Vol. 483 (1). Pp. 287–291.
6. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
7. Korchagina A.A., Budaeva V.V., Kukhlenko A.A. Esterification of oat-hull cellulose // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2019. Vol. 68 (6). Pp. 1282–1288.
8. Лен в пороховой промышленности / под. ред. С.И. Григорова. М., 2015. 348 с.
9. Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Kukhlenko A.A., Vdovina N.P., Ivanov P.P. Autoclaving cellulose nitrates obtained from fruit shells of oats // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. Vol. 63 (1). Pp. 92–98.
10. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. СПб., 2006. 1142 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА СИСТЕМОЙ «ПИРИДИН – АЦЕТИЛХЛОРИД»

Д.Д. Ефрюшин, Д.В. Корнев, А.С. Андреева

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул, 656038 (Россия)

Лигнин – составная часть древесины, представляет собой наиболее трудноутилизируемый материал, который образуется при химической переработке древесного комплекса на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях.

По своему строению лигнин – это пространственно разветвленный полимер нерегулярного строения, звенья которого образуют достаточно густую сетчатую структуру. Его макромолекулы содержат гидроксильные группы различного характера – алифатические и фенольные с различной реакционной способностью. Извлечь лигнин в исходной форме из древесины не представляется возможным, поэтому технические лигнины (в частности, гидролизный и сульфатный) обладают наиболее сконденсированной структурой, что определяет дополнительные трудности для его переработки.

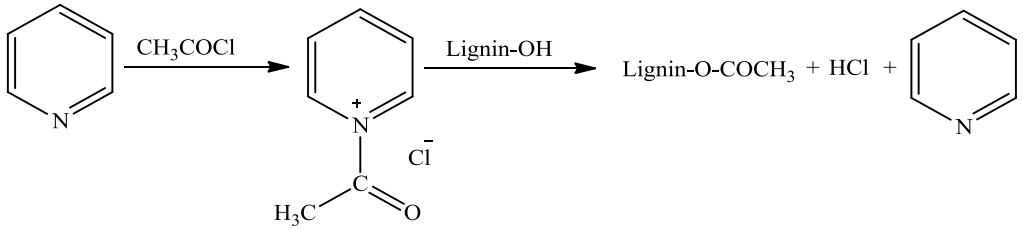
Одним из перспективных методов модификации лигнина является ацилирование его наиболее реакционноспособных ОН-групп, поэтому поиск новых доступных ацилирующих систем является актуальным направлением в химии лигнина.

Одной из перспективных ацилирующих систем для химической модификации технических лигнинов является смесь «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота», использование которой позволяет получать продукты со степенями превращения от 0,12 до 0,76. При этом в реакцию вступают, в основном, первичные алифатические ОН-группы [1].

С целью расширения ряда ацилирующих систем нами была предложена система «пиридин – ацетилхлорид». В процессе синтеза образуется ацилиевая соль, которая является сильным ацилирующим агентом, превосходящим по активности ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот. При этом данные соли показали высокую эффективность для ацилирования пространственно затрудненных спиртов [2].

Для синтеза был использован предварительно очищенный и высушенный до воздушно-сухого состояния сульфатный лигнин Архангельского ЦБК. Синтез проводили в реакторе с верхнеприводной мешалкой в течении 2 ч при температуре 25 °С. Пиридин был взят в избытке, т.к. он выступал в качестве реагента и среды.

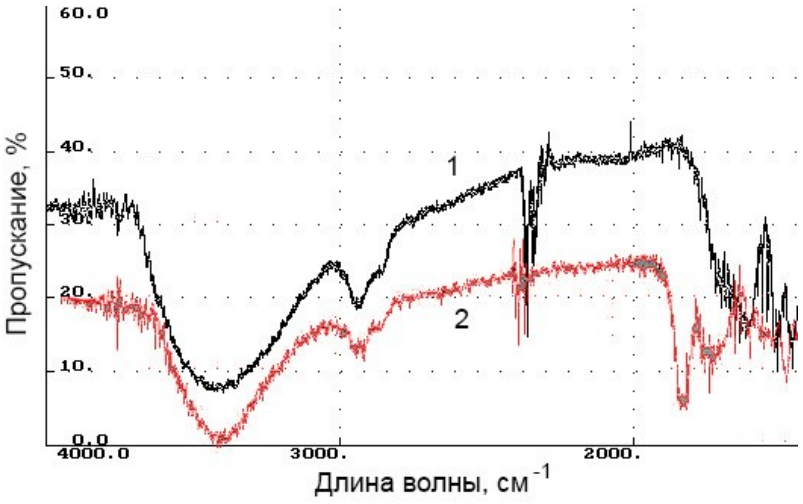
Реакция протекает по следующей схеме:



Результаты химического анализа показали, что полученный продукт ацетилирования имеет степень превращения 0,8, что позволяет рассматривать систему «пиридин – ацетилхлорид» как достаточно эффективную.

В ИК-спектре (рис.) полученного продукта, в сравнении со спектром сульфатного лигнина, наблюдается снижение интенсивности пропускания и изменение симметрии полосы поглощения в области 3600–3000 $см^{-1}$ (валентное колебание ОН-групп). В области 1740 $см^{-1}$ наблюдается сильное увеличение интенсивности полос (валентные колебания группы С=О остатка карбоновой кислоты в сложноэфирной связи), что однозначно указывает на большое количество ацетильных групп в исследуемом образце.

В дальнейшем нами предполагается оптимизация процесса и поиск наиболее подходящих условий, расширение ряда применяемых карбоновых кислот и технических лигнинов, изучение полученных продуктов и поиск путей их практического применения.



ИК спектр исходного (1) и ацетилированного сульфатного лигнина (2)

Список литературы

1. Ефрюшин Д.Д. Ацилирование технических лигнинов карбоновыми кислотами. Синтез, свойства, применение: дис. … канд. хим. наук. Барнаул, 2017, 144 с.
2. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. 2-е переработан. изд. / Пер. с англ. Ф.В. Зайцевой и А.В. Карчава. М., 2004. 728 с.

БЕНЗИЛИРОВАНИЕ ТОРФА МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М.В. Ефанов, М.П. Сартаков, В.В. Коньшин

ООО «МИП «Югра-Биотехнологии», ул. Студенческая, 27, Ханты-Мансийск, 628011 (Россия), e-mail: efanov_1973@mail.ru

В последние десятилетия отмечается рост исследований в области химического модифицирования древесины, являющейся источником возобновляемого сырья. Особенно актуальны проблемы безотходного комплексного ее использования с целью получения продуктов, способных частично заменить аналогичные производные, полученные из целлюлозы, предназначенной для химической переработки [1]. Торф и древесина имеют общее сходство в химическом составе и одну биологическую природу. Торф в отличие от древесины содержит кроме целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз еще и гуминовые вещества, которые легко реагируют со щелочами, и содержат значительное количество кислых ОН-групп, наиболее реакционноспособных в щелочной среде [2].

Значительный интерес в технике представляют термопластичные целлюлозосодержащие полимерные материалы, которые могут быть использованы в качестве связующих для композитов [1]. Известно, что целлюлоза и целлюлозосодержащие материалы не могут быть термически обработаны, так как сильная термическая деградация происходит быстрее ее точки плавления. То есть у целлюлозы очень высокая когезионная энергия, обусловленная внутри- и межмолекулярными водородными связями, и температура плавления целлюлозы выше ее порога деградации. Термопластичность может быть достигнута, только если степень водородного связывания будет понижена за счет химического изменения гидроксильных групп. Введение неполярных заместителей, таких, например, как бензильные группы и другие переводит целлюлозосодержащие материалы в термопластичное состояние [3]. В работе Катракова И.Б. с сотрудниками показана принципиальная возможность бензилирования древесины бензилхлоридом в присутствии гидроксида натрия механохимическим способом [3]. Однако в литературе отсутствуют данные о процессе бензилирования торфа.

Торф – сложный растительный материал, представляющий собой многокомпонентную полимерную систему, содержащую наряду с целлюлозой лигнин, гемицеллюлозы и гуминовые вещества, которые содержат в своем составе разные по реакционной способности гидроксильные группы, способные подвергаться О-алкилированию бензилхлоридом в щелочной среде.

Цель настоящей работы – изучение процесса бензилирования торфа под действием бензилхлорида в присутствии гидроксида натрия механохимическим методом. В качестве исходного сырья использовали низинный торф со степенью разложения 30% месторождения Тарманское Тюменской области. Содержание гидроксильных групп в торфе определяли методом ацетилирования по Верлею [4]. Содержание общих ОН-групп в исходном торфе

составляет 13.6% (0.008 моль/1 г торфа). Бензилирование торфа механохимическим методом проводили следующим образом. Навеску воздушно-сухого образца торфа массой 5.0 г помещают в реактор лабораторной мельницы Vilitek VML-2 ёмкостью 100 $см^3$ и добавляют гидроксид натрия (из расчета 0.5–2 моль/моль ОН-групп) и подвергают периодическому измельчению в течение 10–60 мин через каждые 10 мин при температуре 25 °С (термостатирование реактора). Затем в реактор мельницы добавляют бензилхлорид (из расчета 0.5–2 моль/моль ОН-групп) и подвергают периодическому измельчению в течение 10–60 мин. Далее полученные продукты вынимают из мельницы и подвергают очистке согласно [5]. Все полученные образцы высушивали в вакуум-эксикаторе до постоянной массы и подвергали дальнейшему анализу на содержание бензильных групп модифицированным методом Цейзеля по [6] и гравиметрически определяли их растворимость в ацетоне и хлороформе после встряхивания навесок массой 0.1 г в 100 мл растворителя на шейкере в течение 3 ч, аналогично бензилированной древесине согласно [3]. ИК-спектры исходного торфа и продукта его бензилирования снимали на ИК-Фурье-спектрометре «Nicolet iS10». Условия съемки ИК-спектров: количество сканирований – 16, разрешение – 0,482 $см^{-1}$, усиление – 1, детектор – DTGS KBr, диапазоны сканирования: 4000–400 $см^{-1}$.

В основе процесса бензилирования растительного сырья по ОН-группам лежит типичная реакция Вильямсона (О-алкилирование):

$$R\text{-}OH + C_6H_5CH_2Cl + NaOH = R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 + NaCl + H_2O \quad (1)$$

Исходя из общего содержания ОН-групп в исходном торфе в 13.6% (0.008 моль/1 г торфа) максимально теоретически в его состав можно ввести 42.2% связанных бензильных групп, согласно уравнению (2), по аналогии с бензиловыми эфирами древесины [1, 3]:

$$C_{OH(БГ)} = \frac{17C/91}{1-91C/9100}, \% \quad (2)$$

где $C_{OH(БГ)}$ - количество прореагировавших ОН-групп, %; С – содержание связанных бензильных групп, %; 17 – молярная масса ОН-групп; 91 – молярная масса бензильных групп.

Таким образом, по отношению экспериментально определенного содержания связанных бензильных групп, введенных в состав торфа к теоретически возможному их содержанию можно определить степень превращения его ОН-групп в реакции бензилирования (α, %). Изучено влияние продолжительности механохимической активации торфа бензилхлоридом в присутствии гидроксида натрия при мольном соотношении ОН : NaOH : $C_6H_5CH_2Cl$ равном 1 : 1 : 1 и температуре 25 °С при продолжительности бензилирования в течение 30 минут на содержание связанных бензильных групп и растворимость полученных бензиловых эфиров торфа в ацетоне и хлороформе. Данные представлены в таблице 1. Как показывают результаты проведенных экспериментов (табл. 1), при увеличении продолжительности щелочной механохимической активации торфа от 10 до 60 мин при эквимолярном количестве щелочи и алкилирующего реагента и при продолжительности последующего бензилирования – 30 мин происходит закономерное увеличение содержания связанных бензильных групп и растворимости полученных продуктов в ацетоне и хлороформе.

Изучено влияние количества гидроксида натрия на свойства продуктов бензилирования торфа. Данные приведены в таблице 2. Установлено, что при увеличении количества гидроксида натрия, приходящегося на 1 моль ОН-групп торфа от 0.5 до 1 происходит сначала увеличение, а затем при дальнейшем увеличении количества щелочи до 2 моль происходит закономерное уменьшение содержания связанных бензильных групп и растворимости полученных продуктов в ацетоне и хлороформе, вероятно за счет усиления щелочной механохимической деструкции торфа и увеличения вклада побочной реакции нуклеофильного замещения галогена в бензилхлориде (табл. 2). Степень превращения ОН-групп торфа при изменении мольного соотношения реагентов изменяется от 9 до 15%.

Таблица 1. Влияние продолжительности щелочной механохимической активации (t, мин) на свойства продуктов бензилирования торфа*

Образец	t, мин	Содержание бензильных групп, %	α, %	Растворимость, %	
				В ацетоне	В хлороформе
Исходный торф	–	–	0	5	9
1	10	3.8	9	10	17
2	20	4.7	11	17	25
3	30	5.9	14	28	36
4	40	6.8	16	39	45
5	50	7.7	18	48	53
6	60	8.6	20	56	60

*масса торфа – 5.0 г, мольное соотношение ОН : NaOH : $C_6H_5CH_2Cl$ = 1 : 1 : 1, температура – 25 °С, продолжительность бензилирования – 30 мин.

Таблица 2. Влияние количества гидроксида натрия на свойства продуктов бензилирования торфа*

Образец	Мольное соотношение OH : NaOH : $C_6H_5CH_2Cl$	Содержание бензильных групп, %	α, %	Растворимость, %	
				В ацетоне	В хлороформе
Исходный торф	–	-	0	5	9
3	1 : 1 : 1	5.9	14	28	36
7	1 : 0.5 : 1	5.2	15	32	39
8	1 : 1.5 : 1	5.1	12	31	30
9	1 : 2 : 1	3.8	9	20	29

*масса торфа – 5.0 г, продолжительность щелочной механохимической активации торфа – 30 мин, температура – 25 °С, продолжительность бензилирования - 30 мин.

Изучено влияние количества хлористого бензила на свойства продуктов бензилирования торфа. Данные приведены в таблице 3. Показано, что при увеличении количества хлористого бензила, приходящегося на 1 моль ОН-групп торфа от 0.5 до 2 моль происходит закономерное увеличение содержания связанных бензильных групп и растворимости продуктов в ацетоне и хлороформе (табл. 3). При этом степень превращения ОН-групп торфа изменяется от 8 до 33%.

Продукт с максимальным содержанием бензильных групп в 13.9% и растворимостью в ацетоне на 64% и хлороформе на 73% соответственно получается при мольном соотношении OH : NaOH : $C_6H_5CH_2Cl$ равном 1 : 1 : 2.

Таблица 3. Влияние количества бензилхлорида на свойства продуктов бензилирования торфа*

Образец	Мольное соотношение OH : NaOH : $C_6H_5CH_2Cl$	Содержание бензильных групп, %	α, %	Растворимость, %	
				В ацетоне	В хлороформе
Исходный торф	–	-	0	5	9
3	1 : 1 : 1	5.9	14	28	36
10	1 : 1 : 0.5	3.5	8	19	22
11	1 : 1 : 1.5	9.4	22	42	51
12	1 : 1 : 2	13.9	33	64	73

*масса торфа – 5.0 г, продолжительность щелочной механохимической активации торфа – 30 мин, температура – 25 °С, продолжительность бензилирования – 30 мин.

ИК-спектр бензилированного продукта (табл. 1, образец 6) содержит в отличие от ИК-спектра исходного торфа триплет полос валентных колебаний C_{Ar}-H в области 3030–3090 $см^{-1}$ и интенсивную полосу поглощения в области 2900–2950 $см^{-1}$ соответствующую валентным колебаниям CH_2-групп в бензильных группах, а также ароматические полосы поглощения в области 1450–1600 $см^{-1}$, что подтверждает введение бензильных групп в состав торфа.

Таким образом, условия щелочной механохимической обработки оказывают определяющее влияние на процесс бензилирования торфа под действием хлористого бензила.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства ХМАО-Югры (проект № 18-43-860001_р_а).

Список литературы

1. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И. Химическое модифирование древесины. // Российский химический журнал, 2004. Т. 68, №3. С. 108–115.
2. Ефанов М.В., Ананьина И.В., Коньшин В.В., Сартаков М.П., Чумак В.А. Карбоксиметилирование торфа механохимическим методом. // Химия твердого топлива, 2019. №2. С. 50–54.
3. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Керницкий В.С., Ольхов Ю.А. Изучение превращений древесины осины в реакции бензилирования. // Пластические массы, 1998. №8. С. 35–37.
4. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 287 с.
5. Комарова Н.Г., Чемерис М.М. Определение бензильных групп в бензилированной древесине. // Химия древесины, 1993. №6, С. 60–61.

РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЛАСТЕЙ БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ДЛЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ *MISCANTHUS SACCHARIFLONIS*

И.В. Люханова, Л.А. Алешина

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

Цель данной работы – расчет характеристик ближнего упорядочения из дифракционных картин, полученных для образцов нитратов целлюлозы, синтезированного из *Miscanthus sacchariflonis*. Исследуемые образцы были предоставлены лабораторией биоконверсии Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск). Технология синтеза образцов нитратов целлюлозы из *Miscanthus sacchariflonis* изложена в работах [1–3].

Дифракционные картины от исследуемых образцов нитратов целлюлозы были зарегистрированы на излучениях FeK_α и MoK_α в геометрии на отражение.

Полученные в ходе рентгенографического эксперимента интенсивности рассеяния нормировались (т.е. переводились в электронные единицы) в соответствии с формульной единицей исследуемого образца, определенной химическими методами: $C_6H_7O_2(ONO_2)_{2,29}(OH)_{0,71}$.

На рисунке 1а приведена нормированная кривая распределения интенсивности рассеяния I(s), полученная для нитратов целлюлозы на основе *Miscanthus sacchariflonis* на излучении MoK_α.

Вид дифракционной картины (рис. 1а) свидетельствует о том, что исследуемый образец характеризуется неупорядоченной структурой, поэтому для анализа данных рентгенографического эксперимента было целесообразно использование метода Уоррена-Финбака, который позволяет получить характеристики ближнего упорядочения атомной структуры аморфного образца [4, 5].

На рисунке 1б представлена кривая распределения парных функций D(r) нитратов целлюлозы из *Miscanthus sacchariflonis*, из которой проводился расчет характеристик ближнего порядка. Анализ полученных данных показал, что результаты расчета характеристик ближнего порядка: радиусы координационных сфер r_{ij}, координационные числа N_{ij} и размытия координационных сфер σ_{ij} для нитратов целлюлозы на основе *Miscanthus sacchariflonis* достаточно хорошо согласуются с теоретическими значениями, рассчитанными для ассиметричной единицы молекулы нитратов целлюлозы, построенной по координатам атомов, приведенным в работе [6].

Поскольку расчет значений радиусов и размытий координационных сфер, а также координационных чисел из дифракционных картин аморфных материалов дает одномерную информацию об их структуре, то для определения конкретного расположения атомов в пространстве необходимо построение компьютерных моделей методами молекулярного моделирования.

Построение компьютерной модели области ближнего упорядочения состояло из нескольких этапов. На первом этапе, опираясь на литературные данные [6], был построен фрагмент, содержащий 10 ассиметричных единиц (333 атома). Следующим шагом было построение новой конфигурации, которая представляла собой спираль, состоящую из 5 элементарных звеньев на 2 витка спирали, и закрученную на 72°.

Дальнейший поиск оптимальной конфигурации проводился путем построения ряда конфигураций с углом закручивания от 0 до 360° с шагом 10°, а в диапазоне от 60 до 80° с шагом 1°. Критерием достоверности полученного результата является фактор недостоверности, который характеризует степень несовпадения экспериментальной и теоретической кривых. В ходе проведенного компьютерного эксперимента было установлено, что минимальный фактор недостоверности соответствует углу закручивания 70°. Опираясь на литературные данные [6], был построен кластер, представляющий собой гексагональную (плотнейшую) упаковку с межцепочечным расстоянием равным 14.6 Å.

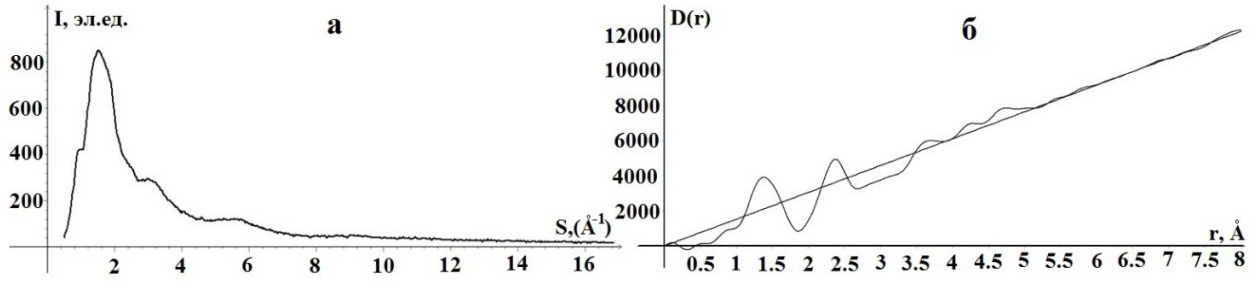


Рис. 1. Нормированная кривая распределения интенсивности рассеяния (а); кривая распределения парных функций D(r) (б) для образца нитратов целлюлозы из *Miscanthus sacchariflonis*

Для данного кластера был проведена геометрическая оптимизация методом Полака-Рибьера и последующий расчет методом молекулярной динамики (МД) в программном комплексе HyperChem 8.0 [7]. Фактор недостоверности для атомной конфигурации составил 20%. Необходимо отметить, что на данном этапе моделирования было установлено, что при межцепочечном расстоянии, равном 14.6 Å целлюлозные цепочки не взаимодействуют друг с другом.

Методом итерационного подбора было установлено, что взаимодействие между целлюлозными цепочками происходит при расстоянии 12.2 Å. С учетом всех полученных ранее данных, был простроен итоговый кластер, для которого были проведены процедуры геометрической оптимизации и молекулярной динамики, а фактор недостоверности в итоге составил 13%.

Для итогового кластера была рассчитана функция радиального распределения атомов W(r) (рис. 2) и произведен расчет характеристик ближнего порядка. Из рисунка 2 видно, что на экспериментальных и рассчитанных для компьютерной модели кривых W(r) наблюдается соответствие в положениях и интенсивностях максимумов.

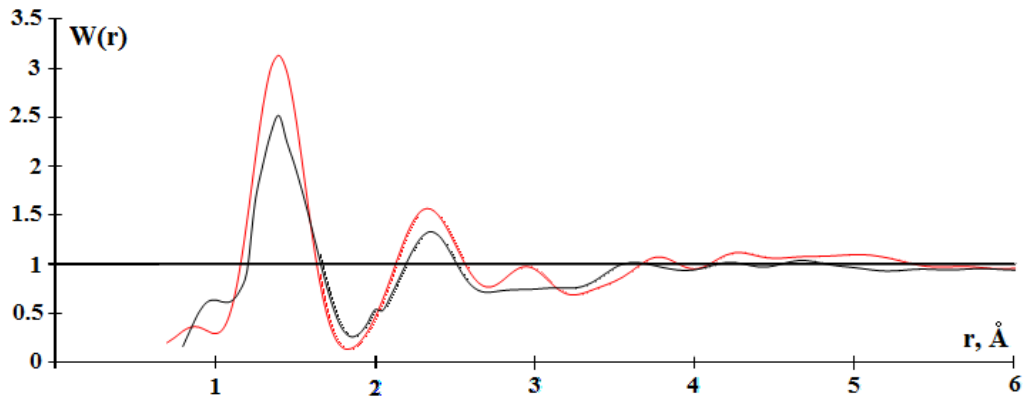


Рис. 2. Функции радиального распределения атомов: ——— экспериментальная, ——— рассчитанная для модели кластера

Анализ полученных значений показал, что радиусы координационных сфер r_{ij}, и координационные числа N_{ij}, рассчитанные для эксперимента и модели кластера хорошо согласуются между собой.

Таким образом, на данном этапе исследования было установлено, что наилучшим образом расположение атомов в области ближнего упорядочения нитратов целлюлозы из *Miscanthus sacchariflonis* описывает модель кластера, состоящая из 2330 атомов. Модель представляет собой семь цепочек, состоящих из 10 ассиметричных единиц, закрученных вокруг собственной оси на угол 70°, при этом все цепочки расположены в виде правильного шестиугольника на расстоянии 12.2 Å друг от друга.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00699.

Список литературы

1. Гисматулина Ю.А. Синтез нитратов целлюлозы из легковозобновляемого недревесного сырья // Ползуновский вестник. 2018. №1. С. 125–130.
2. Gismatulina Yu.A, Budaeva V.V., Sakovich G.V. Nitric acid preparation of cellulose from miscanthus as a nitrocellulose precursor // Russian Chemical Bulletin. 2015. Vol. 64, N12. P. 2949–2953.
3. Gismatulina Yu.A, Budaeva V.V., Sakovich G.V. Cellulose nitrates from intermediate flax straw // Russian Chemical Bulletin. 2016. Vol. 65, N12. Pp. 2920–2924.
4. Finbak C., Borgen O. The structure of liquids // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8, N5. Pp. 829.
5. Warren B. E. X-ray diffraction. New York, 1969. P. 563.
6. Meader D., Atkins E. D. T., Happey F. Cellulose trinitrate: molecular conformation and packing considerations // Polymer. 1978. V. 19. Pp. 1371–1374.
7. Базлов Д.А., Орлов В.Ю., Котов А.Д., Цивов А.В. Компьютерная химия: методические указания Ярославль, 2013. 76 с.

ТЕНЗО-ИМПУЛЬСНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА БЕРЕЗОВУЮ ДРЕВЕСИНУ В БЕЛОМ ЩЕЛОКЕ

А.Ю. Романенко, Д.Н. Ведерников

Санкт-Петербургский Государственный Лесотехнический Университет имени С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: dimitriy-4@yandex.ru

Введение. Для получения целлюлозы из древесины наибольшее распространение получил сульфатный способ, в котором применяется раствор гидроксида и сульфида натрия – белый щелок. К достоинствам относятся: возможность осуществления замкнутого процесса, за счет регенерации химикатов, что положительно сказывается и на экологической, и экономической составляющей. Недостатками процесса являются: загрязнение атмосферы серосодержащими соединениями, выход целлюлозы меньше, чем при сульфитной варке [1, с. 70]. Снижение температуры варки может уменьшить эти недостатки [2].

Так как звук низких энергий может ускорять гетерогенные процессы [3], цель работы – определить условия влияния на делигнификацию березовой древесины низкоэнергетических вибрационных воздействий, которые могут понизить температуру.

Методическая часть. Для исследования использовали щепу березовой древесины (березы пушистой), заготовленной в феврале 2019 г. в Ленинградской области.

Диски березовой древесины измельчали до размеров щепы: длина – 20 мм, ширина – 20 мм, толщина – 2–3 мм.

Для сульфатной варки применяли водный раствор гидроксида натрия и сульфида натрия. Сульфидность раствора – 46.81 г/л (в единицах Na_2O), щелочность – 58.51 г (в единицах Na_2O), гидромодуль 3.75.

Щепу массой около 24 г загружали в автоклав, объем которого составлял 150 мл, и заливали раствором белого щелока, объемом 90 мл. Автоклав закрывали и помещали в термостат. Варка осуществлялась 180 мин при температуре 165 °С После варки автоклав охлаждали. В варочном растворе определяли оптическую плотность при длинах волн, соответствующих поглощению лигнина. Для этого отбирали 1 мл щелока и разбавляли дистиллированной водой в мерной колбе на 1 л. Оптическую плотность полученного раствора определяли на спектрофотометре СФ-26 при длинах волн: 270 и 350 нм.

Древесный остаток промывали водой для удаления щёлочи и высушивали до постоянной массы. Определяли выход. Лучшие опыты повторяли. Различия в результатах составляли не более 0.05% по сухому остатку и 0.01 по оптической плотности.

Слабую вибрацию в автоклаве создавали за счет подключения генератора электромагнитных колебаний, который короткозамкнуто подключался к антенне, жестко закрепленной на крышке автоклава. Сначала пробовались разные частоты при амплитуде 3 В, после полученных результатов производилась проверка частоты в 170 кГц. В работе использовались два генератора: один с разрешением 0.1 кГц (А) и второй – с разрешением 0.001 кГц (Б). На генераторах выставлялись частоты и амплитуды в интервалах 169.9–171.0 кГц и 2.70–3.1 В. Сигнал генерировался в виде меандра, большая эффективность такой формы сигнала подтверждена в [3]. Вибрация создается за счет явления ЭМАП – электромагнитного акустического преобразования.

Обсуждение результатов. Результаты экстракции березового луба раствором щелочи [3] позволили сузить район поиска частот и амплитуд оптимального воздействия, приводящего к максимальному растворению лигнина. Поиск лучших частот происходил в районе 170 кГц (табл. 1).

Наименьшее количество древесного остатка и наибольшее количество лигнина в растворе наблюдаются при частоте воздействия в районе 170 кГц, если установлена амплитуда 3В.

Лучшая амплитуда определялась с использованием генератора Б (табл. 2)

Таблица 1. Влияние тензо-импульсного воздействия при амплитуде 3.0 В.

№	Частота (кГц), генератор	Древесный остаток, % от исходной а.с.древесины	Оптическая плотность черного щелока при длине волны 270 нм
1	-	63.65	0.31
3	120.0 А	63.42	0.33
4	160.0 А	62.23	0.36
5	165.0 А	61.82	0.37
6	168.0 А	61.21	0.38
7	169.900 Б	60.29	0.38
8	170.0 А	60.35	0.47
9	170.010 Б	60.28	0.38
10	170.100 Б	60.17	0.34
11	171.0 А	62.33	0.34
12	173.0 А	62.72	0.33
13	175.0 А	63.02	0.32
14	180.0 А	63.62	0.30

Таблица 2. Влияние амплитуды тензо-импульсного воздействия при частоте 170.000 кГц

№	Амплитуда (В)	Древесный остаток, % от исходной а.с.древесины	Оптическая плотность черного щелока при длине волны 270 нм
1	–	63.65	0.31
2	2.73	64.52	0.33
3	2.75	59.95	0.40
4	2.78	64.72	0.30
5	2.80	60.31	0.44
6	2.81	59.92	0.40
7	2.825	60.45	0.38
8	2.84	60.92	0.35
9	2.85	61.18	0.44
10	2.90	61.28	0.39
11	2.95	63.25	0.32
12	3.10	62.34	0.35

Лучший результат соответствует опыту №9, где была определена максимальная оптическая плотность по сравнению с опытом без воздействия (№1), так же, как и в опыте №5, но в этом случае процентное содержание твердого остатка было меньше, что может говорить о влиянии на растворение других веществ древесины.

Заключение. Существуют оптимальный диапозон частот 169.9–170.01 кГц и амплитуд 2.8–2.85 В при которых при тензо-импульсном воздействии происходит максимальное растворение лигнина при нагревании березовой древесине в белом щелоке.

Список литературы

1. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Т. 2. М., 1990. 600 с.
2. Ермолинский В. Г., Ковалева О.П. Технология целлюлозно-бумажного производства. Производство целлюлозы. СПб., 2016. 64 с.
3. Bobkova E.O., Kostyukevich N.G., Vedernikov D. N. Resonant acoustic effect on extraction of birch inner bark with alkali solution // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. 2019, N3. Pp. 285–290.

ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА ПОСЛЕ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

И.Н. Павлов

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, 659322 (Россия), e-mail: pawlow-in@mail.ru

Многочисленные исследования направлены на развитие производств ценных продуктов на основе целлюлозы, выделяемой из лигноцеллюлозной биомассы, например, отходов сельского хозяйства [1]. Применение получил ферментативный гидролиз, в ходе которого из выделенной целлюлозы выделяют доброкачественные гидролизаты, используемые для дальнейшего сбраживания с целью получения биоэтанола [2], а также в качестве питательных сред для культивирования бактериальной целлюлозы [3, 4]. Процесс гидролиза целлюлозы до редуцирующих сахаров сопряжен с такими трудностями, как низкий выход и высокие затраты в силу природной устойчивости нативной лигноцеллюлозной структуры. Для преодоления этой устойчивости используются различные физические и химические методы предварительной обработки, способные разрушать или разрыхлять лигноцеллюлозную структуру биомассы [5, 6] Одной из ведущих технологий предварительной обработки является технология гидротермической обработки, при которой снижение устойчивости лигноцеллюлозной структуры происходит при обработке водой при повышенной температуре и давлении. В условиях обработки вода действует как растворитель и катализатор, обеспечивающий высвобождение органических кислот из биомассы, которые разрушают структуру [7]. В зависимости от условий обработки происходящие изменения в структуре биомассы включают деполимеризацию гемицеллюлоз, частичное удаление лигнина, ограниченные структурные изменения целлюлозы.

В данной работе приведены результаты исследований обработки плодовых оболочек овса (ПОО) в условиях гидротермической обработки. ПОО однородны по составу и имеют размер частиц до 10 мм, поэтому использовались для исследования без предварительного измельчения. Предварительная обработка проводилась на универсальной термобарической установке периодического действия [8], состоящей из реакционной камеры с рабо-

чим объемом 2,3 л, оснащенной внешним электрическим нагревательным элементом. Биомасса ПОО подвергалась гидротермической обработке в температурном диапазоне 160-200 °С с варьированием времени пребывания от 5 до 25 мин, жидкостной модуль 10:1. Для поддержания воды в жидком состоянии в реакторе создавалось избыточное давление 30 бар в атмосфере CO_2. В ходе проведения эксперимента задавалось качание реактора с амплитудой 150^0 для перемешивания реакционной массы. По завершении обработки реакционная масса охлаждалась и разделялась на твердую и жидкую фракции. Твердая фракция промывалась водой при температуре 60-70 °С и сушилась на воздухе. Эффект проведенной обработки на гидролиз биомассы ПОО был исследован путем анализа состава твердой фракции (табл. 1). Химический состав нативной биомассы ПОО: 49,3% целлюлозы, 31,8% гемицеллюлоз и 16,3% лигнина.

Гидролиз гемицеллюлоз является одним из основных факторов в процессе гидротермической обработки – полученные продукты деполимеризации перешли в жидкую фазу, о чем свидетельствует накопление редуцирующих веществ (РВ). Концентрация гемицеллюлоз в полученной твердой фракции после обработки в начальных условиях при 160 °С и 5 мин составляла 13,2%; в то время как практически полный гидролиз гемицеллюлоз наблюдался при температуре 200 °С с продолжительностью обработки 60 мин. Лигнин полностью сохранился в твердой фазе при начальной температуре обработки 160 °С, а затем наблюдалось увеличение, и при 200 °С составило от 32,3 до 45,5%, главным образом, из-за реакции реполимеризации. Целлюлоза в меньшей степени подвержена воздействию при гидротермической обработке. В условиях обработки в диапазоне температур 160–180 °С ее концентрация в твердой фазе увеличилась до 77,5% относительно удаления гемицеллюлоз. Дальнейшее повышение температуры и времени обработки привело к снижению содержания целлюлозы в твердой фазе до минимального значения 53,8%, что свидетельствует о гидролизе целлюлозы.

Оценку эффективности обработки проводили по изменению концентрации глюкозы и накоплению редуцирующих веществ (РВ) в гидролизате после ферментативного гидролиза твердой фракции в ацетатном буфере с использованием ферментного комплекса, состоящего из препаратов «Целлолюкс-А» и «Брюзайм BGX» [9]. Для проведения ферментативного гидролиза выбраны образцы твердых фаз, полученных в случаях обработки при температурах 160–200 °С и продолжительности 60 мин. В таблице 2 показаны концентрации глюкозы в гидролизате и выход РВ от массы субстрата необработанной и предварительно обработанной биомассы ПОО. После гидролиза необработанной биомассы получена низкая концентрация глюкозы (3,15 г/л высвобожденной глюкозы через 72 ч) с выходом РВ 8,51% от массы субстрата. В случае обработки в течение 60 мин при 160 °С происходит частичный гидролиз гемицеллюлоз с сокращением их содержания вдвое относительно нативной биомассы, что обеспечивает повышение выхода РВ в гидролизате до 51,75% с накоплением глюкозы до 19,14 г/л в течение 72 ч.

Известно, что удаление гемицеллюлоз из структуры лигноцеллюлозы приводит к увеличению доступной площади поверхности целлюлозы для действия ферментов. Полученные результаты показывают, что при снижении содержания гемицеллюлоз до 0,7 % при температуре обработки 200 °С не происходит повышение ферментативной усвояемости, Этот результат можно объяснить ростом концентрации лигнина до максимального значения 45,5% при 200 °С (табл. 1), который блокирует доступ ферментов. В результате реакционная способность целлюлозы снижается. Поскольку действие ферментов подавляется по мере накопления псевдолигнина, проведен процесс ферментативного гидролиза с дополнительной подачей комплекса ферментов в ходе гидролиза через 24 и 48 ч. Отмечен рост накопления глюкозы после каждой подачи ферментов. В результате образцы твердых остатков показали высокую ферментативную усвояемость с повышением выхода РВ в диапазоне от 60,10 до 72,38%.

Таким образом, проведенная гидротермическая обработка ПОО обеспечивает благоприятную реакционную среду, о чем свидетельствует снижение значения pH. В результате достигается практически полный гидролиз гемицеллюлоз, что улучшает доступность целлюлозы для действия ферментов, выход РВ по отношению к гидролизу нативной биомассы ПОО увеличивается в 6 раз. При повышении температуры и времени обработки происходит увеличение содержания лигнина в твердой фракции, что ограничивает доступ ферментов и снижает выход РВ. Проведение ферментативного гидролиза с дополнительной подачей комплекса ферментов позволяет повысить выход РВ до 8,5 раз.

Таблица 1. Выход, характеристики фракции после предварительной обработки

Температура, °С	160			180			200		
Время, мин	5	25	60	5	25	60	5	25	60
Выход, %	69,3	66,0	64,8	53,1	49,8	48,9	47,5	44,1	42,7
Уровень pH	4,81	4,60	4,42	3,98	3,94	3,30	3,24	3,04	3,02
Твердая фаза, %									
Целлюлоза	47,3	53,4	60,6	76,6	77,5	72,3	77,6	68,0	53,8
Лигнин	16,9	19,0	21,2	23,9	26,0	35,6	32,3	38,4	45,5
Гемицеллюлозы	30,0	26,8	18,1	7,1	5,7	2,1	1,7	1,0	0,7
Жидкая фаза, г/л									
РВ	2,1	4,8	8,3	15,7	21,6	23,9	17,6	10,3	10,0

Таблица 2. Характеристика гидролизата

Условия обработки	Концентрация глюкозы, г/л	Выход РВ от массы субстрата, %
Необработанная биомасса	3,15	8,51
Без дополнительной подачи ферментов		
160 °С, 60 мин	19,14	51,75
180 °С,60 мин	16,69	45,11
200 °С, 60 мин	12,71	34,34
С дополнительной подачей ферментов		
160 °С, 60 мин	22,23	60,10
180 °С,60 мин	24,55	66,35
200 °С, 60 мин	26,78	72,38

Исследования проводились при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск).

Исследование выполнено по проекту в рамках Государственной программы с регистрационным номером темы АААА-А17-117011910006-5.

Список литературы

1. Paola Ibarra-Gonzalez, Ben-Guang Rong. A review of the current state of biofuels production from lignocellulosic biomass using thermochemical conversion routes // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2019. Vol. 27, issue 7. Pp. 1523–1535. DOI: 10.1016/j.cjche.2018.09.018.
2. Mahmood H., Moniruzzaman M., Iqbal T., Khan M.J. Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and value-added products // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2019. Vol. 20. Pp. 18–24. DOI: 10.1016/j.cogsc.2019.08.001.
3. Kashcheyeva E.I., Gismatulina Y.A., Budaeva V.V. Pretreatments of Non-Woody Cellulosic Feedstocks for Bacterial Cellulose Synthesis // Polymers. 2019. Vol. 11. Pp. 1645. DOI:10.3390/polym11101645.
4. Kashcheyeva E.I., Mironova G.F., Budaeva V.V., Khan H. Bioconversion of oat hull and miscanthus cellulose to glucose solutions // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9, №4 (31). С. 654–664. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-4-654-664.
5. Wei-Chien Tu, Jason P. Hallett. Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2019. Vol. 20. Pp. 11–17. DOI: 10.1016/j.cogsc.2019.07.004.
6. Bychkov A., Podgorbunskikh E., Lomovsky O., Bychkova E. Current achievements in the mechanically pretreated conversion of plant biomass // Biotechnology and Bioengineering 2019. V. 116, N5. Pp. 1231–1244. DOI: 10.1002/bit.26925.
7. Fiaz Ahmad, Edson Luiz Silva, Maria Bernadete Amâncio Varesche. Hydrothermal processing of biomass for anaerobic digestion – A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. Vol. 98. Pp. 108–124. DOI: 10.1016/j.rser.2018.09.008.
8. Pavlov I.N., Denisova M.N., Makarova E.I., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Versatile thermobaric setup and production of hydrotropic cellulose therein // Cellulose Chemistry and Technology. 2015. Vol. 49(9-10). Pp. 847–852.
9. Kashcheeva E.I., Budaeva V.V. Reactivity determination of cellulosic substrates towards enzymatic hydrolysis // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory]. 2018. Vol. 84, no. 10. Pp. 5–11. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-5-11.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖИРНЫХ И СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ИЗ СЫРОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА

А.О. Коршунов[1], Е.С. Колчкова[1,2], М.А. Лазарев[1,2], А.Б. Радбиль[1,2]

[1]НИИ химии Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского», пр. Гагарина, 23, к.5, Нижний Новгород, 603950 (Россия), e-mail: korshalexey@gmail.com

[2]Управляющая компания БХХ «Оргхим», АО, Нижний Новгород, Россия

В настоящее время в химии растительного сырья актуальна задача по разработке технологий, позволяющих эффективно перерабатывать сырье с получением ценных компонентов, а также решить проблему с минимизацией отходов и рациональным использованием побочных продуктов.

В процессе перегонки и ректификации сырого таллового масла (СТМ) получают такие продукты как легкое талловое масло, дистиллированное талловое масло, талловые жирные кислоты, талловую канифоль (смоляные кислоты) и талловый пек [1]. Жирные и смоляные кислоты и их модифицированные производные являются ценными компонентами и находят широкое применение в целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, металлургической, шинной, пищевой и других отраслях промышленности [2].

К сожалению, высокие температуры негативно воздействуют на жирные и смоляные кислоты, поскольку происходит интенсивная этерификация кислот с гидроксилсодержащими соединениями с образованием нелетучих устойчивых соединений [3]. В результате чего значительная часть кислот остается в кубовом остатке после ректификации – талловом пеке, выход которого может достигать 20–40% от СТМ [4]. В то же время суммарное содержание свободных и связанных жирных и смоляных кислот в талловом пеке может достигать до 63,6% в зависимости от условий ректификации СТМ [5]. Таким образом, потери кислот с пеком могут достигать 25%.

В связи с этим особую актуальность приобретает вопрос о возможности выделения жирных и смоляных кислот из таллового пека с целью эффективного извлечения ценных продуктов из СТМ.

Ранее нами был разработан способ выделения экстрактивных веществ из таллового пека, включающий экстракцию парафиновой фракцией предварительно омыленного таллового пека натриевой щелочь в многоатомном спирте [6]. В результате чего рафинатная составляющая представлена в виде натриевых солей жирных и смоляных кислот, нейтральных веществ и этиленгликоля.

Предварительные исследования по выделению кислот оказались ограниченными в применении дистилляционных процессов в виду повышенного пенообразования и образования гликолевых эфиров в конечном продукте.

В связи с этим целью данной работы была разработка оптимальной схемы выделения смеси жирных и смоляных кислот, позволяющей упростить процесс и получить продукт с определенно заданными качественными показателями, отвечающими требованиям сырого таллового масла.

Нами разработана оптимальная схема получения смеси кислот при варьировании условий восстановления кислот, экстрагента и его соотношения с сырьем, температуры и времени экстракции.

Полученные данные легли в основу разработки технологии комплексной переработки таллового пека в ценные продукты. Разработанная технология приводит к сокращению продолжительности процесса, улучшает качество побочных продуктов и снижает их себестоимость. Ведется проектирование производства.

Список литературы

1. Богомолов Б.Д., Сапотинцкий С.А., Соколов О.М. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: учебник для вузов. М., 1989. 360 с.
2. Акимова Г.С., Курзин А.В., Павлова О.С., Евдокимов А.Н. Химия и технология компонентов сульфатного мыла: учебное пособие. СПб, 2008. 104 с.
3. Некрасова, В.Б. Получение и использование биологически активных и сопутствующих продуктов из сульфатного мыла : дис. ... докт. техн. наук. СПб, 2006. 355 с.
4. Владимирова Т.М., Третьяков С.И., Жабин В.И., Коптелов А.Е. Получение и переработка талловых продуктов: монография. Архангельск, 2008. 155 с.
5. Исмагилов Р.М., Радбиль А.Б., Радбиль Б.А. Пути квалифицированного использования таллового пека // Химия растительного сырья. 2004. №2. С. 73–76.
6. Патент 2655444 (РФ). Способ выделения фитостеринов из таллового пека / И.Н. Чернов, А.О. Коршунов, Т.И. Долинский, М.А. Лазарев, Е.А. Маврина, И.С. Ильичев, А.Б. Радбиль / 2017.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ПАРАМЕТРА РАБОЧЕГО КОЛЕСА ТУРБИНЫ БЕЗНОЖЕВОЙ УСТАНОВКИ

Р.А. Марченко, В.И. Шуркина, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: r.a.marchenko@mail.ru

Безножевая обработка волокнистых растительных полуфабрикатов, в отличие от ножевого размола, имеет серьезные значительные отличия, как по способу воздействия на волокно, так и по ряду технологических и экономических показателей.

Основными положительными особенностями безножевого размола являются высокие качественные показатели обработанной волокнистой массы, что существенно при получении высококачественных готовых изделий в бумажном производстве.

Вместе с тем, безножевой размол, по сравнению с традиционным широко распространенным ножевым размолом, имеет определенные недостатки, наиболее существенными из которых можно отметить низкую производительность оборудования, причиной чего отмечаются более высокие показатели по удельному расходу энергии на привод оборудования. Следовательно, задачей исследования безножевого размола явилось, при сохранении его положительных особенностей (качество помола), добиться значительного снижения энергозатрат, до показателей, сравнимых с ножевым размолом.

Исходя из теоретических исследований и анализа силовых воздействий на волокно, выяснилось, что при наличии преграды основными силовыми факторами процесса размола являются: удар струи волокнистой суспензии о неподвижную преграду и механизм разрушения волокна, связанный с кавитационным эффектом при контакте струи суспензии с преградой [1].

С использованием подвижной преграды появляется ряд факторов, влияющих на интенсивность размола, в частности геометрические параметры подвижной преграды, определяющие частоту контакта струи суспензии с ее элементами, скорость истечения струи, окружная скорость вращения подвижной преграды.

Вращение турбины осуществлялось за счет контакта с лопастями струи суспензии, истекающей под давлением из насадки.

В целом, влияние вышеуказанных параметров можно объединить в так называемый комплексный параметр работы безножевой установки, который, на наш взгляд, и должен объяснять механизм процесса размола при этом способе обработки волокна.

Понимая, что на процесс размола оказывает влияние скорость истечения струи, геометрические параметры турбины, количество лопастей турбины и скорость вращения турбины, необходимо найти между ними зависимость, которая может выражаться в определении комплексного параметра рабочего колеса турбины [2].

При работе турбины рабочее колесо вместе с лопастями вращается вокруг оси турбины с угловой скоростью ω. Выходящая из сопла и набегающая на лопасть струя волокнистой суспензии движется прямолинейно-поступательно, со скоростью – $V_{стр}$.

Рассмотрим движение лопасти относительно струи волокнистой суспензии. Для этого условно считаем струю неподвижной, а ось рабочего колеса перемещаем параллельно оси струи со скоростью – $V_{стр}$.

Вращение рабочего колеса с угловой скоростью ω и прямолинейно-поступательное перемещение его оси со скоростью – $V_{стр}$ соответствуют качению без скольжения образующего круга, соосного с рабочим колесом, радиусом

$$a = \frac{V_{\text{стр}}}{\omega}, \tag{1}$$

по горизонтальной плоскости, со скоростью оси – $V_{стр}$. При этом любая точка внутри этого круга описывает укороченную циклоиду (или трохоиду).

Выберем систему декартовых координат, связанную со струей волокнистой суспензии (рис. 1).

Ось абсцисс x направляем параллельно оси струи суспензии по скорости c, ось ординат y – вертикально вниз. Начало координат в исходный момент на оси рабочего колеса.

Рассмотрим перемещение точки k, в исходном положении находящейся на оси ординат на расстоянии r_k (рис. 1, 2) от оси круга (положение k).

В соответствии с рисунком 2, отрезки траекторий двух сходственных течек соседних лопастей, при входе в зону действия струи, смещены на величину:

$$\Delta x_n = 2 \cdot \pi \cdot a / z = P. \tag{2}$$

Величину P назовем приведенным шагом рабочего колеса, а величину $2 \cdot \pi / z$ угловым шагом $\Delta t_ш$, то есть

$$\Delta t_ш = 2 \cdot \pi / z. \tag{3}$$

Тогда приведенный шаг рабочего колеса турбины равен

$$P = \Delta t_ш \cdot a. \tag{4}$$

Обозначим P комплексным параметром, который в комплексе характеризует процесс истечения струи суспензии из сопла и контакта её с подвижной преградой.

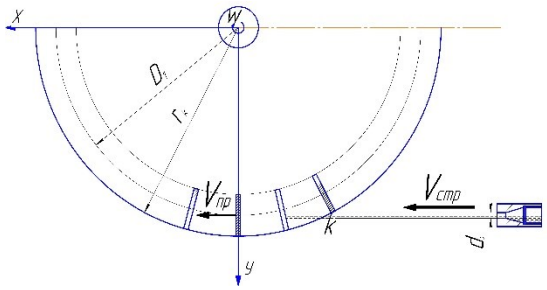


Рис. 1. Схема расположения насадки и рабочего колеса турбины

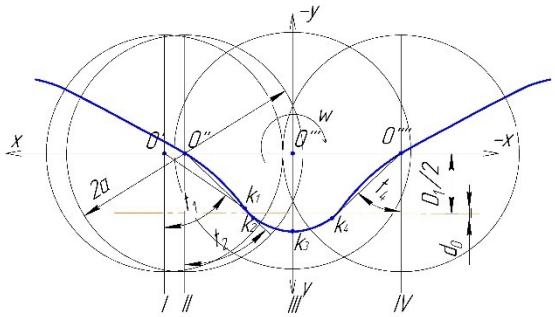


Рис. 2. Различные положения входной кромки лопасти относительно струи волокнистой суспензии

С учетом выражений (1) и (4), окончательно комплексный параметр эффективности процесса размола можно записать

$$P = \frac{2 \cdot \pi \cdot V_{стр} \cdot r}{z \cdot V_{пр}}, \tag{5}$$

где $V_{пр}$ – скорость вращения подвижной преграды, м/с; r – радиус подвижной преграды, м.

Таким образом, комплексный параметр эффективности процесса размола зависит от скорости истечения струи суспензии, геометрических параметров приемного устройства и скорости его вращения.

Механизм воздействия на волокно в установке зависит от многих факторов, в числе которых немаловажную роль играет частота контактов струи с преградой.

Глубокая же степень разработки, в конечном счете, зависит от энергии удара струи волокнистой суспензии и числа ее соударений о преграду.

Повышение скорости струи волокнистой суспензии обычными способами связано со значительными энергозатратами и конструктивными усложнениями. К тому же, исходя из теоретических расчетов, видно, что изменение скорости истечения струи волокнистой суспензии оказывает менее значительное влияние на комплексный параметр, чем изменение геометрических параметров приемного устройства, в частности изменение количества лопастей. Поэтому более предпочтительным представляется возможность регулировать значение комплексного параметра эффективности размола волокнистых полуфабрикатов в безножевой размольной установке с учетом конструктивных особенностей приемного устройства (диаметр турбины, количество лопастей на турбине) и скорости вращения подвижной преграды [3].

Комплексный параметр эффективности процесса размола влияет на величину импульса струи волокнистой суспензии при ее контакте с элементами подвижной преграды, а также на количество этих контактов.

При ударе струи суспензии о преграду воздействие на волокно может превышать предел его прочности, что приведет к локальным нарушениям его структуры.

В результате проведенных исследований процесса размола волокнистого материала безножевым способом, был теоретически обоснован механизм процесса размола волокнистых полуфабрикатов при производстве готовой продукции в целлюлозно-бумажном производстве, основанный на комплексном параметре эффективности процесса размола. Это позволит найти оптимальные параметры работы установки, с точки зрения повышения её производительности, улучшения качества помола и снижения электрозатрат [1, 3].

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья»

Список литературы

1. Марченко Р.А. Интенсификация безножевого размола волокнистых полуфабрикатов в целлюлозно-бумажном производстве: дис. … к-та техн. наук. Красноярск, 2016. 161 с.
2. Марченко Р.А., Шуркина В.И., Алашкевич Ю.Д. Интенсификация безножевого размола волокнистых полуфабрикатов // Хвойные бореальной зоны. 2014. Т. 32, №1-2. С. 74–77.
3. Алашкевич Ю.Д., Марченко Р.А. Особенности конструктивных элементов рабочих органов при безножевой обработке волокнистых растительных полуфабрикатов // Новейшие достижения в области инновационного развития целлюлозно-бумажной промышленности: технология, оборудование, химия: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 2017. С. 16–22.

РАЗРАБОТКА УРАВНЕНИЙ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА БЕЗНОЖЕВОГО РАЗМОЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОДВИЖНОЙ ПРЕГРАДЫ

Р.А. Марченко, В.И. Шуркина, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: r.a.marchenko@mail.ru

Для получения уравнений математического описания процесса, нами был применен метод планирования эксперимента из пакета программ STATGRAPHICS® Centurion.

Наиболее предпочтительным для определения влияния основных конструктивных и технологических параметров процесса размола в экспериментальной установке, а также бумагообразующих характеристик волокнистого материала и физико-механических характеристик готовых отливок, и для достоверного математического описания объекта является многофакторный эксперимент, так как он позволяет при переходе к каждому последующему опыту варьировать все, или почти все, факторы одновременно.

В данной работе для построения математической модели процесса, проверки её адекватности и для оценки влияния на процесс каждого учитываемого технологического фактора было изучено влияние скорости истечения волокнистой суспензии, скорости вращения подвижной преграды, количество лопастей на подвижной преграде и концентрации волокнистой суспензии на бумагообразующие и физико-механические показатели готовой продукции при различной степени помола [1].

Для построения математической модели процесса размола использован регрессионный анализ – метод, который позволяет устанавливать значения факторов и диапазоны их варьирования по своему усмотрению, не нарушая хода технологического процесса, согласно техническим характеристикам применяемого оборудования и требованиям стандартов к готовой продукции. Зависимость выходного параметра *y* от независимой переменной *x* аппроксимированы уравнениями регрессии [2].

На основании литературных источников и теоретических расчетов, были выявлены основные технологические и конструктивные параметры эксперементальной установки, оказывающие наибольшее влияние на процесс размола, качественные показатели целлюлозного волокна, а также физико-механические характеристики готовых отливок. Входные и выходные параметры представлены в таблице 1.

Согласно реализуемому нами плану эксперимента, определились уровни и шаги варьирования входных параметров, которые представлены в таблице 2.

Изменение независимых переменных в нормализованных значениях осуществляется для унификации планов. Перевод натуральных значений факторов в нормализованные производится по формуле:

$$x_i = \frac{x_i - x_i^0}{\lambda}, \quad (1)$$

где X_i – i-тая переменная в натуральном масштабе; X_i^0 – центр эксперимента для i-того фактора, его основной уровень (0); λ – интервал варьирования i-той переменной.

Значимость коэффициентов регрессии была проведена по методике с помощью t-критерия Стьюдента, адекватность полученных математических моделей была определена с помощью критерия Фишера [3–5].

Уравнения регрессии были рассчитаны, из них были определены значимые коэффициенты, после чего были исключены статистически незначимые коэффициенты, а оставшиеся коэффициенты были пересчитаны с учетом исключенных коэффициентов. Ниже приведены разработанные математические модели с нормализированными обозначениями факторов.

Таблица 1. Параметры многофакторного эксперимента

Параметр	Обозначение	
	натуральное	Нормализованное
1	2	3
Входные параметры (управляемые факторы)		
Количество лопастей, шт.	z	x_1
Скорость истечения струи суспензии, м/с	$V_{стр}$	x_2
Скорость вращения преграды, м/с	$V_{пр}$	x_3
Концентрация массы, %	c	x_4
Степень помола, °ШР	$°ШР$	x_5
Выходные параметры (контролируемые факторы)		
Продолжительность размола, мин	T	y_1

Окончание таблицы 1

1	*2*	*3*
Изменение бумагообразующих показателей при размоле волокнистой массы		
Среднеарифметическая длина волокна, мм	L_a	y_2
Водоудерживающая способность (по Джайме), %	W	y_3
Внешняя удельная поверхность, м^2/кг	S	y_4
Изменение физико-механических свойств готовых отливок при размоле волокнистой массы		
Сопротивление излому (число двойных перегибов), ч. дв. пер.	U	y_5
Разрывная длина, м	L	y_6
Межволоконные силы связи, Н/мм^2	σ	y_7
Сопротивление продавливанию, кПа	P_a	y_8
Сопротивление раздиранию, Н	E	y_9
Удельный расход электроэнергии, $\frac{кВт \cdot ч}{т}$	E'	y_{10}
Степень помола, °ШР	$°ШР$	y_{11}

Таблица 2. Уровни и интервалы варьирования исследуемых факторов

Фактор	Обозначение		Интервал варьирования фактора	Уровень варьирования фактора		
	натуральное	нормализованное		–1	0	+1
Количество лопастей, шт.	z	x_1	12	12	24	36
Скорость истечения струи суспензии, м/с	$V_{стр}$	x_2	40	200	240	280
Скорость вращения преграды, м/с	$V_{пр}$	x_3	1,84	1,83	3,67	5,50
Концентрация массы, %	c	x_4	0,5	1	1,5	2
Степень помола, °ШР	$°ШР$	x_5	20	30	50	70

Уравнения регрессии принимают вид:

1. Продолжительность размола

$$y_1 = 31{,}0628 - 1{,}5281 \cdot x_1 - 0{,}03 \cdot x_2 + 0{,}4668 \cdot x_3 - 1{,}1275 \cdot x_4 - 0{,}0998 \cdot x_5 + 0{,}0470 \cdot x_1^2 - 0{,}0005 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0{,}0083 \cdot x_1 \cdot x_5 - 0{,}0282687 \cdot x_3 \cdot x_5 + 0{,}1081 \cdot x_4 \cdot x_5 + 0{,}0052 \cdot x_5^2 \quad (2)$$

2. Среднеарифметическая длина волокна:

$$y_2 = 1{,}5201 + 0{,}0826 \cdot x_1 - 0{,}0014 \cdot x_2 - 0{,}0343 \cdot x_3 + 0{,}2022 \cdot x_4 + 0{,}0089 \cdot x_5 - 0{,}0017 \cdot x_1^2 + 0{,}0006 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0{,}0022 \cdot x_1 \cdot x_4 - 0{,}0002 \cdot x_1 \cdot x_5 - 0{,}00001 \cdot x_2 \cdot x_5 - 0{,}0153 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0{,}0009 \cdot x_3 \cdot x_5 + 0{,}0039 \cdot x_4 \cdot x_5 - 0{,}0001 \cdot x_5^2 \quad (3)$$

3. Водоудерживающая способность:

$$y_3 = 194{,}992 + 9{,}0436 \cdot x_1 - 0{,}0391 \cdot x_2 - 7{,}1419 \cdot x_3 + 1{,}9467 \cdot x_4 - 0{,}9081 \cdot x_5 - 0{,}1845 \cdot x_1^2 - 0{,}063 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0{,}0224 \cdot x_1 \cdot x_5 + 0{,}0148 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0{,}0057 \cdot x_2 \cdot x_5 + 0{,}9475 \cdot x_3^2 - 1{,}0696 \cdot x_3 \cdot x_4 + 0{,}313 \cdot x_3 \cdot x_5 - 0{,}3481 \cdot x_4 \cdot x_5 + 0{,}0081 \cdot x_5^2 \quad (4)$$

4. Внешняя удельная поверхность:

$$y_4 = 127448 + 4133{,}41 \cdot x_1 - 201{,}57 \cdot x_2 - 2979{,}31 \cdot x_3 - 10168{,}8 \cdot x_4 - 1590{,}85 \cdot x_5 - 90{,}11 \cdot x_1^2 - 27{,}87 \cdot x_1 \cdot x_3 + 1{,}16E{-}10 \cdot x_1 \cdot x_4 - 5{,}17 \cdot x_1 \cdot x_5 + 0{,}63 \cdot x_2^2 + 8{,}03 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0{,}61 \cdot x_2 \cdot x_5 + 378{,}99 \cdot x_3^2 - 616{,}5 \cdot x_3 \cdot x_4 + 122{,}23 \cdot x_3 \cdot x_5 + 2680{,}47 \cdot x_4^2 - 156{,}12 \cdot x_4 \cdot x_5 + 18{,}59 \cdot x_5^2 \quad (5)$$

5. Сопротивление излому (число двойных перегибов):

$$y_5 = 665{,}93 + 32{,}04 \cdot x_1 - 0{,}44 \cdot x_2 - 36{,}83 \cdot x_3 + 26{,}33 \cdot x_4 - 19{,}59 \cdot x_5 - 0{,}65 \cdot x_1^2 - 0{,}1 \cdot x_1 \cdot x_5 + 0{,}03 \cdot x_2 \cdot x_5 + 1{,}19 \cdot x_3 \cdot x_5 - 2{,}74 \cdot x_4 \cdot x_5 + 0{,}25 \cdot x_5^2 \quad (6)$$

6. Разрывная длина:

$$y_6 = 7016{,}38 + 253 \cdot x_1 + 1{,}73 \cdot x_2 - 339{,}31 \cdot x_3 - 187{,}34 \cdot x_4 - 152{,}89 \cdot x_5 - 5{,}17 \cdot x_1^2 - 0{,}72 \cdot x_1 \cdot x_5 + 0{,}19 \cdot x_2 \cdot x_5 + 11{,}65 \cdot x_3 \cdot x_5 - 12{,}15 \cdot x_4 \cdot x_5 + 1{,}95 \cdot x_5^2 \quad (7)$$

7. Межволоконные силы связи:

$$y_7 = 0{,}0476 + 0{,}0036 \cdot x_1 + 0{,}0002 \cdot x_2 - 0{,}0042 \cdot x_3 - 0{,}0109 \cdot x_4 - 0{,}0003 \cdot x_5 - 0{,}0001 \cdot x_1^2 + 0{,}0001 \cdot x_3 \cdot x_5 + 0{,}00001 \cdot x_5^2 \quad (8)$$

8. Сопротивление продавливанию:

$$y_8 = 30{,}39 + 11{,}54 \cdot x_1 + 0{,}52 \cdot x_2 - 11{,}15 \cdot x_3 - 40{,}97 \cdot x_4 + 7{,}66 \cdot x_5 - 0{,}24 \cdot x_1^2 - 0{,}03 \cdot x_1 \cdot x_5 + 0{,}42 \cdot x_3 \cdot x_5 - 0{,}06 \cdot x_5^2 \quad (9)$$

9. Сопротивление раздиранию:

$$y_9 = 433{,}73 + 11{,}65 \cdot x_1 - 0{,}45 \cdot x_2 - 7{,}99 \cdot x_3 - 31{,}32 \cdot x_4 + 7{,}08 \cdot x_5 - 0{,}26 \cdot x_1^2 + 0{,}08 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0{,}03 \cdot x_1 \cdot x_5 + 0{,}02 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0{,}002 \cdot x_2 \cdot x_5 - 2{,}17 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0{,}48 \cdot x_3 \cdot x_5 + 19{,}06 \cdot x_4^2 + 0{,}51 \cdot x_4 \cdot x_5 - 0{,}04 \cdot x_5^2 \quad (10)$$

10. Удельный расход электроэнергии:

$$y_{10} = 7094{,}22 - 247{,}014 \cdot x_1 - 5{,}997 \cdot x_2 + 73{,}833 \cdot x_3 - 2688{,}37 \cdot x_4 + 0{,}958 \cdot x_5 + 7{,}444 \cdot x_1^2 - 10{,}3362 \cdot x_1 \cdot x_4 - 1{,}328 \cdot x_1 \cdot x_5 + 0{,}068 \cdot x_2 \cdot x_5 - 4{,}461 \cdot x_3 \cdot x_5 + 806{,}773 \cdot x_4^2 - 7{,}075 \cdot x_4 \cdot x_5 + 0{,}864 \cdot x_5^2 \quad (11)$$

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья».

Список литературы

1. Марченко Р.А. Интенсификация безножевого размола волокнистых полуфабрикатов в целлюлозно-бумажном производстве: дис. … к-та техн. наук. Красноярск, 2016. 161 с.
2. Пен, Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. Красноярск, 2003. 246 с.
3. Пен Р.З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. Красноярск, 1982. 192 с.
4. Розенблит М.С., Житарев Н.С. Практикум по планированию эксперимента. М., 1983. 75 с.
5. Плехотин А.П. Методы организации эксперимента и обработка его результатов. Л., 1982. 60 с.

МОДИФИКАЦИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА КАРБАМИДОМ

А.В. Протопопов, Д.Е. Штепенко

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул(Россия), e-mail: a_protopopov@mail.ru

Полимерные материалы на основе ископаемого топлива, характерные для большинства термореактивных и термопластичных материалов, стали важной частью современного общества. Из-за этих проблем существует острая необходимость в разработке товарных полимеров из биоразлагаемых возобновляемых ресурсов. Существует множество классов полимеров, изготовленных из природных ресурсов. Как правило, они включают полимеры на основе растительного масла, поли(молочная кислота), поли(гидроксибутират), поли(бутиленсукцинат), поли(3-гидроксибутират-со-гидроксивалерат), поли (гидроксиалканоатов), целлюлозы, крахмала, хитина и лигнина. Лигнин является одним из наиболее перспективных из-за его достаточных поставок, низкой стоимости и биоразлагаемости. Лигнин является вторым по распространенности наземным биополимером после целлюлозы. Лигнин содержится в клеточных стенках растений и является важным структурным компонентом древесных растений. Химически лигнин состоит из случайной сети фенилпропановых групп. Три основных структурных мономерных звена лигнина представляют собой кумариловый спирт, конифериловый спирт и синапиловый спирт.

В последнее время большой интерес представляют аминопроизводные и амидированные продукты модификации лигнинов. Они находят применение в производстве эластомерных и термопластичных полимеров.

Нами были проведены опыты амидирования сульфатного лигнина карбамидом в среде толуола и четыреххлористого углерода. Модификация лигнина проводилась в присутствии хлорида алюминия при температурах кипения растворителей. Полученные продукты были проанализированы методом ИК-спектроскопии (рис. 1).

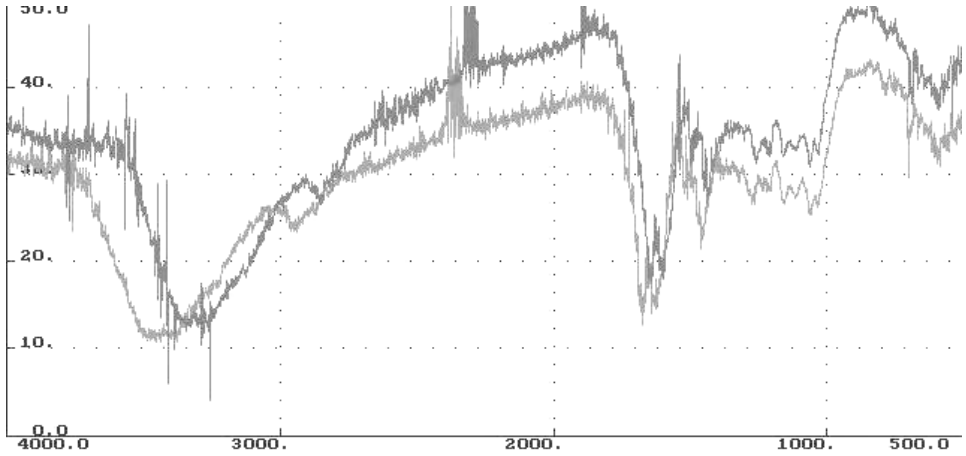


Рис. 1. ИК-спектр модифицированного карбамидом лигнина

Как свидетельствуют полученные спектры модифицированных лигнинов, в полученных продуцктах регистрируется полоса поглощения аминогруппы в области 3400-3200 $см^{-1}$, а также полоса поглощения в области 1680 $см^{-1}$, характерная для амидной связи. Также, полученные продукты показали частичную растворимость в воде, что свидетельствует о более высокой гидрофильности, по сравнению с исходным лигнином.

Также было исследовано взаимодействие лигнина с карбамидом в щелочном растворе при 50 и 70 °С. Полученные в ходе модификации продукты лигнина проявляют высокую растворимость в воде. Анализ полученных продуктов взаимодействия лигнина с карбамидом методом ИК-спектроскопии (рис. 2) показал наличие амидной связи.

Проведенные исследования показывают возможность получения амидопроизводных лигнина путем модификации карбамидом. Все полученные продукты отличаются высокой гидрофобностью, а некоторые из них проявляют склонность к растворимости в воде.

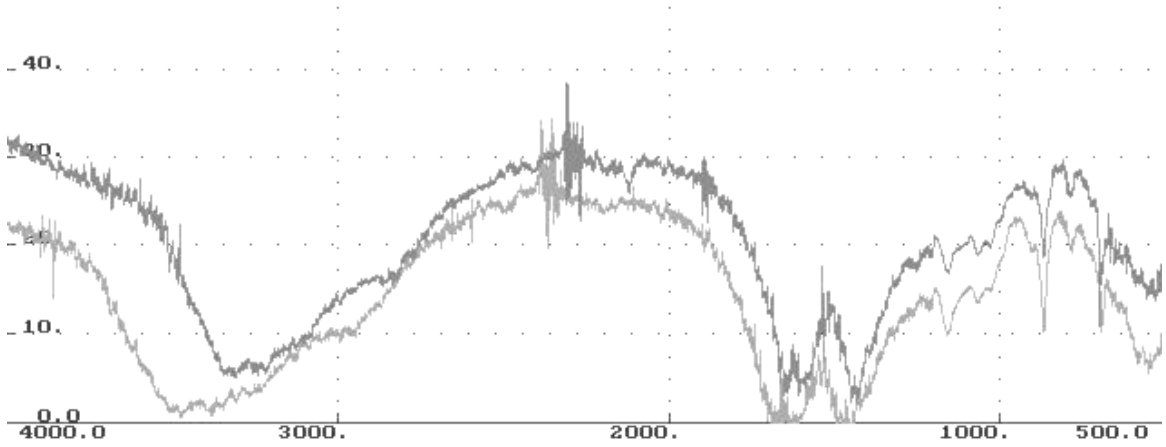


Рис. 2. ИК-спектр лигнина, модифицированного в среде NaOH карбамидом

Список литературы

1. Masoumeh Ghorbani,Johannes Konnerth, Enkhjargal Budjav, Ana Requejo Silva, Grigory Zinovyev, Hendrikus W. G. Van Herwijnen, Matthias Edler, Thomas Griesser, Falk Liebner Ammoxidized Fenton-Activated Pine Kraft Lignin Accelerates Synthesis and Curing of Resole Resins // Polymers. 2017. V. 9, N2. Pp.43. https://doi.org/10.3390/polym9020043

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В.И. Трескова[1], О.Т. Шипина[2], Л.Ф. Хамзина[2]

[1]ФГБОУ ВО "КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева", ул. Карла Маркса 10, Казань, 420111 (Россия)
[2]ФГБОУ ВО "КНИТУ", ул. Карла Маркса 68, Казань, 420111 (Россия)

В современной промышленности наряду с металлическими материалами, широкое применение находят материалы на основе искусственных и синтетических полимеров. Большие объемы производства композиционных полимерных материалов обусловлено дешевизной исходного сырья, малой плотностью, химической стойкостью и возможностью регулирования технологических параметров и свойств путем их модификации. Основную массу искусственных полимеров получают на основе целлюлозы путем её химической и структурной модификации. Для переработки целлюлозы в материалы (пленки, клеи, волокна), обладающие заданными свойствами, применяют «растворные технологии». Исходная модифицированная целлюлоза имеет сильно ограниченную растворимость, что усложняет способы её переработки. Поэтому вопросы разработки способов растворения и модификации целлюлозы не теряют своей актуальности. Структурная модификация природных полимеров низкомолекулярными соединениями путем их совмещения в общем растворителе широко применяется для создания композиционных материалов с заданными свойствами. Посредством изменения надмолекулярной структуры могут быть получены совместимые или частично совместимые полимерные смеси целлюлозы и низкомолекулярного реагента с регулируемыми свойствами. Придание этих свойств полимеру зависит от степени полимеризации, структуры целлюлозы, свойств модификатора и растворителя [1–4].

В рамках исследования был изучен модифицирующий микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) агент 4-(4-нитрофенилазо)3-хлорфенол (азонол). Данное соединение обладает рядом положительных качеств, позволяющих использовать его в качестве модификатора. Азонол, представляется собой антибактериальное вещество, в молекулах, которых содержится азогруппа, связанная с двумя ароматическими углеводородными радикалами [5, 6].

Цель данной работы – определение совместимости целлюлозы с модификатором – 4-(4-нитрофенилазо-)-3-хлорфенолом (азонолом) для создания термодинамически устойчивого композита с новыми свойствами. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: подбор растворителя и получение целлюлозы, модифицированной азонолом, в виде механической смеси; исследование надмолекулярных структур и физического состояния модифицированной целлюлозы методом оптической микроскопии; исследование совместимости полученных продуктов модификации целлюлозы с азонолом с помощью метода термического анализа (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

В качестве исходных реагентов использовали микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ). Для подбора растворителя использовали расчетный метод А.А. Аскадского основанный на предложении существования энергии аддитивности межмолекулярного притяжения, или энергии когезии, вследствие чего, величина межмолекулярного притяжения может быть рассчитана суммированием инкрементов энергии когезии атомов или групп атомов, входящих в состав расчетной молекулы [7]. По данным расчета в качестве растворителя выбран ацетон.

Для подбора соотношения в смеси полимер-модификатор были произведены расчеты в программе «TERMO» [8]. По результатам расчета выявлено, что оптимальным соотношением азонол – МКЦ является 50 : 50, так как температура и удельный импульс в системе азонол - МКЦ увеличивается при добавлении модификатора, удельная теплоемкость сначала падает, а затем резко возрастает при соотношении 50 : 50, вследствие перестройки надмолекулярной структуры. Посредством переосаждения смеси компрнентов в заданном соотношении в выбранном растворителе, получили порошок красного цвета.

Методами ТГА и ДСК произвели исследование структурной организации и термостойкости полученных композитов по сравнению с исходными соединениями (рис. 1–3).

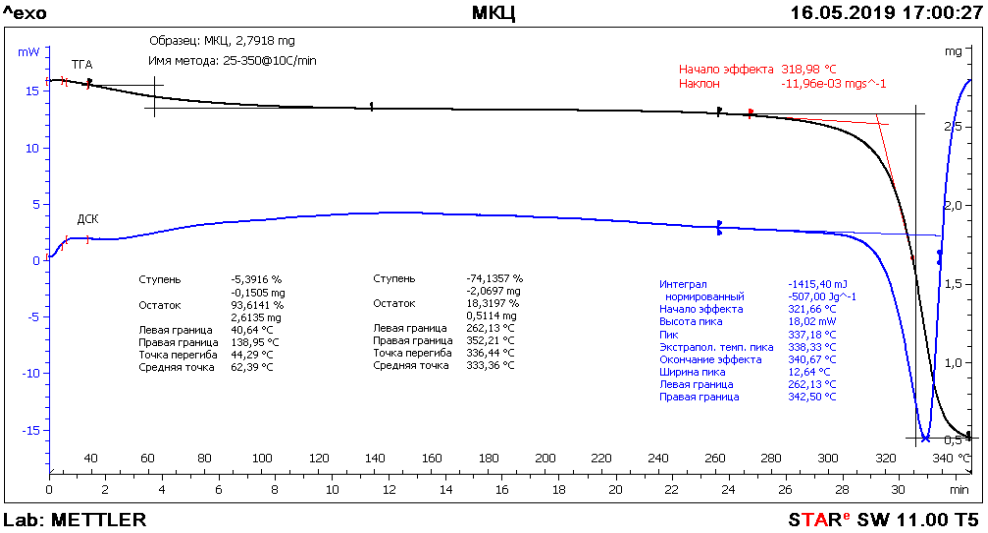


Рис. 1. Кривая ТГА/ДСК МКЦ

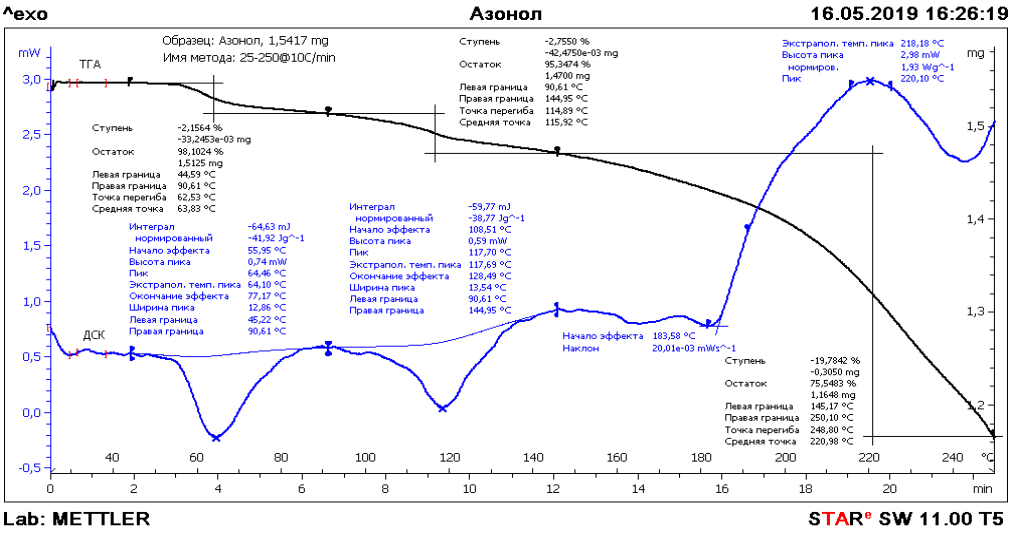


Рис. 2. Кривая ТГА/ДСК азонола

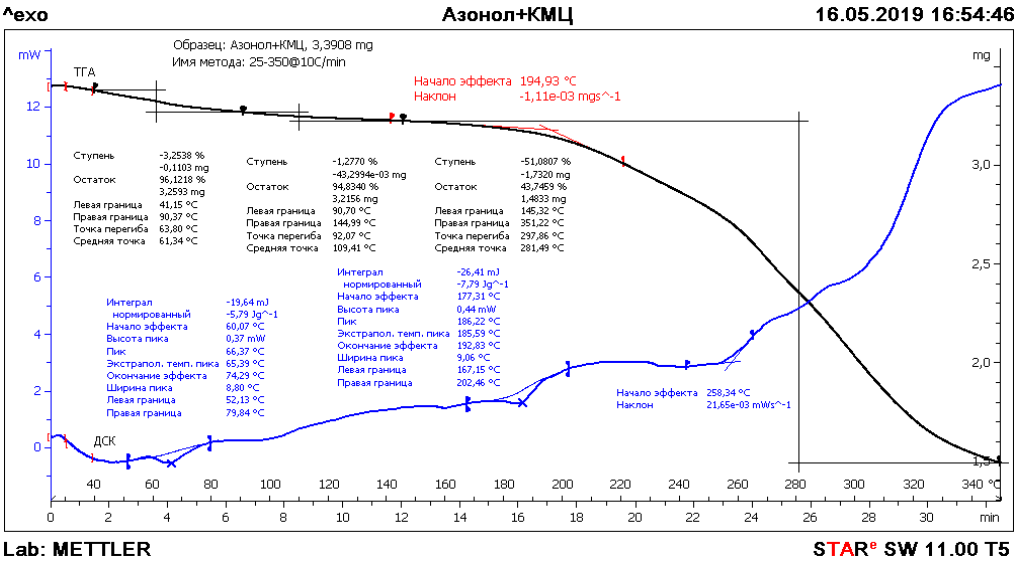


Рис. 3. Кривая ТГА/ДСК МКЦ, модифицированной азонолом

При температуре 25 °С кривая ДСК исходной МКЦ смещается вверх – это происходит процесс стеклования. При температуре выше температуры стеклования целлюлоза обладают более высокой теплопроводимостью, чем при более низких температурах. При дальнейшем нагревании, макромолекулы стали более подвижными и, набрав достаточное количество энергии, переместились в упорядоченные структуры – кристаллы. При переходе в кристаллические структуры они отдали тепло (процесс экзотермический). На кривой ДСК это изображается в виде спада в потоке теплоты или большого провала при температуре 338 °С. При дальнейшем повышении температуры макромолекулы покидают свои места из упорядоченной структуры и начинают свободно двигаться – это происходит процесс плавления, который идет с поглощением тепла, при этом кривая ДСК стремится вверх и достигает пика при температуре 350 °С.

Количество ступеней на ТГ кривой свидетельствует о количестве компонентов в объекте. На первой ступени испаряются легколетучие компоненты, ступень, характеризующая максимальную потерю массы, говорит о разложении основного компонента. Температура максимальной скорости разложения МКЦ, выше, чем температуры максимальной скорости разложения азонола. При содержании азонола 50% происходит снижение температуры термодеструкции МКЦ.

После модифицирования МКЦ азонолом соединения стали не стабильными при нагревания. Полученные значения температуры максимальной скорости разложения для целлюлозы и модификаторов хорошо согласуются с литературными данными. Основные пики на дифференциальных кривых ТГА смещается в сторону более высоких температур по мере увеличения в смесях доли модификатора. Таким образом, на основании проведенных исследований структурной организации и термостойкости композиций на основе целлюлозы с азонолом установлено, что в изученных системах наблюдается частичная совместимость полимеров.

Большое количество сведений о молекулярной и надмолекулярной структуре целлюлозы было получено с помощью оптических методов исследования. Микроструктурный анализ показал, что макромолекулы МКЦ склонны к конгломерации с образованием структуры молекулярных образований со средней дисперсностью 60 мкм. МКЦ является высокоплавким веществом белого цвета. При увеличении температуры с шагом 20 °С в минуту появляются структурные элементы (агрегаты) по строению, напоминающие микрофибриллы.

Азонол представляет собой ярко-красный порошок со средней дисперсностью продукта 200 мкм, который склонен к конгломерации за счет электризации частиц. При увеличении температуры с шагом 10 °С в минуту можно увидеть, что образец устойчив до температуры 110°С. А при температуре 130 °С наблюдается некоторое изменение размеров и формы дискретных образований, при нагревании до температуры 170 °С и выше образец начинается плавится.

Микроструктурный анализ частиц МКЦ модифицированной азонолом показал, что в фибриллах полимера присутствуют частицы модификатора, которые распределены по всему объему, что свидетельствует об образовании новой композиции, состоящей из МКЦ – азонол (рис. 4).

Композиция представляет собой ярко-красный порошок со средней дисперсностью 50 мкм. По мере нагревания с шагом 20 °С в минуту картина изменяется. При температуре 140 °С происходит медленное испарение ацетона. А при увеличении температуры до 180 °С происходит фазовый переход – плавление исследуемого образца. Дальнейшие увеличение температуры приводит к плавлению композиции, образуются капли.

Таким образом, получен новый композиционный материал на основе микрокристаллической целлюлозы с 4-(4-нитрофенилазо-)-3-хлорфенолом (азонолом) в качестве модифицирующей добавкии. Выявлено, что в полученном композите наблюдается частичная совместимость с полимером, сопровождающаяся повышением его термостойкости.

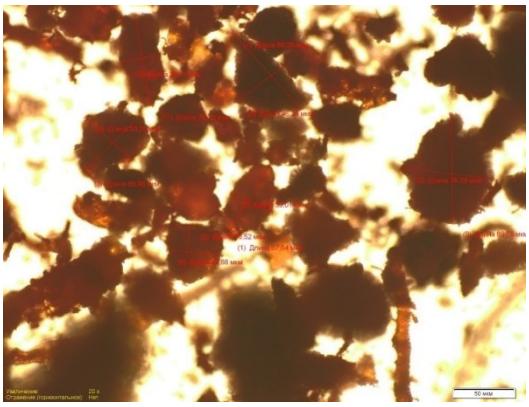


Рис. 4. Микрофотография МКЦ, модифицированной азонолом при 50°С

Список литературы

1. Liebert T. Cellulose solvents – remarkable history, Bright future // ACS Symposium Series, 2010. V. 1033. Pp. 3–54.
2. Крыжановский В.К. Технология полимерных материалов. СПб., 2008. 533 с.
3. Шипина О.Т., Трескова В.И. Синтез аминопроизводных сложных эфиров целлюлозы // Научный альманах. №2-2. Вып.52. С. 92–95.
4. Трескова В.И., Шипина О.Т. Химические и физико-химические процессы взаимодействия натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с алиламином // Тезисы докладов Международной конференции «Наука без границ» Т.4 №4, г. Шеффилд Англия, 30 марта – 7 апреля 2019 г. С. 60–68.
5. Забивалова Н.М., Бочек А.М., Калюжная Л.М. и др. // Журнал прикладной химии, 2003. Т. 76, вып. 12. С. 2048–2052.

6. Глава 8. Диазо- и азосоединения. 2019. Интернет-ресурс: https://docplayer.ru/89389069-Glava-8-diazo-i-azosoedineniya.html
7. Стрекалова Г.Р., Шипина О.Т., Косточко А.В. Концепция параметра растворимости и ее применения для прогноризования растворимости полимеров: Учеб. пособие. Казань, 2006. 136 с.
8. Волошин И.В., Чернышева Т.В. Расчет и оптимизация термодинамических характеристик по программе «TERMO»: методическое указание. Казань, 1999. 25 с.

ПРИМЕНЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Кожухов, С.Г. Лучинкин, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: vkozhukhov@mail.ru

Получаемые в промышленности теплоизоляционные материалы из таких видов растительного сырья как древесные отходы, кора, пробка, торф, макулатура, целлюлоза, находят всё большее применение. Теплоизоляцию на органической основе характеризуют доступность сырья, простота переработки и меньшие капитальные вложения в производство.

Технические характеристики наиболее распространенных органических теплоизоляционных материалов представлены в таблице 1 [1].

Таблица 1. Технические характеристики основных видов органических теплоизоляционных материалов

Материал	$\rho_{ср}$, кг/м^3	λ, Вт/(м·°С)	$R_{сж}$, МПа	$R_{изг}$, МПа	$W_{об}$, %	$W_м$, %	$T_{пр}$, °С
Мягкие ДВП	100...400	0,05...0,09	–	0,4...1,8	12...30	–	100
Фибролит	300...400	0,079...0,115	–	0,4...0,7	35...60	–	100
Арболит	400...450	0,08...0,12	0,35...1,5	0,2...0,5	–	40...85	100
Торфоплиты	170...260	0,052...0,075	0,3...0,5	–	–	170...190	100
Камышит	175...300	0,058...0,098	0,5	–	–	–	100
Пробковые изделия	100...120	0,036...0,039	0,1	–	–	–	100
Соломит	220...360	0,08...0,1	–	0,5...0,9	16...18	–	100
Эковата	35...65	0,036...0,041	–	–	–	–	100

Одним из наиболее перспективных теплозвукоизоляционных материалов является целлюлозный утеплитель – эковата, обладающая такими достоинствами как: низкая теплопроводность; огнестойкость; экологичность; высокая звукоизолирующая способность; биостойкость. При этом данный материал изготавливается из отходов целлюлозно-бумажной промышленности (газетной макулатуры) и обладает невысокой стоимостью [2].

Эковата является по структуре капиллярно-пористым материалом, поэтому способна как сорбировать так и десорбировать влагу, что создает и поддерживает оптимальный микроклимат в помещении (влажность около 60 %), и не содержит в своем составе пылящих материалов [3].

Был проведен обзор способов получения целлюлозного утеплителя и выяснились такие общие для всех недостатки как излишняя металлоёмкость и занимаемая площадь технологической линии, высокий удельный расход электроэнергии, как на измельчение материала, так и его транспортировку, укорачивание волокна при его механической дезинтеграции.

Научные исследования, проводились на кафедре Машин и аппаратов промышленных технологий Сибирского государственного университета науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева при технической поддержке компанией ООО «Эковата-Сибирь» [4].

В результате проведённого анализа литературных источников, экспериментальных исследований и опыта практической работы в сфере применения целлюлозных материалов была разработана технология получения целлюлозного теплозвукоизоляционного материала.

В ходе работы было предложено решение совместить устройства пневмотранспорта материала (вентиляторы) с размольными устройствами (вихревыми дробилками), что позволило в одном аппарате производить фибрилляцию волокон целлюлозного материала, и его транспортировку, была сконструирована смесительная камера с учетом аэродинамики потока, создаваемым материалом, для исключения сводообразования и зависания продукта (рис. 1).

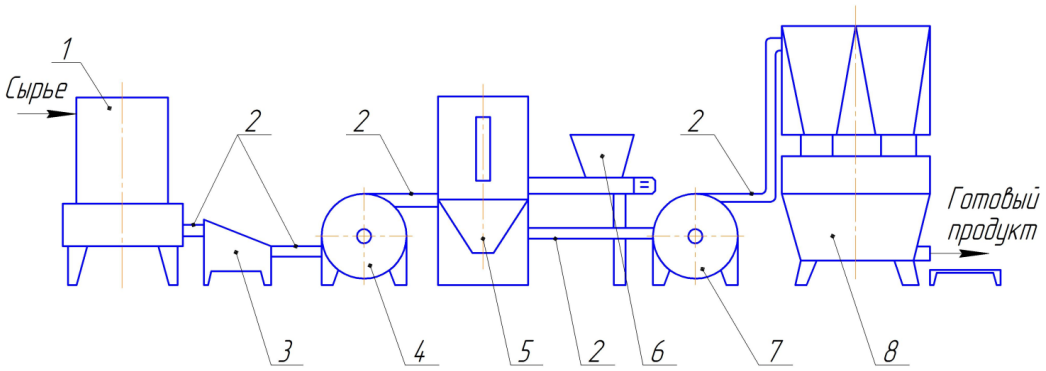


Рис. 1. Технологическая схема производства целлюлозного теплозвукоизоляционного материала с улучшенными свойствами. 1 – шредер, 2- трубопроводы, 3 – бункер – уловитель, 4,7- вихревые дробилки, 5 – камера смешивания боратов, 6 – дозатор подачи боратов, 8 – упаковка с аспирацией.

В результате исследований был получен материал, зарегистрированный под торговой маркой LUCHEX [5], отличающийся от традиционной эковаты следующими характеристиками:

1. Двухступенчатое вспушивание и вытягивание волокон материала за счет особенностей технологической компоновки оборудования, позволило получить утеплитель с уменьшенной плотностью, что, в свою очередь, позволяет понизить коэффициент теплопроводности материала, снизить его расход и, соответственно, стоимость строительства и эксплуатации, уменьшить нагрузку на перекрытия изолируемой конструкции, что так же приведет к снижению стоимости строительства. Плотность материала снижается - открытый горизонт: 20 кг/м^3 (вместо 40 кг/м^3 у обычной эковаты); закрытые полости: 30–40 кг/м^3 (вместо 55–65 кг/м^3).

2. Была сохранена исходная длина волокна сырья (газетной бумаги), за счёт отсутствия его рубки при аэродинамической обработке. Этот показатель определяет, насколько сильно будет происходить усадка целлюлозного утеплителя в конструкциях зданий, что особенно актуально для стен и наклонных конструкций. В таблице 2 приведены исследования средней длины волокна материала LUCHEX, в сравнении с аналогичными материалами, производимыми на территории Красноярского края.

3. Средний показатель теплопроводности целлюлозного теплозвукоизоляционного материала составляет 0,038 Вт/м·°С. Аналогичный материал – эковата имеет показатель от 0,039–0,045 Вт/м·°С, средний показатель составляет 0,042 Вт/м·°С. Уменьшение теплопроводности на 10% позволило увеличить энергетическую эффективность сооружения и снизить эксплуатационные расходы.

Таблица 2. Результаты исследований средней длины волокна

Марка целлюлозного утеплителя	Результаты измерений, мм				Средняя длина волокна, мм
«Эковата Сибири»	1,22	1,23	1,42	1,22	1,27
«Woodex Holz»	1,21	1,25	1,32	1,20	1,245
«LUCHEX»	1,85	2,11	1,80	1,87	1,91

В дальнейших исследованиях планируется разработка математических моделей, содержащих количественные взаимосвязи между значениями показателей процесса размола волокнистого материала и качественными показателями готового продукта, проведение оптимизации процесса фибриляции целлюлозного материала, путем подбора энергоэффективного режима работы установок технологической линии, при проведении экспериментальных исследований, в том числе подбор оптимального числа оборотов рабочих органов вихревых дробилок, зазора между лопатками рабочего органа и ситом, диаметра ячеек сит, подбор оптимального соотношения антисептика и антипирена в материале.

Вывод. Полученные в работе результаты могут быть использованы как для изготовления технологических линий для производства целлюлозного теплозвукоизолирующего материала, так и для получения готовой продукции систем теплоизоляции в промышленном и гражданском строительстве.

Список литературы

1. Игнатова О.А. Технология изоляционных строительных материалов и изделий. В 2 ч. Ч. 2. Тепло- и гидроизоляционные материалы и изделия. М., 2012. 288 с.

2. Фриштер В. Эковата – эффективная теплоизоляция для комфортного доступного жилья // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2008. №1. С. 28.
3. Svennersedt B. Field Data on Settling in Loose – Fill Therminal Insulation// Insulation Materials, Testing and Applications, ASTM STR 1030, D.L. Mc Elroy and J.F.Kimpflen, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990. Pp. 231–236.
4. Лучинкин С.Г., Кожухов В.А., Алашкевич Ю.Д. Получение теплоизоляционных материалов на основе вторичного целлюлозного волокна // Известия вузов. Лесной журн. 2017. №6. С. 151–159. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.6.151
5. Свидетельство на товарный знак №636840 «LUCHEX» от 13.02.2017.

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕПАРАТОВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ МЕТОДАМИ МЕХАНОХИМИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТИТЕЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ

С.С. Халиков[1], С.В. Бурлакова[2], Н.Г. Власенко[2], Н.С. Чуликова[2], А.А. Малюга[2]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 (Россия), e-mail: salavatkhalikov@mail.ru

[2]Сибирский научно-исследовательский институт земледелия и химизации сельского хозяйства СФНЦА РАН, п. Краснообск, а/я 463, 630501 (Россия)

Ввиду актуальности проблемы обеспечения населения Земли продовольствием вопросы защиты растений и полученного урожая от болезней и различных вредителей остаются основополагающими во всем мире. Как известно, эффективность пестицида на основе активного действующего вещества (ДВ) во многом определяется правильным подбором препаративной формы, количество которых растет с каждым годом [1, 2].

Задачами препаративной формы являются совершенствование физико-химических свойств ДВ, в том числе, растворимость, прилипаемость, стабильность и пр. [3]. Нами на протяжении ряда для улучшения растворимости плохо растворимых ДВ протравителей применяются методы механохимии с использованием таких полимеров растительного происхождения как арабиногалактан, глицирризиновая кислота, экстракты корней солодки и мыльного растения *Sapindus trifoliatus,* ламинарии, фукуса и др.

Для высокоплавких ДВ был использован метод твердофазной механохимической модификации. Суть метода заключается в совместной механообработке ДВ и полимеров в шаровой мельнице LE-101 (страна производитель Венгрия) с металлическими шарами при модуле 1 : 17 с получением сыпучих тонких твердых дисперсий, которые обладали повышенной растворимостью и высокой биологической активностью.

Для низкоплавких ДВ были разработаны методы суспендирования и эмульгирования с использованием механохимических процессов. Полученные препараты представляли собой стабильные жидкофазные системы, удобные для практического применения.

Среди разработанных нами препаратов имеются:

– протравители семян зерновых культур на основе производных триазолов, бензимидазолов, имазалила, металаксила, прохлораза и др. [4-9]. Комплексная оценка морфометрических показателей ростков пшеницы (длина листа, стебля, корневой системы), показателей посевной годности семян, а также фунгицидной активности в отношении семенной патологической микрофлоры показала перспективность применения разработанных протравителей на зерновых культурах.

– протравители клубней картофеля на основе тебуконазола, карбендазима и др. [10–12]. Приготовленные препараты не только защищали растения картофеля, улучшая их фенологические показатели, но и служили эффективными препаратами для сохранения урожая. В частности, биологическую эффективность против сухих гнилей при хранении показали композиции карбендазима и тебуконазола. При использовании ламинарии были разработаны стабильные составы суспензионных концентратов на основе тебуконазола и ряда других фунгицидов (БМК и беномил). Выявлено их влияние на биометрические показатели растений и урожайность культуры, и качество нового урожая.

Таким образом, разработанная технология на основе методов механохимии с использованием растительных метаболитов оказалась универсальной и позволяла получать препараты для эффективной защиты зерновых культур и картофеля.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Список литературы

1. Каракотов С.А., Сараев П.В. Препаративные формы современных пестицидов// Адаптивно-интегрированная защиты растений. М., 2019. С. 65–76.
2. Нестерова Л.М., Елиневская Л.С., Березина Л.А. Новые технологии препаративной формы пестицидов // Агрохимия. 2009. №1. С. 33–37
3. Халиков С.С., Халиков М.С. Модификация свойств сельскохозяйственных препаратов путем их механоактивации с полимерами // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 25, №8. С. 20–26.
4. Халиков С.С., Теплякова О.И., Власенко Н.Г., Халиков М.С., Евсеенко В.И., Душкин А.В. Применение арабиногалактана для улучшения технологических и биологических свойств протравителей зерновых культур // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23, №5. С. 591–599.
5. Власенко Н.Г., Теплякова О.И., Халиков М.С., Халиков С.С. Эффективность применения композиций на основе беномила на яровой пшенице // Успехи современного естествознания. 2016. №2. С. 80–84.
6. Власенко Н.Г., Теплякова О.И., Метелева Е.С., Поляков Н.Э., Халиков С.С., Душкин А.В. Эффективный препарат для предпосевной обработки зерновых культур на основе комплексов тебуконазола с полисахаридами ламинарии // Успехи современного естествознания. 2017. №12. С. 28–37. DOI:10.17513/use.36601.
7. Власенко Н.Г., Бурлакова С.В., Федоровский О.Ю., Чкаников Н.Д., Халиков С.С., Комплексный фунгицид на основе фениламидов и азолов для защиты семенного материала яровой пшеницы// Агрохимия. 2018. №10. С. 40–45. DOI: 10.1134/S0002188118100149.
8. Власенко Н.Г., Бурлакова С.В., Чкаников Н.Д. , Халиков С.С. Фунгицидный протравитель на основе азолов для обработки семян зерновых культур //Агрохимия. 2019. №6. С. 44–49. DOI: 10.1134/S0002188119020145.
9. Бурлакова С.В., Н.Г. Власенко Н.Г., Халиков С.С. Оценка влияния препаративных форм протравителей семян на основе триазолов на физиологические особенности всходов яровой пшеницы // Агрохимия. 2019. №11. С. 27–32. DOI: 10.1134/S000218811911005X.
10. Малюга А.А., Чуликова Н.С., Халиков С.С. Экологически безопасные препараты на основе механохимической модификации карбендазима для комплексной защиты картофеля // Агрохимия. 2017. №6. С. 52–61.
11. Малюга А.А., Чуликова Н.С., Халиков С.С. Комплексные препараты для зашиты картофеля на основе карбендазима // Успехи современного естествознания. 2017. №2. С. 15–20.
12. Халиков С.С., Малюга А.А., Чуликова Н.С. Экологически безопасные препараты на основе механохимической модификации тебуконазола для комплексной защиты картофеля // Агрохимия. 2018. №10. С. 46–53. DOI: 10.1134/S0002188118100095.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИНУЛИНА ИЗ ДИКОРАСТУЩЕГО СЫРЬЯ СИБИРСКОГО РЕГИОНА

А.А. Ефремов[1,2], Г.Г. Первышина[1], И.А. Ефремов[1]

[1]Сибирский федеральный университет, пр.Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия), e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

[2]СКТБ "Наука" ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/45, Красноярск, 660036 (Россия),

Являясь интенсивным подсластителем, инулин находит в последнее время широкое применение в мировой практике при производстве диетических продуктов питания. Однако его получение связано с большими трудностями, так как растения содержат большое количество других классов органических соединений, в частности, дубильных веществ

Получение чистого инулина основано на трех стадиях: выделение инулина из сырья; очистка от примесей; осаждение инулина из растворов. В данной работе предложен вариант технологии получения инулина из корня лопуха большого и корня одуванчика лекарственного при экстракционном извлечении его водой.

Сумму экстрактивных веществ выделяли исчерпывающей экстракцией водой в аппарате Сокслета. Количественное содержание отдельных классов органических веществ проводили: инулин – как в [1], дубильные вещества – титрованием перманганатом калия в присутствии индигокармина до и после добавления 1% раствора желатина как в [2], сахара – методом эбулиостатического титрования как в [3], витамины С и РР – методом ВЭЖХ с использованием прибора Agilent Technologies 1200 как в [4].

Исчерпывающая экстракция водой при 100 °С с последующим количественным определением глюкозы и фруктозы в растворе, как предложено в [1], позволила оценить количество инулина, содержащегося в корнях лопуха большого и одуванчика лекарственного (табл. 1).

Максимальное содержание инулина в данном виде сырья, согласно литературным данным, может достигать 40–45% [5, 6], что близко к данным, полученным нами. Отметим также, что эта величина существенно превышает содержание инулина в топинамбуре (14-16%) и делает корни лопуха большого конкурентным сырьем в производстве чистого инулина, при условии масштабного возделывания этого вида сырья.

Основными примесями к инулину в экстрактах являются дубильные вещества и сахара. Динамика их выделения представлена на рисунках 1 и 2.

Кроме того, обнаружено, что в водных экстрактах присутствуют также водорастворимые витамины, основными среди которых являются витамин С и витамин РР. Корни лопуха большого содержат в среднем 170–172 мг% витамина С и 0,32–0,33 мг% витамина РР, а корни одуванчика лекарственного – 1742–174 мг% и 0,85–0,86 мг% соответственно.

Таблица 1. Количественное содержание инулина в дикорастущем сырье.

Исследуемое сырье	Количество инулина в % к массе исходного сырья
Корни лопуха большого	38,9±1,2
Корни одуванчика лекарственного	36,5±1,2
Корень кровохлебки лекарственной	34,4±1,1

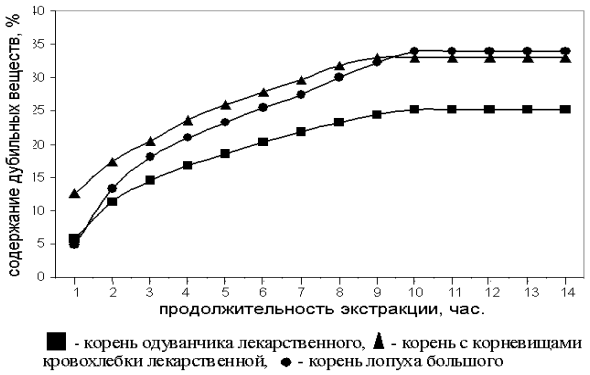


Рис. 1. Динамика выделения дубильных веществ из корней одуванчика лекарственного, лопуха большого и кровохлебки лекарственной (для сравнения), в % от веса а.с.н.

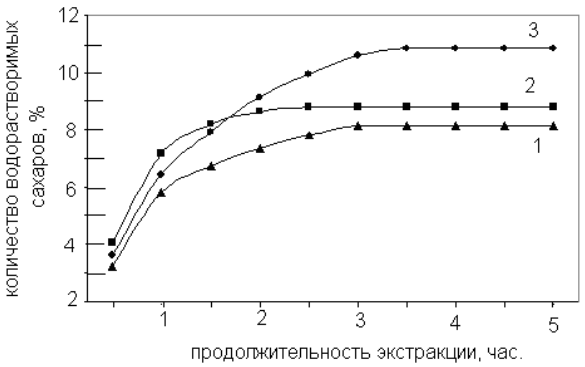


Рис. 2. Динамика выделения редуцирующих сахаров из некоторых видов растительного сырья

Для освобождения водных растворов инулина от дубильных веществ, предложено осаждать их на катионообменной колонке КУ-2 с ионами Pb^{2+} с последующим пропусканием полученного раствора через катионообменную смолу в H^+ форме (для удаления из раствора остаточного содержания ионов свинца. Очищенный от дубильных веществ водный экстракт упаривают до содержания инулина около 60%, обрабатывают 96% этанолом и подвергают кристаллизации раствора при температуре около -10°С. Выход инулина составляет до 65% от его содержания в исходном сырье.

Предложена принципиальная схема очистки водных экстрактов от дубильных веществ и технологическая схема получения чистого кристаллического инулина из вышеуказанного сырья.

Список литературы

1. Шматков Д.А., Беляков К.В., Попов Д.М. Определение инулина в корнях лопуха большого // Фармация. 1998. №6. С. 64–69.
2. Коренская И.М. Лекарственные растения и лекарственное растительное сырье, содержащие антрацен производные, простые фенолы, лигнаны, дубильные вещества. Воронеж, 2007. 87 с.
3. Вешняков В.А., Хабаров Ю.Г. Сравнение методов определения редуцирующих веществ: метод Бертрана, эбулеостатический и фотометрический методы // Химия растительного сырья. 2008. №4. С. 47–50.
4. Aslam J. HPLC analysis of water-soluble vitamins (B1, B2, B3, B5, B6) in vitro and ex vitro germinated chickpea (Cicer arietinum L.) // African Journal of Biotechnology. 2008. Vol. 7. Pp. 2310–2314.
5. Патент 2175239 (РФ). Способ получения инулина и других фруктаносодержащих продуктов из топинамбура и другого инлинсодержащего сырья. 27.10.01.
6. Патент 2178708 (РФ). Способ получения инулина. 27.01.02.

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY RECYCLING OF PAPER WASTES AS NOVEL CELLULOSE HYDROGELS

A.M. Mikhailidi[1], N.E. Kotelnikova[2]

[1] St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, B. Morskaya st. 18, St. Petersburg, 191186 Russia; amikhailidi@yahoo.com

[2] Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, Bolshoy pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

One of the most daunting issues facing the world is the mounting waste problem. Only in Russia, up to 3 million tons of waste paper is generated annually, more than 2 million tons are sent to landfills and just 800 thousand tons are recycled. The problem of wastes is not only an environmental problem but an economic loss as well because almost all wastes are considered to be a useful resource. The paper recycling is of practical interest since this is a cellulose-containing raw material that can be used to produce valuable cellulosic materials.

In our previous paper, we described the preparation of the hydrogels from hardwood pulp, flax fibers and cotton cellulose dissolved in the solution of DMAA/LiCl and regenerated from the solutions in shape of the super-swollen hydrogels [1]. In another paper, we isolated powder celluloses from waste newsprint paper and cardboard wrapper through recycling including a thermal defibration, an alkali treatment and a bleaching followed with an acid hydrolysis. The prepared samples have been used as adsorbents for a dye [2]. The aim of this study was to develop an effective and low-cost method for producing cellulose-based functional hydrogels (HGs) directly from the paper wastes. Characterization of the properties of the hydrogels was the second goal of this study.

Experimental. In this study, two types of paper wastes were processed, namely, packaging cardboard (CB) and newsprint paper (P). The paper wastes were grinded and pulped in a hot water, then the paper pulp (concentration of 1 wt.%) was subjected to dissolving in DMAc/LiCl (the content of LiCl in the solvent was 8 wt.%), according to the method described elswhere [1]. After dissolving and filtration, the transparent or opaque solutions were disposed into shallow flat containers. Over time, the spontaneous gelation occurred due to self-assembly of cellulose chains in the solutions. The stable gels formed without changing temperature, under atmospheric pressure and any nonsolvents. The solvent was replaced with water by rinsing and the super-swollen hydrogels were obtained. The hydrogels placed in water were stable so long as needed. To study the properties of the hydrogels, they were freeze-dried.

The properties of HGs were studied using chemical methods, WAXS, FTIR and SEM. The dissolving ability (DA) was monitored gravimetrically as a decrease in the weight of the initial amount of waste sample and the weight of the rinsed and dried residue after filtration of the solution. The equilibrium water contents (EWC, mass.%) in the hydrogels were calculated as a difference between a mass of the swollen hydrogel and a mass of the freeze-dried hydrogel.

Results and discussion. The solutions of waste paper and cardboard in DMAc/LiCl were coloured to a different extent from slight-yellow to brown. The color intensity strongly depended on the temperature of the dissolving and on the type of the pristine wastes. The hydrogels obtained from the solutions were transparent or opaque and were slightly coloured.

The dissolving ability of the samples mostly depended on the grinding time, the type of paper/cardboard and the temperature during the dissolving. The DA varied for the samples in the wide range from 25 to 99 % (Table 1). The newsprint paper exhibited the least DA (about 25 mass%), the cardboards (as unbleached as uncoated) exhibited the higher DA, depending on the type of the material. The packaging CB had DA = 50 mass.%, however, the filter CB had the highest DA = 99 mass.%. This DA value was similar to the solubility of the hardwood pulp [3].The swelling degree and the equilibrium water content were also very high for all studied samples and these values were higher for the CBs than for the Ps (Table 1). This fact is all the more surprising as the X-ray crystallinity of the pristine cardboard samples was higher than that of the paper. This was illustrated with Fig.1 (a and b). However, the cardboards contained some impurities and this diminished the dissolving ability value.

Surface and bulk morphology and micro-architecture of the freeze-dried hydrogels were studied with SEM. Fig. 2, a and b shows images of the surfaces of pristine cardboard and freeze-dried CB hydrogel, correspondingly. The surface of the pristine sample had densely packed structure at the micron length-scale without any preferred orientation. The micrograph of the hydrogel revealed random network with evenly distributed through pores of different sizes. Evidently, it's the porosity that largely determined the high sorption properties of the hydrogels.

Table 1. Dissolving ability and sweling degree of the waste paper and cardboards in DMAc/LiCl and equilibrium water content of the hydrogels

Type of paper	Dissolving ability, mass.%	Swelling degree (SD) in the solvent, mass.%	Equilibrium water content (EWC), mass. %
Newsprint printed paper	42	1750	3720
Packaging cardboard	50	3910	3890
Filter cardboard	99	4020	4005
Hardwood pulp	99	-	2800

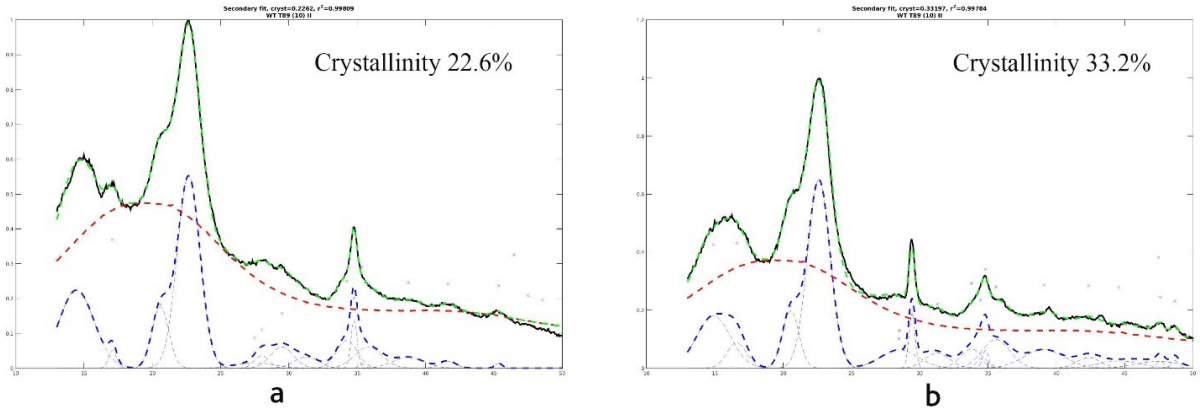


Fig. 1. X-ray patterns of the pristine newsprint waste (a) and packaging cardboard (b).

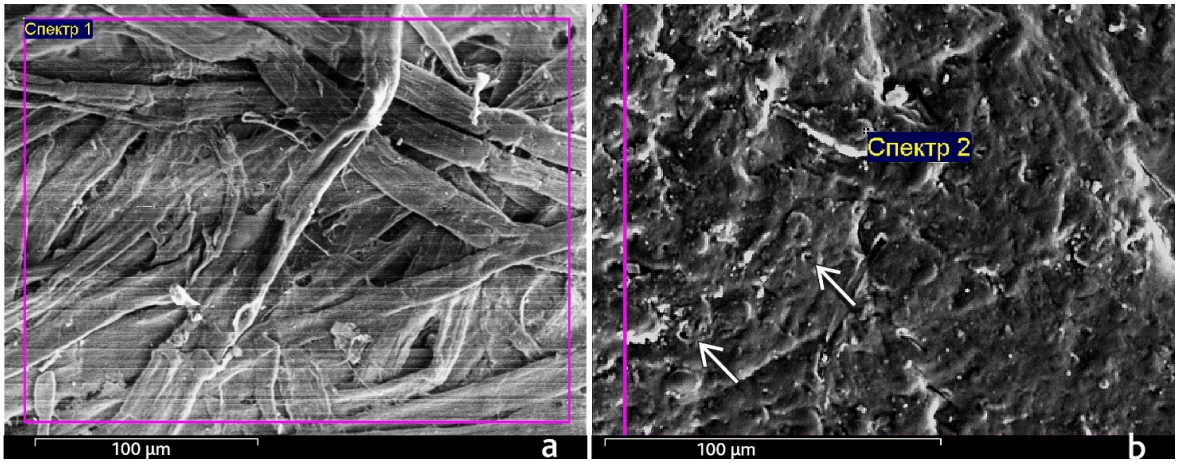


Fig. 2. SEM images of pristine cardboard waste (a) and freeze-dried hydrogel from CB (b)

According to the FTIR analysis, both pristine waste P and CB had absorption bands characteristic to cellulose I and revealed a high content of cellulose. However, they contained lignin and hemicelluloses but the presence of the bands associated with lignin and hemicellulose was not obvious. The spectra of the samples regenerated from the solutions of DMAc/LiCl differed from the spectra of the pristine P and CB. They revealed a higher chemical purity and a sharp resolution of the absorption bands, especially in the range of 600–1800 cm^{-1}. The overall spectra of regenerated samples corresponded largely to the cellulose polymorph I. This untrivial result still requires further research.

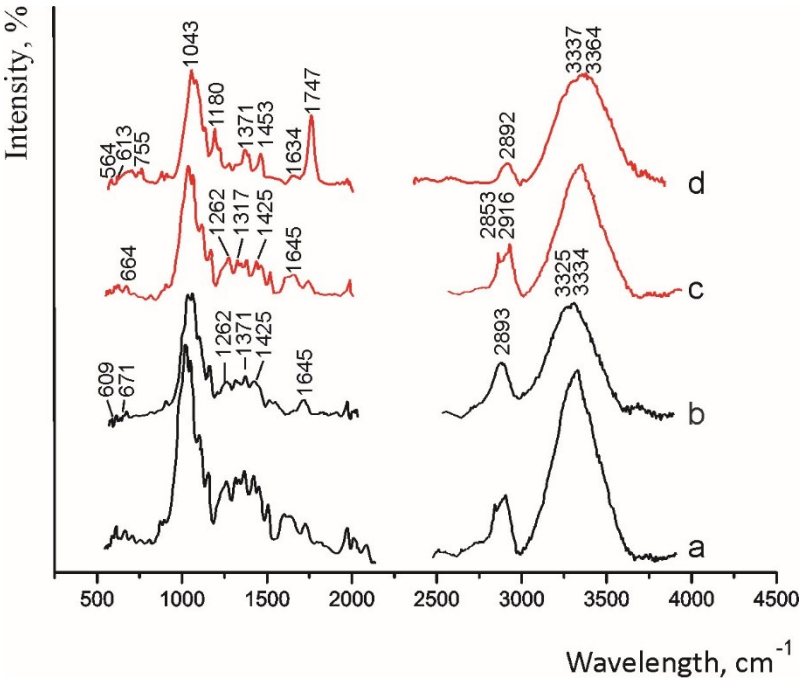


Fig. 3. FTIR spectra of the pristine newsprint paper (a) and cardboard (c) and the hydrogels prepared from their solutions (b) and (d), correspondingly

Conclusions. The environmentally friendly, low-cost and effective method was developed to prepare the hydrogels from the waste paper. The hydrogels had high water contents and porous structure. Their supermolecular structure corresponded to cellulose I polymorph and the functional composition complied with the high chemical purity. These physicochemical properties of the hydrogels seem to be promising for practical applications.

References

1. Kotelnikova N.E., Mikhailidi A.M., Martakova Yu.V., et al. In vitro preparation of self-assembled super-swollen hydrogels from solutions of lignocellulose in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride // Cellulose Chem. Techol. 2016. V. 50 (3-4). Pp. 545–555.
2. Mikhailidi A.M., Karim Saurov Sh., Markin V.I., et al. Functional materials from paper wastes. I. From waste newsprint paper and cardboard to high-grade cellulose fibers // Russian J. Bioorganic Chem. 2019. V. 45(7). Pp. 888–894.
3. Kotelnikova N.E., Bikhovtsova Yu.V., Mikhailidi A.M., et al. Solubility of lignocellulose in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. WAXS, ^{13}CCP/MAS NMR, FTIR and SEM studies of regenerated from the solution samples // Cellulose Chem. Techol. 2014. V. 48(7-8). Pp. 643–651.

VERSATILE AND EFFICIENT FABRICATION OF NANO- AND MICRO- CU AND Cu_2O PARTICLES ON FLAX FIBERS AND FABRICS USING COPPER SULFATE AND HYDRAZINE SULFATE IN ALKALI MEDIA

A.M. Mikhailidi[1], N.E. Kotelnikova[2]

[1] St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, B. Morskaya st. 18, St. Petersburg, 191186 Russia; amikhailidi@yahoo.com

[2] Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, Bolshoy pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Natural fibers have many advantages compared to synthetic ones. They are recyclable, biodegradable, renewable, have relatively high strength and stiffness, and do not cause skin irritation [1]. However, natural fibers could be affected by the harmful influence of different microorganisms and environment which conditions are constantly deteriorating. Approximately 40 % of losses during storage and service of natural textile materials are caused by biological damage. The high sensitivity of cellulose fibers to the activity of microorganisms could be explained that their main components, carbohydrates, are the nutrition for fungi and bacteria. So, this activity on fibers leads to the destruction of the fibers, a

decrease in their mechanical strength, change in color, and others. Flax materials have a number of biomedical properties, e.g. compatibility with living biological objects, hemostatic ability, the ability to support the body's thermoregulatory mechanism, and others. These features have led to an extensive study into the production of medical and sanitary products based on flax. That is why the research on the new materials, protected from bacterial exposure, and with a wide number of other useful properties is relevant to date. The fine results to avoid the damage from the microorganisms could be achieved using antimicrobial additives, for example, antiseptic agents [2] or embedding the nanoparticles of metals, namely Ag and Cu. All those agents will improve the stability of the textile to the microorganisms and at the same time will impart the antimicrobial properties to the natural materials.

Herein, the versatile chemical reduction method to synthesize copper and copper oxide nanoparticles supported by the flax fibers is reported. The flax composites materials (FM)−Cu have been prepared using bleached flax fibers and fabric.

Chemical reduction of copper ions adsorbed on the FM was performed via two steps. Firstly, the samples of flax fibers and fabric were soaked with the solutions of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.5–10.0 mass.%) at room temperature for 30 min. On the second step, the chemical reduction with the solutions of $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (0.5–40 %) occurred in alkaline medium at 25–95 °C for 30–60 min.

Copper content in the composites depended on the type of FM and on the experimental conditions, namely, on aspect ratio of the reagents in the redox process, pH, and temperature. According to elemental analysis, the copper content in the composites averaged 0.7–2.2 mass. % (Tab. 1).

According to wide-angle X-ray scattering, the reduced copper particles were presented in the bulk of the composites in the form of Cu and Cu_2O. Both embedded particles exhibited and the crystalline structure of cellulose I matrix did not change after the reduction.

Fig. 1 shows SEM micrographs of flax fabric (as an example) containing crystalline phases of copper and copper oxide (light particles of predominantly spherical shape). All samples contained both small particles from 17 nm and large particles up to 3 μm (Table 1). In many cases, small particles formed clusters or agglomerates. The distribution of the particles on the surface was not uniform and could be described by polymodal dependencies. In the case of both flax fiber and fabric, the surface morphology of the samples changed only slightly during the reduction.

According to previous publications, natural fabrics–Cu (and copper oxide as well) nanoparticle composites demonstrated antibacterial activity against both Gram positive and Gram negative bacteria and the durability of their antibacterial activity to washing [3, 4]. Currently, the study on the antimicrobial activity of the resulting copper-containing flax materials is being conducted.

In this study, the composites FM−copper (and/or copper oxide) with various copper content (from 0.7 to 2.2 mass. %) have been successfully synthesized using versatile and effective method. The presence of crystalline phases of copper or copper oxide in the samples have been established. According to SEM, the particle sizes of Cu and Cu_2O, which were both in nanoscale and/or in micrometer range, and their size distribution on the surface of the flax materials have been determined.

Table 1. Some properties of the flax-copper composites

Properties	Flax Fibers	Flax Fabric
Surface density, g/m^2	–	180
Copper content, mass. % (optimal conditions)	1.2	1.2
Size of the particles: maximum/range, nm (SEM)	125 / 60-400	385 / 230–770

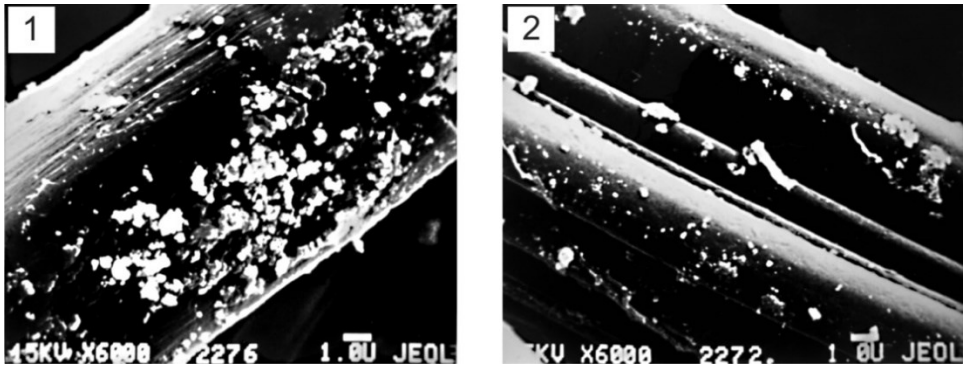


Figure 1. SEM images of the surface of composite materials flax fiber-Cu (1) and flax fabric-Cu (2)

The composite flax materials modified with copper nano- and micro- particles can be used for the production of bactericidal dressings, for medical clothing, underwear, bedding, and hygiene items.

References

1. Aliotta L., Gigante V., Coltelli M.B., Cinelli P., Lazzeri A. Evaluation of mechanical and interfacial properties of bio-composites vased on polylactic acid with natural cellulose fibers // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 960.
2. Kotelnikova N.E., Panarin E.F., Serimaa R., Paakkari T., Zaikina N.A. et al. Adsorption properties of flax and cotton fibres with respect to biologically active compounds // Cellulose Chem. Technol. 2001. V. 35. Is. 1-2. Pp. 25–44.
3. Anita S., Ramachandran T., Rajendran R., Koushik C.V., Mahalakshmi M. A study of the antimicrobial property of encapsulated copper oxide nanoparticles on cotton fabric // Text. Res. J. 2011. V. 81. Pp. 1081–1088.
4. Teli M.D., Sheikh J. Bamboo rayon-copper nanoparticle composites as durable antibacterial textile materials // Compos. Interfaces. 2014. V. 21. Is. 2. Pp. 161–171.

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПАРОГАЗОВОЙ АКТИВАЦИЕЙ РАЗЛИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.Ю. Морозов, Чу Конг Нгьи, А.А. Спицын, Д.А. Пономарев

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Институтский пер. 5, Санкт-Петербург, 198021 (Россия), e-mail: dponomarev1@mail.ru

Углеродные наноструктурированные материалы, обладающих сорбционными свойствами, представляют большой интерес, прежде всего, для очистки загрязненных производственных стоков, а также в различных схемах водоподготовки. Возрастающие требования к расширению сырьевой базы для получения подобных материалов и, прежде всего, активированных углей вызывают необходимость к разработке новых и проверке достоверности существующих методов оценки адсорбционной способности сорбентов. С этой целью мы попытались определить эту величину двумя простыми и доступными методами – определением адсорбционной способности по бензолу и определением сорбционной способности иода. Оба этих метода получили широкое распространение.

В качестве исходных растительных материалов были взяты древесина яблони, древесина березы, древесина березы, целлолигнин, сосновые шишки и стебли бамбука. Также в исследовании участвовал промышленный образец активированного угля БАУ-А.

Исходный растительный материал подвергался карбонизации нагревом в атмосфере парогазов до 700 °С в реакторе периодического действия, а затем активировался водяным паром при температуре 970ºС. Время активации изменялось от 15 до 40 мин для того, чтобы достигнуть для всех образцов одинакового выхода активированного угля, который характеризуется степенью обгара (табл. 1). Сорбционная способность полученных образцов активированного угля определялась методами сорбции бензола и методом определения иодного числа. Полученные результаты представлены в таблицах 2 и 3, соответственно.

Видно, что сорбционная емкость полученных активированных углей в зависимости от использованного сырья возрастает в ряду: древесина яблони < целлолигнин ≈ уголь БАУ-А < стебли бамбука < сосновые шишки < древесина березы

В этом случае сорбционная емкость полученных активированных углей возрастает в ряду: стебли бамбука < сосновые шишки ≈ древесина яблони < уголь БАУ-А < целлолигнин < древесина березы.

Таблица 1. Параметры активации угля-сырца

Исходный материал	Время активации, мин	Степень обгара, %
Древесина яблони	15	45,6
Древесина березы	45	44,1
Целлолигнин	40	44,4
Сосновые шишки	40	42,1
Стебли бамбука	20	32,0

Таблица 2. Оценка сорбционной емкости активированного угля методом сорбции бензола

Сырье	Сорбция бензола, %	Сырье	Сорбция бензола, %
Древесина яблони	22.7	Сосновые шишки	26.8
Древесина березы	31.8	Стебли бамбука	25.0
Целлолигнин	23.8	Активированный уголь БАУ-А	23.8

Таблица 3. Оценка сорбционной емкости активированного угля методом сорбции иода

Исходный материал	Иодное число, %	Сырье	Иодное число, %
Древесина яблони	75.2	Сосновые шишки	75.0
Древесина березы	92.5	Стебли бамбука	46.3
Целлолигнин	84.5	Активированный уголь БАУ-А	81.9

Из полученных данных можно сделать вывод, что выполненные нами определения сорбционных свойств активированного угля, основанные на измерении сорбции бензола и на нахождении иодного числа, не позволяют дать сравнительную оценку сорбционных свойств изученных углеродных материалов.

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ВОЛОКНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ

Д.Ю. Васильева, Е.В. Зверькова, Л.В. Юртаева

Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: 2052727@mail.ru

На качественные показатели готовой бумаги влияет не только технологический процесс ее получения, но и свойства волокнистой суспензии. После варки волокнистая масса подвергается размолу, основная функция которого заключается в механической обработке растительных волокон в присутствии воды. В связи с этим размол волокнистой массы очень часто относят к одному из основных технологических процессов [1].

В процессе размола различают несколько стадий. В начале происходит разрушение и удаление наружных оболочек волокна Р и S_1, которые сдерживают его набухание и фибрилляцию. С разрушением этих оболочек обнажается фибриллярная структура вторичной стенки, облегчается проникновение воды. Вода сначала заполняет все пустоты в волокне, при этом его размеры не увеличиваются. Когда вода проникает в субмикроскопические поры, начинается процесс набухания. Набухшие волокна становятся более пластичными, что и предохраняет их от разрушения при размоле. Набухание способствует фибриллированию, которое осуществляется под действием напряжения сдвига, возникающего при перемещении ножей размалывающего аппарата. Помимо набухания и фибриллирования при размоле происходит укорачивание волокон [2].

В СибГУ им. М.Ф.Решетнева, на кафедре машин и аппаратов промышленных технологий ведутся эксперименты в области размола волокнистых полуфабрикатов с использованием как ножевого, так и безножевого способов размола. Целью данной работы было изучение влияния отдельных бумагообразующих показателей на основные физико-механические характеристики готовых отливок изготовленных из различных видов целлюлозы. В задачи исследования входило:

– определить длину волокна и основные физико-механические характеристики готовых отливок, полученных в результате проведения ножевого способа размола;

– проанализировать влияние степени помола и длины волокна на основные физико-механические характеристики готовых отливок;

– сравнить качественные и количественные характеристики исследуемых показателей в зависимости от вида сырья.

Обработке подвергались образцы беленой сульфатной хвойной (БСХЦ) и лиственной целлюлозы (БСЛЦ) (полуфабрикат РОП ОАО «Группа Илим», Братск). Процесс размола волокнистой суспензии проводился в полупромышленной дисковой мельнице с начальной степенью помола 16 °ШР, концентрацией 1 % (рис.1).

Размалывающая гарнитура, дисковой мельницы (рис. 2), включает роторный и статорный диски, рабочие поверхности которых, обращенные друг к другу, снабжены криволинейными ножевыми выступами. Режущие кромки ножевых выступов роторного и статорного дисков выполнены с эксцентриситетом относительно центра диска и круговыми. Обеспечивается повышение величины касательных составляющих окружных скоростей и сил, увеличение их доли относительно нормальных составляющих, что повышает качество обработки волокнистого полуфабриката, производительность и снижает энергозатраты [3].

В ходе эксперимента степень помола волокнистой массы определялась на аппарате СР-2. На основании экспериментальных данных построена графическая зависимость длины волокна БСХЦ и БСЛЦ от прироста степени помола по шкале Шоппера-Риглера (рис. 3).

Как видно из рисунка, не зависимо от вида сырья с увеличением степени помола длина волокна снижается. Причем качественные показатели длины волокна не зависимо от вида волокнистой массы имеют идентичный

характер, тогда как количественные значения образцов из БСХЦ в среднем на 50% больше, чем значения образцов из БСЛЦ. Данное различие, скорее всего, связано, с анатомическими особенностями и химическим составом хвойных и лиственных пород.

Так как одним из важнейших свойств готовой бумаги является ее механическая прочность, в данной работе определялась влияние степени помола и длины волокна на отдельные физико-механические показатели готовых отливок, таких как продавливание и разрывная длина.

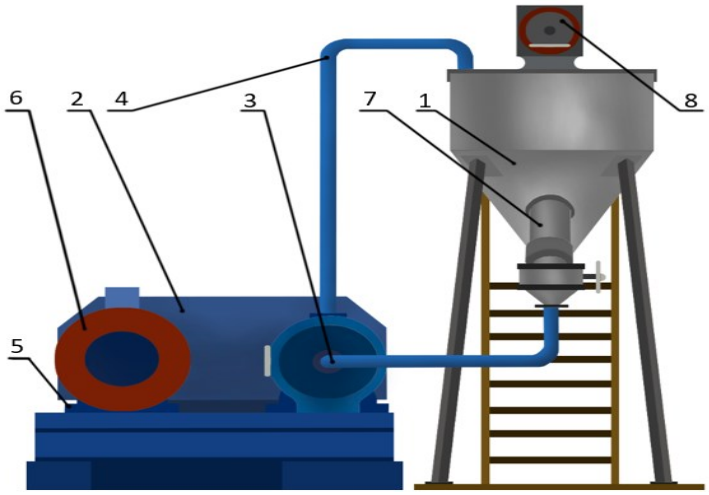


Рис. 1. Схема экспериментальной установки ножевого размола. 1 – гидроразбиватель, 2 – ременная передача, 3 – труба нагнетательная, 4 – труба циркуляционная, 5 – крепление, 6,7,8 – электродвигатель.

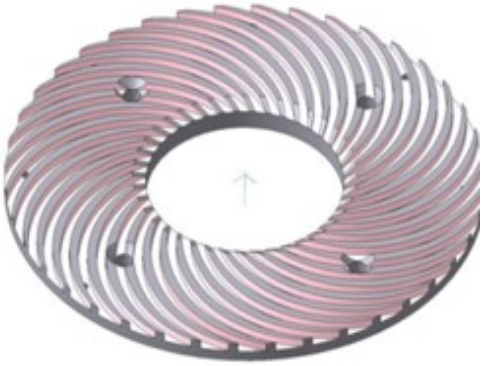
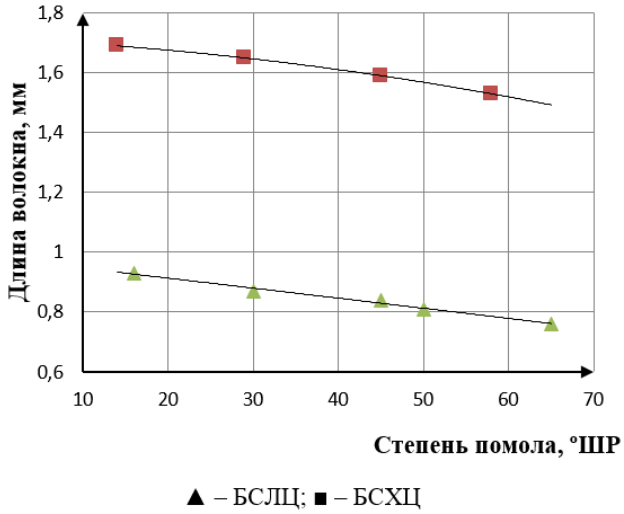


Рис. 2. Размалывающая гарнитура дисковой мельницы с серповидной формой ножей

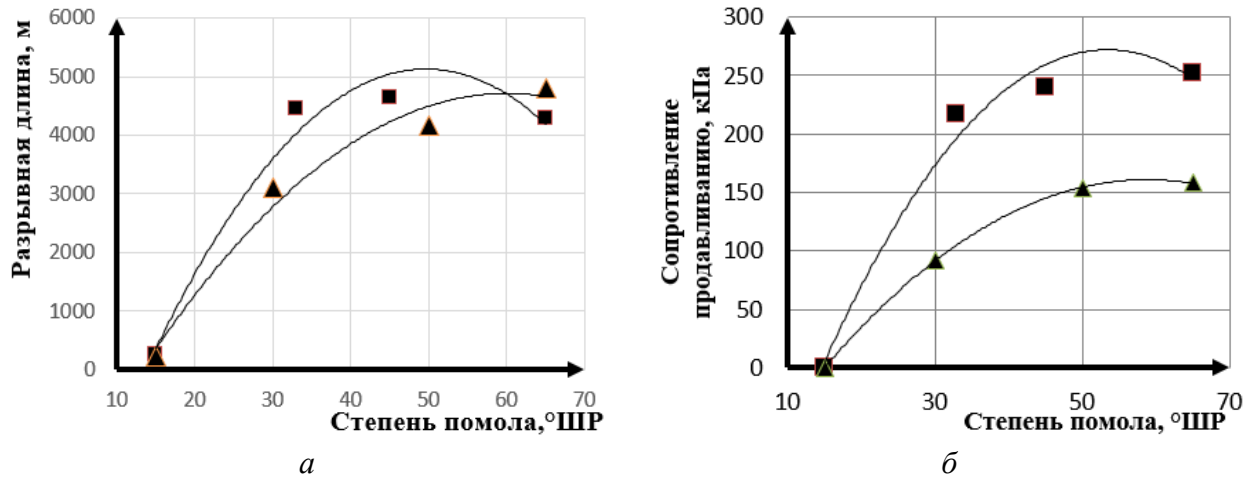


▲ – БСЛЦ; ■ – БСХЦ

Рис. 3. Зависимость длины волокна от степени помола

Показатель сопротивление бумаги разрыву является одним из важнейших показателей качества. Как видно из графиков (рис.4а) количественные зависимости изменения разрывной длины при размоле имеют тенденцию роста с увеличением степени помола до 47 и 60 °ШР соответственно образцов из БСЛЦ и БСХЦ. Дальнейшая ножевая обработка ведет к снижению разрывной длины не зависимо от вида обрабатываемой массы.

С увеличением степени помола бумажной массы в бумаге растут силы связи между волокнами. Одновременно увеличивается и сопротивление продавливанию. Однако после 50 °ШР сопротивление продавливанию не зависимо от вида сырья снижается, это объясняется тем, что с увеличением степени помола волокнистой суспензии одновременно в отрицательном направлении действуют два фактора, повышение хрупкости и снижение средней длины волокна. Причем у отливок, изготовленных из более длинных волокон (БСХЦ), на 60% выше величина сопротивления продавливанию, чем у отливок из БСЛЦ (рис. 4б). Что же касается качественных зависимостей, то они имеют одинаковую тенденцию изменения характерную для типичных зависимостей, приведенных в специальной литературе [4].



а *б*

Рис. 4. Зависимость физико-механических показателей готовых отливок от степени помола: *а* – график зависимости разрывной длины от степени помола; *б* – график зависимости сопротивления продавливания от степени помола; ▲ – БСЛЦ; ■ – БСХЦ.

Таким образом, можно сделать вывод – длина волокна оказывает существенное влияние на механические свойства бумаги. Для получения бумаги с нужными свойствами необходимо учитывать вид сырья, из которого она производится.

Список литературы

1. Брянцева З.Е. Атлас ультраструктуры древесных полуфабрикатов, применяемых для производства бумаги. М., 1984. 232 с.
2. Гурьев А.В. Практикум по технологии бумаги. Архангельск, 2001. 12 с.
3. Патент 2307883 (РФ). Размалывающая гарнитура / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, А.П. Мухачев, В.Ф. Харин. 10.10.2007.
4. Иванов С.Н. Технология бумаги. 3-е изд. М., 2006. 696 с.

ПРОЦЕСС РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ В ПОЛУЧЕНИИ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ю.Д. Алашкевич, Л.В. Юртаева, Д.Ю. Васильева, Н.С. Решетова, Н.В. Каретникова

Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: 2052727@mail.ru

Целлюлоза – является основным составляющим компонентом любой растительной клетки. Она содержится не только в древесине, но даже в оболочках некоторых плодов (например, семечек подсолнечника). Клетчатка – это главная структурная часть клеточной оболочки растений. Именно поэтому целлюлозу используют в качестве добавок в исходный материал виде порошка не только на целлюлозно-бумажном производстве (ЦБП), объемы которого постоянно расширяются, но и химической, медицинской, фармацевтической, пищевой и др. отраслях народного хозяйства. В частности, в ЦБП порошковую целлюлозу применяют при производстве бумаги и картона с целью повышения прочности связи между волокнами и, следовательно, создания сильного армирующего эффекта для бумажных материалов. Порошковую целлюлозу можно использовать в качестве жиронепроницаемого барьера для упаковки и в качестве добавки для улучшения удержания и прочности во влажном и сухом состоянии в бумаге и картоне [1].

Существуют различные подходы к получению целлюлозы в виде порошка, например, механический, термомеханический, химический, радиационно-химический и др. [2].

Установлено, что в зависимости от вида обработки волокнистой массы уменьшается ее степень полимеризации, увеличивается степень чистоты, повышается содержание упорядоченной части с кристаллической ориентацией макромолекул, появляются специфические свойства [3].

К основным свойствам порошковой целлюлозы относят: сверхпрочность (прочнее нержавеющей стали), псевдопластичность и сверхлегкость. Она способна улучшать свойства самых разных материалов, делая возможным создавать материалы с качественно и количественно новыми характеристиками. Связано это с тем, что для материала таких малых масштабов (по сравнению с обычными) существенным образом изменяются следующие фундаментальные характеристики: модуль упругости, удельная теплоемкость, коэффициент диффузии, магнитные свойства и др., что, в свою очередь, приводит к изменению электрических, оптических и механических свойств исходного вещества.

Для того, чтобы получить порошковую целлюлозу необходимо подвергнуть исходный продукт нескольким стадиям обработки, в результате которых произойдет разрыв гликозидных связей, что и приведет в итоге к уменьшению степени полимеризации.

Анализ литературных данных показал, что исследования в области влияния способов размола волокнистой массы на процесс получения порошковой целлюлозы практически отсутствует.

В связи с этим на кафедре машин и аппаратов промышленных технологий СибГУ им. М.Ф. Решетнева ведутся исследования влияния способов размола волокнистой массы (ножевого и безножевого) на процесс получения порошковой целлюлозы механико-химическим способом с целью повышения прочности связи между волокнами в готовых отливках. Обработке подвергались образцы беленой сульфатной хвойной (БСХЦ) и лиственной целлюлозы (БСЛЦ) (полуфабрикат РОП ОАО «Группа Илим», Братск).

На первом этапе в задачи исследований входило:

– проведение размола волокнистой суспензии ножевым способом;

– определение бумагообразующих свойств волокнистой суспензии;

– обработка волокнистой массы химическим способом;

– определение вязкости и степени полимеризации порошковой целлюлозы.

Обработка механическим способом включала в себя процесс размола волокнистой суспензии в полупромышленной дисковой мельнице до 65 °ШР, концентрацией 1% (рис.1).

Размол волокнистых материалов - один из основных процессов производства, определяющий многие характерные свойства готовой бумаги. В настоящее время твердо установлено два вида явлений, одновременно происходящих при размоле: чисто механическое воздействие размалывающей гарнитуры на растительные волокна с изменением их формы и размеров и коллоидно-химическое воздействие, проявляющееся в виде гидратации волокон. Явления механического характера выражаются в укорочении волокон, их продольном расщеплении на фибриллы, набухании и как следствие на дальнейшем этапе эксперимента увеличения проникающей способности соляной кислоты в структуру волокна.

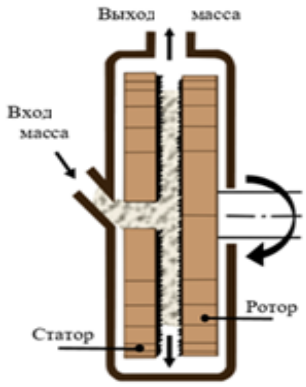


Рис. 1. Схема размола волокнистой массы в дисковой мельнице

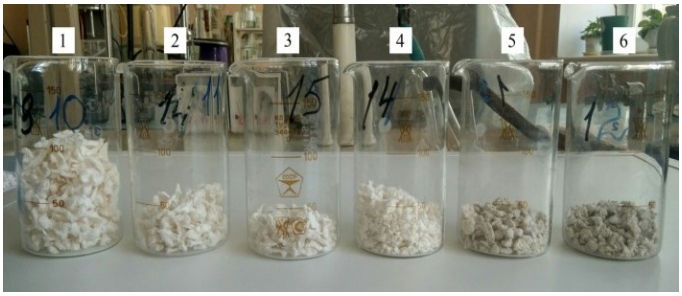
Перед этапом гидролиза определялись бумагообразующие свойства волокнистой суспензии: степень помола по Шоппер-Риглеру, водоудерживающая способность, длина волокна, фракционный состав, внешняя удельная поверхность в соответствии с методиками, основанными на классических методах (табл.).

Как видно из представленных данных после механической обработки БСХЦ и БСЛЦ бумагообразующие свойства изменились следующим образом: длина волокна уменьшилась на 20 и 30%, водоудерживающая способность увеличилась практически в 2 раза, внешняя удельная поверхность волокна увеличилась 15 и 6% соответственно.

Далее с целью усиления изменения структуры волокнистой массы размолотая целлюлоза подвергалась обработке в кислой среде. На рисунке 2 показаны в порядке возрастания градуса помола образцы целлюлозы, высушенные на воздухе до и после гидролиза. Из рисунка видно, различие внешнего вида полученной порошковой целлюлозы из БСХЦ и БСЛЦ, что скорее всего, связано, с анатомическими особенностями и химическим составом хвойных и лиственных пород.

Бумагообразующие свойства волокнистой суспензии

Бумагообразующие свойства	Вид целлюлозы							
	БСХЦ				БСЛЦ			
°ШР	15	33	45	65	16	30	50	65
Длина волокна	1,69	1,66	1,57	1,51	0,93	0,87	0,81	0,76
Водоудерживающая способность	150	251	316	336	158	214	258	300
Внешняя удельная поверхность	120828	127479	129966	135500	107477	109475	110340	113802



а



б



в

Рис. 2. Опытные образцы: *а* – образцы целлюлозы перед гидролизом: 1 – БСХЦ 15 °ШР, 2 – БСХЦ 33 °ШР, 3 – БСХЦ 65 °ШР, 4 – БСХЦ 16 °ШР, 5 – БСХЦ 50 °ШР, 6 – БСХЦ 65 °ШР; *б* – порошок образца из БСХЦ; *в* – порошок образца из БСЛЦ.

Гидролиз образцов целлюлозы (химическая обработка) проводили при одинаковых условиях, температура t = 85 °С, в присутствии соляной кислоты HCl, на установке для гидролиза. Степень полимеризации (СП) определялась по вязкости ее железовиннонатриевого раствора [4]. Анализ полученных данных показал, что в результате кислотного гидролиза СП порошковой целлюлозы не зависимо вида целлюлозы с увеличением степени помола обрабатываемой волокнистой массы снижается, у образцов из БСХЦ в среднем на 0,4%, из БСЛЦ на 0,3%. Так СП у образцов из БСХЦ с начальной степенью помола 15 °ШР составила 173, с конечной степенью помола 65 °ШР – 115, у образцов из БСЛЦ 270 и 216 соответственно.

Выводы

1. На основании проведенного исследования показана возможность применения ножевого размола волокнистых полуфабрикатов при получении порошковой целлюлозы;

2. В результате механической обработки за счёт рубки и фибрилляции меняются бумагообразующие свойства волокнистой суспензии, а в результате химической обработки происходят изменения в составе за счет частичного гидролиза целлюлозы и легкогидролизуемых полисахаридов;

3. Проведение обработки БСХЦ и БСЛЦ механико-химическим способом обеспечивает получение продукта с характеристиками, подобными микрокристаллической целлюлозы.

Список литературы

1. Steege H.H., Philipp B. Herstellung, Charakterisierung und Anwendung mikrokristalliner Zellulose // Zellstoff und Papier. 1974. Bd. 23. №3. S. 68–73.
2. Сарымсаков А.А., Балтаева М.М., Набиев Д.С., Рашидова С.Ш., Югай С.М. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе // Химия растительного сырья. 2004. №2. С.11–16.
3. Патент 2536142 (РФ). Способ изготовления бумаги / Юппо Ари, Стенбака Улф. 2014.12.20.
4. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1985. 412 с.

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ НОЖЕЙ РАЗМАЛЫВАЮЩЕЙ ГАРНИТУРЫ НА ОСНОВНЫЕ КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ

А.В. Гончаров, Н. С.Решетова, И.А. Воронин

Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: gav2110@mail.ru

Основным элементом конструкции дисковой мельницы, осуществляющим непосредственное воздействие на волокнистую массу в процессе ее обработки, является ножевая гарнитура. Рабочая поверхность гарнитуры характеризуется числом и размерами ножей и канавок, а также их расположением на поверхности. В совокупности с частотой вращения диска ротора и потребляемой мощностью параметры гарнитуры определяют качество размола массы, транспортирующую способность мельницы, ее технико-экономические показатели [1].

Выбор характера исполнения рисунка ножевой размалывающей поверхности гарнитуры зависит от ее назначения.

Одна из наиболее распространенных схем расположения ножей на рабочей поверхности гарнитуры, применяемой на отечественных дисковых мельницах, используемых в ЦБП, представлена на рис. 1а. Такая гарнитура снабжена ножами прямолинейной формы с углом их наклона к оси равным 45° [2]. Особенностью данного типа гарнитуры является то, что угол наклона прямолинейных режущих кромок ножей к радиусу выходной окружной кромки зависит от угла их наклона к радиусу входной окружной кромки и всегда меньше по величине. За счет этого, касательные составляющие окружных скоростей и сил на входе всегда больше, чем на выходе. Поскольку на выходе, за счет подпора массы, скапливается основная часть сконцентрированного волокнистого полуфабриката, превалирование нормальных составляющих окружных скоростей и сил над касательными ведет к его рубке и резке, что снижает прочностные свойства готового продукта.

Для решения задач повышения качества обработки волокнистого полуфабриката, повышения производительности и снижения энергозатрат на размол кафедрой машин и аппаратов промышленных технологий СибГУ им. М.Ф. Решетнева разработана размалывающая гарнитура с криволинейными ножами эвольвентной формы (рис. 1б) формы [4]. Использование такой размалывающей гарнитуры позволит повысить производительность размольной установки при этом снизив удельные энергозатраты за счет сокращения продолжительности размола.

Для подтверждения эффективности использования гарнитуры с эвольвентной формой ножей был проведен ряд экспериментальных исследований по определению бумагообразующих показателей волокнистой массы и физико-механических параметров готовых отливок при концентрации волокнистой массы 1, 2 и 3 %, зазоре между ножами дисков ротора и статора 0,1 мм, частоте вращения ротора 1500 об/мин. Графические зависимости от степени помола длины волокна, межволоконных сил связи, разрывной длины и сопротивления раздиранию представлены на рисунке 2.

Из рисунков 2а и 2б, видно, что криволинейная форма ножей гарнитуры при всех прочих равных условиях проведения процесса размола позволяет сохранить длину волокна, а также обеспечивает преимущественную фибрилляцию волокон, на что указывает показатель межволоконных сил связи.

В свою очередь значения физико-механических показателей готовых отливок, таких как разрывная длина (рис. 2в) и сопротивление раздиранию (рис. 2г) с ростом степени помола до 50–60 °ШР увеличиваются, затем начинается спад, объясняемый разрушением самого волокна в результате воздействия кромок ножей гарнитуры. Оба прочностных показателя имеют более высокие значения в случае использования гарнитуры с эвольвентной формой ножей, которая более щадящее воздействие на волокно, в сравнении с гарнитурой с прямолинейной формой ножей.

Таким образом, на основании полученных данных можно рекомендовать к использованию гарнитуру с прямолиненой формой ножей если не требуются высокие прочностные характеристики готовой продукции, и гарнитуру с эвольвентной формой ножей для хорошего фибриллирования волокнистого материала, которое обеспечит как высокие прочностные свойства, так и способность волокнистой массы к удержанию наполнителей.



а *б*

Рис. 1. Схемы ножевых размалывающих гарнитур: *а* – гарнитура традиционная восьмисекторная с прямолинейной формой ножей с углом 45°; *б* – с криволинейными ножами эвольвентной формы

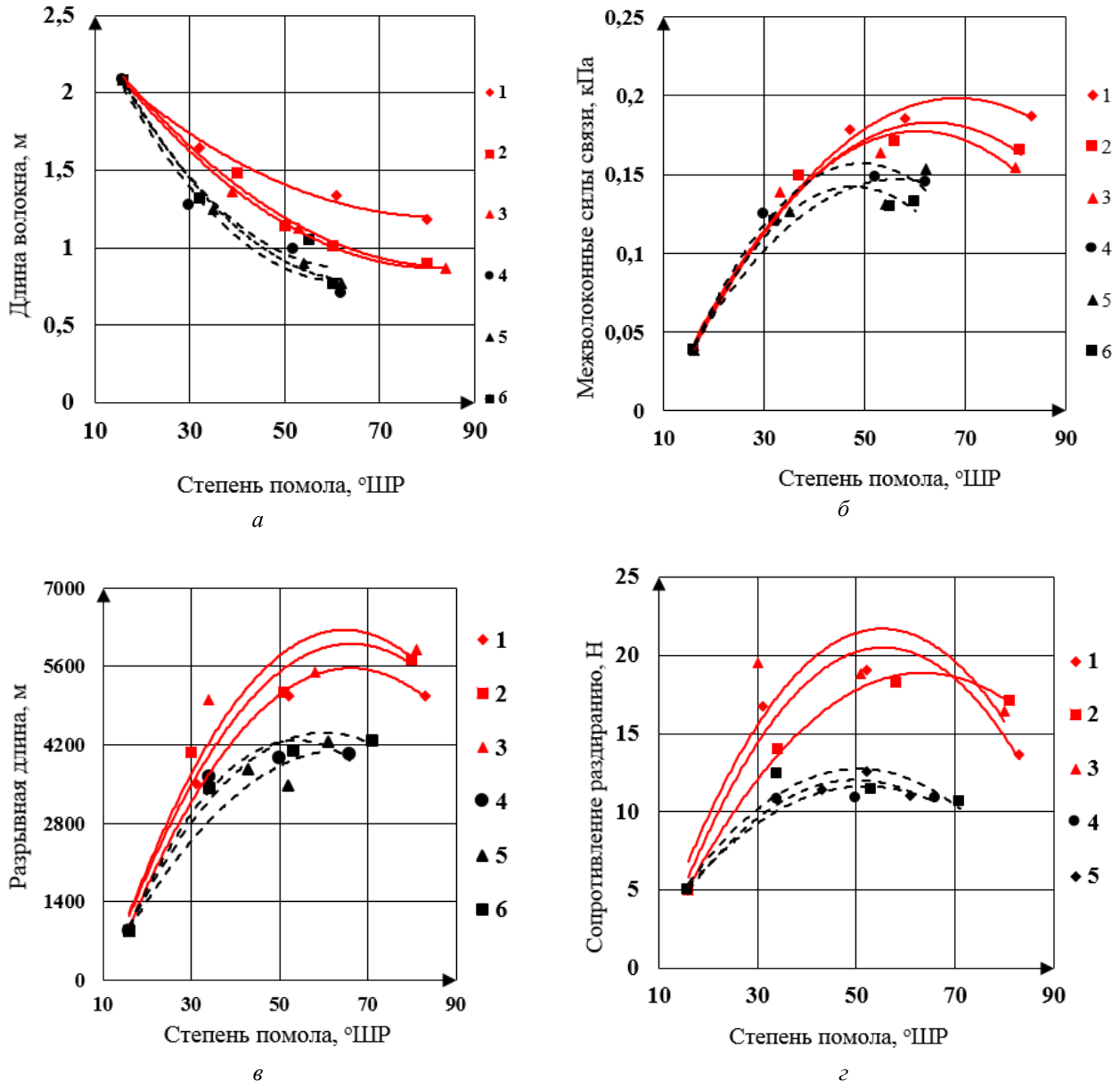


Рис 2. – Зависимость качественных показателей процесса размола от степени помола: Гарнитура с эвольвентной формой ножей: 1 – 1 %; 2 – 2 %; 3 – 3 %; Гарнитура с прямолинейной формой ножей: 4 – 1 %; 5 – 2 %; 6 – 3 %; *а* – зависимость длины волокна от степени помола; *б* – зависимость межволоконных сил связи от степени помола; *в* – зависимость разрывной длины от степени помола; *г* – зависимость сопротивления раздиранию от степени помола

Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д., Решетова Н.С. Теория и конструкция машин и оборудования отрасли. Часть 2: учебное пособие для студентов. Красноярск, 2014.
2. Патент 2314381 (РФ). Размалывающая гарнитура для дисковой мельницы / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, А.А. Набиева. 2006.
3. Патент 2307883 (РФ). Размалывающая гарнитура / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.Ф. Харин, А.П. Мухачев. 2006.
4. Патент 2365695 (РФ). Размалывающая гарнитура / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.Ф. Харин, А.П. Мухачев. 2006.

СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТНОГО СКИПИДАРА

Е.А. Медведев, Т.А. Рябцева, Д.А. Земцов, Н.А. Войнов

Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: denis_zemtsov.92@mail.ru

Сульфатный скипидар производится в основном на целлюлозно-бумажных заводах при производстве древесной целлюлозы. Его часто применяется при изготовлении лака и разбавителя масляных красок, также применяется в вареном воске и в креме для обуви. При производстве химических препаратов из сульфатного скипидара изготавливают душистые вещества, синтетические смолы, инсектициды, товары бытовой химии.

Сульфатный скипидар, вырабатываемый отечественными сульфат-целлюлозными предприятиями содержит согласно действующей нормативно-технической документации от 0.02 до 0.05% общей серы. [1]. Такой скипидар имеет существенные ограничения в применении, прежде всего из-за неприятности запаха и невозможности его применения для тонкого органического синтеза с целью получения душистых веществ, препаратов для здравоохранения, ветеринарии и т.д. Выполненные многочисленные исследования, а так же мировая практика использования сульфатного скипидара убедительно доказала, что он практически не имеет ограничений в своем применении, если массовая доля общей серы в нем не превышает 50 ppm. К сожалению, действующие на отечественных сульфат-целлюлозных предприятиях технологические схемы очистки скипидара от сероорганических соединений не позволяют получать сульфатный скипидар требуемого качества [2].

В связи с этим целью работы является создание способа очистки сульфатного скипидара на основе термической ректификации.

Одним из наиболее простых и доступных методов очистки сульфатного скипидара сырца является его ректификация. При разгонке сульфатного скипидара большая часть содержащейся в нем серы уходит с низкокипящими фракциями. Так, с фракцией, перегоняющийся до температуры 155 °С, переходит 0.03% серы, с фракцией в интервале температур 156–158 °С – 0.008% и при температуре 160–162 °С только 0.004% серы. Эффект очистки достигается за счет того, что удаляемые серосодержащие соединения имеют более низкую температуру кипения, чем терпеновые углеводороды. Так, для выделения α-пинена, содержащего менее 0.02% серы, сырой сульфатный скипидар, содержащий 0.5–0.8% серы, подавали в среднюю часть непрерывно-действующей колонны (d=30см, высота слоя насадки 10.6 м) при 26.6 кПа.

Представляет интерес способ очистки сульфатного скипидара, предложенный авторами [3]. Этот способ предусматривал отгонку низкокипящих соединений серы, рафинирование и дистилляцию рафината с получением пиненовой фракции при температуре кипения 154–164 °С, кареновой фракции при температуре кипения 164–177 °С и остатка при температуре 177°С.

Применение колонны термической ректификации [4] позволяет не только эффективно разделять термолабильные и не стойкие многокомпонентные смеси, но и имеет относительно низкое сопротивнение и рекомендуется при ректификации под вакуумом. Несомненным приемуществом таких колонн является небольшое количество жидкости на ступени и возможность отбора фракции по высоте колонны, за счет создания флегмы на каждой ступени.

При разделении скипидара в колонне с пластинчатой насадкой при термической ректификации, при которой из системы отводят тепло и тем самым создают флегму на каждой ступени [4–6] показана ее высокая эффективность, но из за полимеризации компонентов скипидара на пластинах требуется частая остановка процесса и очистка ступеней органическими растворителями.

Учитывая этот фактор для разделения скипидара рекомендуется применение ректификационных колонн с высоким массообменом на ступени в сочетании с термической ректификацией.

На кафедре МАПТ разработана ректификационная установка для исследования процесса термической ректификации (рис. 1).

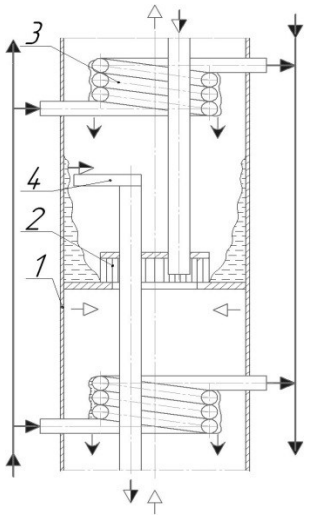
Для расчета термической ректификации обычно используют уравнение Релея [7], но практические данные показывают его сходимость только при низкой концентрации легколетучего компонента.

При всесторонних исследованиях реальных колонн термической ректификации [8, 9], было выявлено, что на эффективность ступеней влияет концентрация легколетучего компонента, количество конденсата на ступени, скорость пара и температура теплоносителя в дефлегматоре.

По результатам получены уравнения, позволяющее рассчитать эффективность ступени при термической ректификации (1, 2).

$$Ey_{ad} = 0{,}035\ m^{0.16}(G/L)^{-0.15}(H/h)^{0.4}(Re)^{0.24}, \quad (1)$$

где Ey_{ad} – эффективность ступени по паровой фазе при адиабатной ректификации; m – тангенс угла наклона равновесной кривой смеси; G – расход паровой фазы, кг/с; L – расход жидкой фазы, кг/с.



а



б

Рис. 1. Схема вихревой колонны термической ректификации а), общий вид ступени б). 1 – царга; 2 – вихревая ступень; 3 – змеевик; 4 – переточное устройство; - вода; - пар; - конденсат

$$Ey_{ther} = [1.9\ m^{-0.36}]\ Ey_{ad.}, \quad (2)$$

где Ey_{ther} – эффективость при термической ректификации; Ey_{ad} – эффективость при адиабатной ректификации.

При осуществлении расчета параметров колонны по выше представленному уравнению проводилось варьирование расходом и температурой подаваемой воды в дефлегматоры ступеней. Как установлено наименьшее число ступеней в колонне достигается при начальной температуре теплоносителя 50 °С (рис. 2), и организации ввода теплоносителя в змеевики параллельно, при этом влияние накладок градиента температур минимально, и возможно регулировать температуру конденсата на каждой ступени, а также достигается наибольший эффект от парциальной конденсации при укреплении паровой смеси.

Согласно полученным данным на 25 ступени колонны при температуре воды 10 °С Y_d = 92,5 % масс, а при 30–50 °С Y_d = 93,18% масс.

Полученные данные будут востребованы при расчете и конструировании оборудования в технологических линиях переработки растительного сырья.

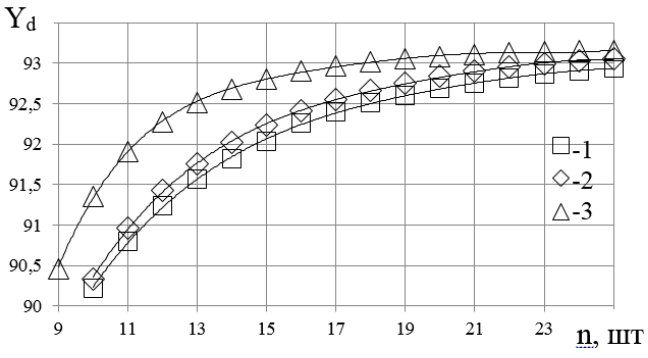


Рис. 2. Изменение концентрации пиненовой фракции (% мас) в парах по высоте колонны. Расчетные точки (1–3): при температуре воды на входе в змеевик: 1 – 10 °С; 2 – 30 °С, 3 – 50 °С.

Список литературы

1. Золин Б.А. Технология получения новых продуктов на основе скипидара (опыт внедрения). М., 1999. – 88 с.
2. Фейгус Э. И., Матюнина Н.Н. Производство очищенного скипидара из одорированного скипидара-сырца в ПО «Усть-Илимский ЛПК» // Гидролизная и лесохимическая пром-сть. 1991. №2. С. 28-30.
3. Способ очистки сульфатного скипидара. / Н.Н. Матюнина, Л.А. Громова, В. И. Савиных // Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. 1982. №19.
4. Патент 2437698 (РФ). Способ ректификации / Н.А. Войнов, В.А. Паньков, А.Н. Войнов. 27.12.2011.
5. Войнов Н.А., Жукова О.П., Войнов А.Н. Колонна с высокой разделяющей способостью на основе термической ректификации // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы науч–практ. конф. Барнаул, 2012.
6. Флореа О., Смигельский О. Расчёты по процессам и аппаратам химической технологии. М., 1971.

7. Олевский В.М., Ручинский В.Р., Кашников А.М., Чернышев В.И. Пленочная тепло– и массообменная аппаратура (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии). М., 1988. 240 с.
8. Voinov N.A., Zhukova O.P., Zemtsov D.A., Voinov A.N. Efficiency of a Vortex Contact Stage in Thermal Distillation // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50, N5. Pp. 707–712.
9. Voynov N.A., Zemtsov D.A., Zhukova O.P. Study of Thermal Rectification in a Column with Low Mass Transfer on the Steps // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51, N2. Pp. 174–181. DOI:10.1134/S0040579517020130.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В СРЕДЕ НЕПОЛЯРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

А.В. Протопопов, Д.С. Баев, О.В. Воротникова, А.Н. Гречко

Алтайский государственный технический университет, им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул (Россия), e-mail: a_protopopov@mail.ru

Этерификация полисахаридов с карбоновыми кислотами и производными карбоновых кислот является одним из наиболее универсальных превращений этих биополимеров. Это дает готовый синтетический доступ к широкому спектру ценных продуктов. Коммерческие процессы осуществляются исключительно в гетерогенных условиях из-за высокой вязкости растворов полисахаридов, высокой стоимости растворителей и простоты процедуры обработки в случае многофазных превращений. Один из них направлен на полностью функционализированные производные, поскольку частичное превращение приводит в основном к нерастворимым полимерам, особенно в случае целлюлозы. Были изучены различные растворители и даже специальные смеси растворителей для гомогенного ацилирования в лабораторном масштабе. Эти гомогенные реакции позволяют синтезировать хорошо растворимые, частично дериватизированные полимеры и являются предпосылкой для применения «современных» органических реагентов, дающих широкое структурное разнообразие. Для целлюлозы и хитина разработка новых растворителей ознаменовала новую эру функциональных полимеров на биооснове. Как обычные органические растворители, так и многокомпонентные растворители все еще широко изучаются для процедур этерификации, дающих новые структуры.

В ходе нашей работы проведено изучение влияния различных катализаторов на ацилирование целлюлозы бензойной кислотой в присутствии тионилхлорида в среде четыреххлористого углерода.

В качестве катализаторов использовались неорганические электролиты. Синтезы бензоатов целлюлозы проводили в течении 3 ч при температуре 45 °С. Полученные продукты промывались от непрореагировавшей бензойной кислоты и анализировали на содержание связанной бензойной кислоты. Полученные данные пересчитывали на степень замещения в сложном эфире целлюлозы.

Как показывают полученные данные, в присутствии хлорида натрия реакционная способность снижается, при этом добавление к системе серной кислоты никак не изменяет протекание реакции. В присутствии хлорида алюминия реакция ускоряется для системы в среде четыреххлористого углерода. Добавление к данной системе серной кислоты приводит к существенному ускорению реакции более чем в два раза. Использование хлорида олова приводит к снижению реакционной способности практически в два раза. Присутствие серной кислоты никак не влияет на реакционную способность в данном случае. Присутствие сульфата алюминия значительно ускоряет протекание реакции.

Проведенный анализ методом ИК-спектроскопии показал незначительное изменение в области поглощения 1730 $см^{-1}$, характерной для колебаний карбонильной группы в сложных эфирах.

Для продуктов, полученных в присутствии сульфата алюминия наблюдается аналогичная картина. Но при этом увеличивается интенсивность полос поглощения в области 1730 $см^{-1}$.

Таблица 1. Степень замещения бензоатов целлюлозы

№	Катализатор	Степень замещения	№	Катализатор	Степень замещения
1	Без катализатора	0,37	9	$AlCl_3$. $Al_2(SO_4)_3$	1,35
2	$AlCl_3$	0,42	10	$AlCl_3$. $Al_2(SO_4)_3$, H_2SO_4	2,07
3	$AlCl_3$. H_2SO_4	1,15	11	$Al_2(SO_4)_3$	2,09
4	NaCl	0,30	12	$Al_2(SO_4)_3$, H_2SO_4	2,34
5	NaCl, H_2SO_4	0,31	13	$CaSO_4$	0,91
6	$SnCl_2$	0,26	14	$CaSO_4$, H_2SO_4	0,49
7	$SnCl_2$, H_2SO_4	0,19	15	$CaCl_2$	0,40
8	H_2SO_4	0,27	16	$CaCl_2$, H_2SO_4	0,45

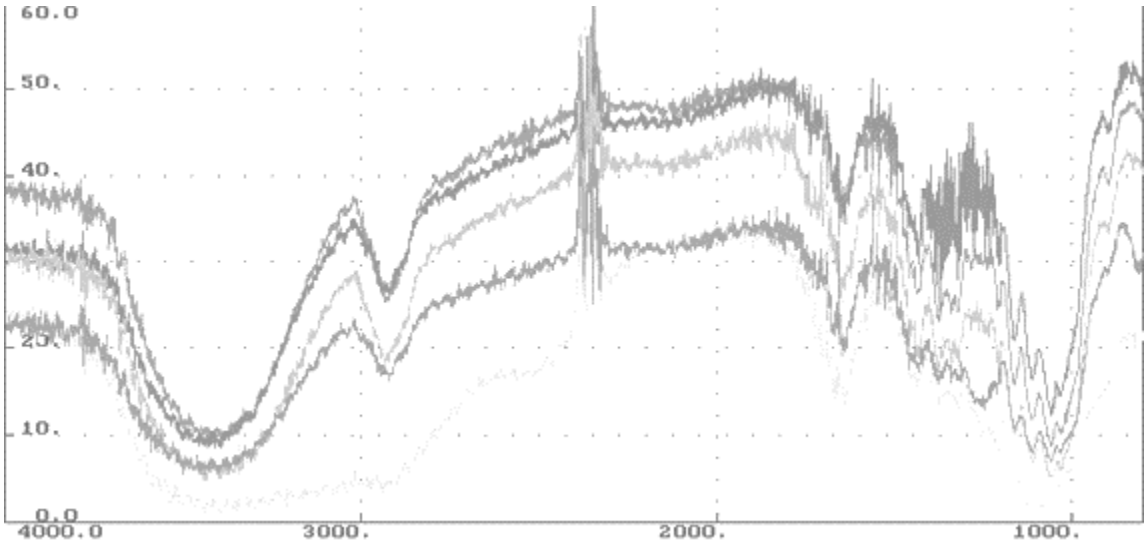


Рис. 1. ИК спектры исходной целлюлозы (зеленый) и продуктов взаимодействия с бензойной кислотой

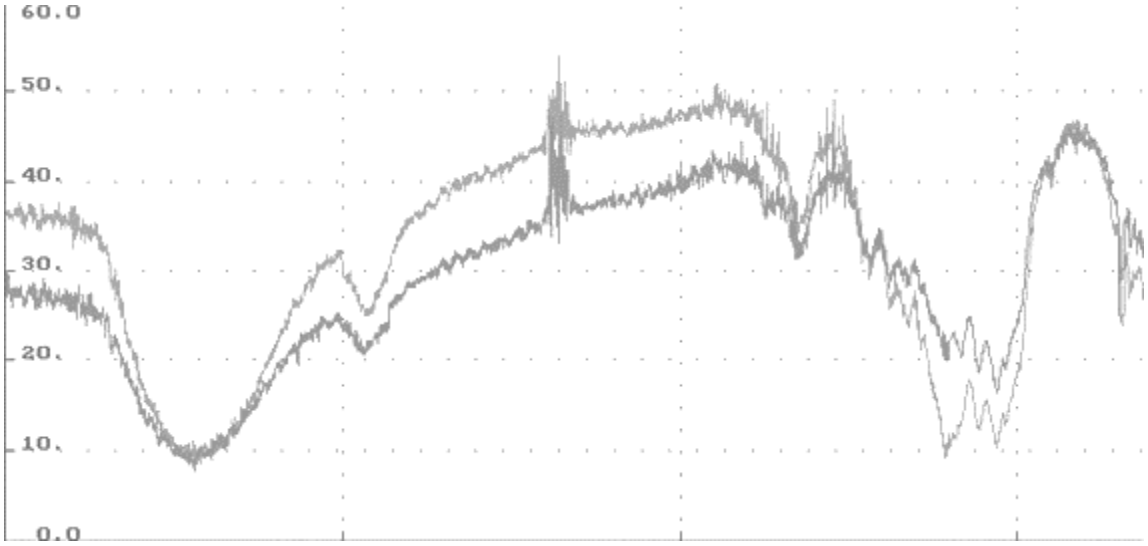


Рис. 2. ИК спектры продуктов взаимодействия с бензойной кислотой.

Список литературы

1. Heinze T., Liebert T., Koschella A. Esterification of Polysaccharides. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 2006. P. 240.
2. Протопопов А.В., Баев Д.С., Воротникова О.В., Гречко А.Н. Подбор системы ацилирования целлюлозы в инертных растворителях // Уральский научный вестник. 2019. Т. 5, №12. С. 31–34.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ ОМЫЛЕНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В СОАПСТОКАХ

А.В. Протопопов, Ю.Е. Серова

Алтайский государственный технический университет, им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул (Россия), e-mail: a_protopopov@mail.ru

Представленная работа посвящена изучению процессов омыления соапстоков подсолнечного масла.

Задачей нашего исследования являлось создание способа получения натурального мыла, осуществляемого при температурном режиме не выше 100 °С при нормальном атмосферном давлении, из отходов маслоэкстракционного производства, со стабильным пенообразованием и органолептическими показателями, сохраняющее

весь образующийся в процессе омыления глицерин, не содержащее поваренной соли, синтетических добавок и отдушек, не имеющее отходов.

Кинетические закономерности представляют большое значение в технологических расчетах для определения параметров процесса, расчета процессов массопередачи и тепловых параметров аппаратуры. В ходе проделанной работы определены кинетические закономерности, которым подчиняется процесс омыления соапстока растительного масла в приведенных условиях синтеза.

В ходе нашей работы было проведено взаимодействие соапстока с концентрированным раствором щелочи при температурах от 60 до 90 °С. Для интенсификации процесса омыления жирных кислот и триглицеридов в соапстоке было решено увеличить реакционную поверхность. Для этого в растительное масло добавляли пенообразующий агент. В результате омыления соапстока в присутствии катализатора был получен продукт пастообразной консистенции, без образования подмыльного щелока. Полученный продукт отличается небольшим щелочным значением pH ≈ 8, в результате не требуется дополнительного высаливания готового мыла и промывки от непрореагировавшей щелочи.

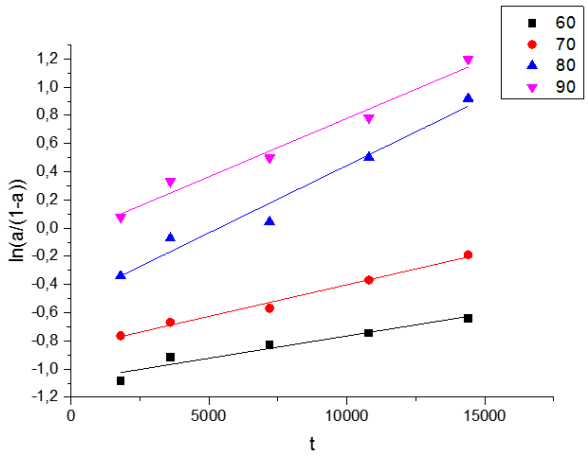
Полученные соли жирных кислот высушивались на воздухе. Впоследствии методом титрования определяли количество полученных солей жирных кислот (табл. 1). Анализ полученных продуктов на свободную щелочь показал ее содержание в пределах 0,15–0,35%.

Кинетика реакции омыления соапстока подсолнечного масла подчиняется уравнению Праута-Томпкинса. По данным кинетическим закономерностям определены константы скорости реакций и определена энергия активации. Коэффициент корреляции полученных зависимостей составляет 95–98 (рис.).

По полученным анаморфозам были рассчитаны константы скорости реакции омыления соапстока растительного масла (табл. 2).

Таблица 1. Содержание мыла в полученных продуктах

Время, ч	Температура синтеза, °С			
	60	70	80	90
0,5	25,3	31,8	41,6	51,9
1	28,6	33,9	48,2	58,2
2	30,4	36,2	51,1	62,2
3	32,2	40,9	62,3	68,6
4	34,5	45,3	71,5	76,8



Кинетические анаморфозы омыления соапстока

Таблица 2. Константы скорости омыления соапстока

Температура синтеза, °С	$k \times 10^5$, c^{-1}
60	3,16
70	4,48
80	8,27
90	9,55

Список литературы

1. Sonntag N.O.V. Structure and composition of fats and oils // Bailey's Industrial oil and Fat Products, New York: Wiley-Interscince. 1979. Vol. 1. 4th ed. Pp. 292–317.
2. Протопопов А.В., Шлеина А.Н., Курис Ю.Е., Шумилова Е.Ю., Бобровская С.А. Исследование возможности амидирования триглицеридов жирных кислот // Актуальная биотехнология. 2018. №3 (26). С. 188–191.
3. Протопопов А.В., Курис Ю.Е., Шлеина А.Н., Голод А.В., Бовина А.Е. Изучение оптимальных условий амидирования триглицеридов жирных кислот // Проблемы научной мысли. 2018. Т. 3, №12. С. 22–25.
4. Протопопов А.В., Курис Ю.Е., Вагина Д.С., Тупилкина В.А. Получение мыл из растительного масла // News of science and education. 2019. Vol. 5, N6. Pp. 57–60.

ИК-СПЕКТРЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГУАРОВОЙ КАМЕДИ

И.И. Осовская, А.П. Васильева, А.В. Курзин

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: iraosov@mail.ru

Применение камеди обусловлено ее растительным происхождением, нетоксичностью и биоразлагаемостью. В использовании растительных полимеров особое место занимают различные камеди в качестве стабилизаторов, загустителей, гелеобразователей в медицине, фармацевтике, в пищевой промышленности [1–5].

Отсутствие поверхностной активности исследуемой гуаровой камеди является ограничением ее использования для получения пленок с различными специфическими функциями.

В связи с этим целью данного исследования является получение модифицированной гуаровой камеди посредством частичного замещения гидроксогрупп различными модифицирующими агентами для повышения поверхностной активности. Новым в работе является изучение коллоидно-химических свойств модифицированной гуаровой камеди. В работе использована очищенная гуаровая камедь, чистота которой подтверждена Методом ИК-Фурье-спектроскопия. В качестве модифицирующего агента использовали пропионовый ангидрид. ИК-спектры исходной и модифицированной гуаровой камеди представлены на рисунке 1.

Как видно, в области 3600–2600 $см^{-1}$ наблюдается понижение количества –ОН групп, связанное с реакцией взаимодействия камеди с пропионовым ангидридом. Пик метильной группы 2960 $см^{-1}$ внесен пропионовым ангидридом. Колебания в области 2900–2600 $см^{-1}$ соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям метильных групп. Наличие небольшого пика в районе 1700 $см^{-1}$ может свидетельствовать о наличии карбоксильных групп в исходной гуаровой камеди, образовавшихся за счёт окисления первичных спиртовых групп в боковых цепях. Исчезновение этого сигнала в районе 1700 $см^{-1}$ может свидетельствовать об этерификации гидроксильными группами модификатора. С другой стороны, эта полоса поглощения может быть обусловлена наличием примеси. Этими же причинами можно объяснить наличие пика 1603 $см^{-1}$, соответствующему солям карбоновых кислот, которые могли появиться в процессе выделения камедей при добавлении щелочей.

Полосы поглощения в диапазоне 1200–970 $см^{-1}$ соответствуют циклическим простым эфирам с большими циклами (пираноидным кольцом), а также первичным и вторичным спиртовым группам. В спектре модифицированной гуаровой камеди увеличивается полоса поглощения 1056 $см^{-1}$, соответствующая первичным гидроксилам. Это возможно связано с изменением соотношений между первичными и вторичными гидроксогруппами в результате реакции. Диапазон 1400–1200 $см^{-1}$ связан с деформационными колебаниями атомов углерода, а полосы поглощения в диапазоне 1700–1500 $см^{-1}$ в ИК-спектрах относятся к двойным связям. ИК-спектры модифицированной гуаровой камеди подтверждают протекание реакции гуаровой камеди с пропионовым ангидридом.

На рисунке 2 показано отсутствие поверхностной активности (G) немодифицированной формы гуаровой камеди во всей области концентраций (G=0). На рисунке 2 показано влияние модификации на поверхностное натяжение камеди. Измерение поверхностного натяжения проводили на приборе Дю-Нуи методом отрыва кольца при температуре 25 °C. На основании полученных экспериментальных данных была построена зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов.

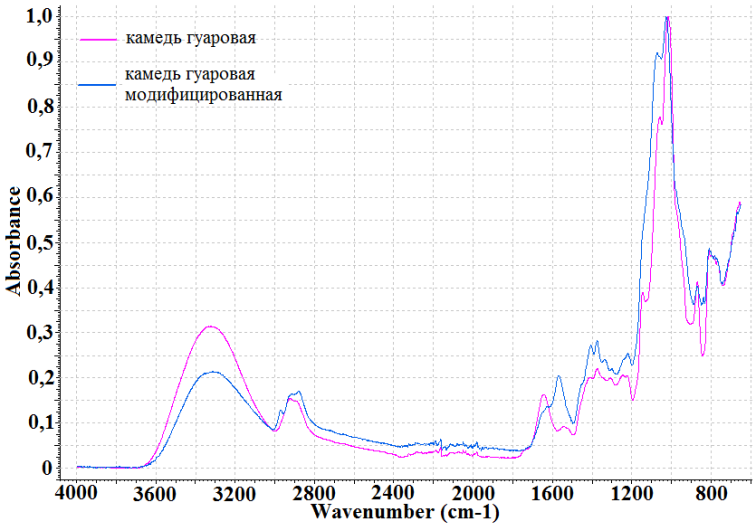


Рис. 1. ИК-спектр исходной и модифицированной гуаровой камеди

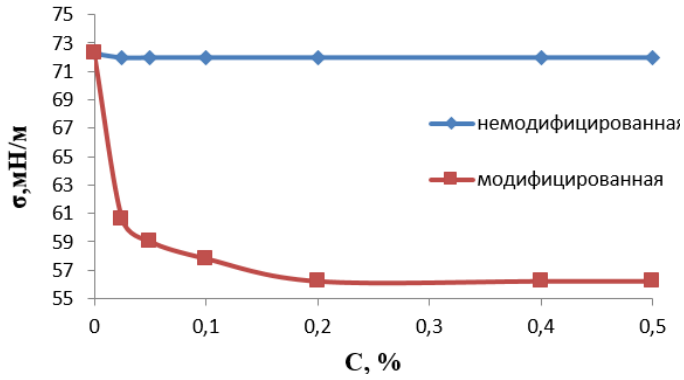


Рис. 2. Поверхностное натяжение немодифицированной и модифицированной формы гуаровой камеди

На рисунке 2 показано уменьшение поверхностного натяжения с ростом концентрации раствора, которое при определенной концентрации практически не изменяется. Для модифицированной камеди при pH=6,5 критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) равна 0,2 %.

Расчет поверхностной активности проводили по известной формуле [6]:

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma_{ккм}}{C_{ккм}} = 7{,}9 \ {}^{мДж * м}/_{кг},$$

где σ_0 – поверхностное натяжение на границе с воздухом, мН/м; $\sigma_{ккм}$ – поверхностное натяжение растворов на границе с воздухом при ККМ, мН/м; $C_{ккм}$ – критическая концентрация мицеллообразования, г/л.

Установлена стабильность гуаровой камеди до и после модификации при температуре не выше 60 °С и pH 6–9. При повышении температуры наблюдается расслоение раствора, которое исчезает при его охлаждении. Выявлено понижение в несколько раз условной вязкости для модифицированной камеди, а именно, с 55 до 11 сек при концентрации раствора – 1% и резкое снижение времени растворения в сравнении с немодифицированной формой, с 24 ч до 5–10 мин при температурах 25–35 °С. Исследования показали хорошую плёнкообразующую способность модифицированной гуаровой камеди, полученной из 2% раствора, что позволило получить тонкие и гибкие полимерные пленки, нерастворимые в воде при температурах до 70 °С в кислой/щелочной среде в течение 90 и 60 мин соответственно. Это позволяет использовать камедь в медицине для инкапсулирования. На приборе Impact Tester 807 определена прочность пленок, которая значительно выше для модифицированной камеди, что позволяет ее использовать в композиции лакокрасочных материалов в качестве связующего [7].

Выводы

1. Проведена модификация гуаровой камеди с целью повышения ее поверхностной активности. Доказательством получения модифицированной камеди являются измеренные ИК-спектры, свидетельствующие об этерификации гидроксильными группами модификатора.

2. Модификация гуаровой камеди приводит к повышению поверхностной активности, что позволяет использовать её для получения полимерных пленок с различными специфическими функциями. В частности, в медицине для инкапсулирования.

Список литературы

1. Шикова Ю.В., Лиходед В.А., Кадырова З.Р., Епифанова А.В., Елова Е.В., Лиходед А.В., Хасанов Т.А., Бахтиярова С.Б. Современные вспомогательные вещества в изготовлении лекарств // Фармация. 2011. №6. С. 39–42.
2. Патент 2646468 (РФ). Косметический и/или оздоровительный биологически активный препарат / А.В. Серебрянская. 2018.
3. Дзюбенко Н.И., Дзюбенко Е.А., Потокина Е.К., Булынцев С.В.. Гуар Cyamopsis tetragonoloba (L.) Taub.: характеристика, применение, генетические ресурсы и возможность интродукции в России // Сельскохозяйственная биология. 2017. Т. 52, №6. С. 1116–1128.
4. Патент 2582612 (РФ). Способ изготовления состава, содержащего модификатор реологии / Джонс К.С., Ялдизкая Н., Пинна Р., Тидеман Й., Кюлеерс Р.Р.Ф. 2015.
5. Патент 2707072 (РФ). Композиция для получения твердого древесного топлива / Осовская И.И., Демьянцева Е.Ю., Бородина А.М., Васильева А.П. 2019.
6. Осовская И.И., Демьянцева Е.Ю., Андранович О.С. Определение поверхностного натяжения методом отрыва кольца Дю-Нуи. СПб., 2016. С. 24.
7. Vasilyeva A.P., Osovskaya I.I. Surface activity of modified forms of guar gum – binder paint materials // 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists. SPb. 2019. P. 104.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДЫ В СИСТЕМЕ ДИОКСИД ТИТАНА – ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.И. Осовская, С.А. Горбачев, Н.Н. Химич

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: iraosov@mail.ru

Одно из перспективных направлений в решении экологических проблем очистки воды от органических примесей является использование веществ, имеющих фотокаталитические свойства. В этом случае под воздействием солнечного света происходит фотодеградация органических загрязнений. Создание таких веществ на основе полимерного связующего открывает широкий спектр возможностей. Развитие современной науки и техники позволяет создавать гибридные материалы на основе природных полимеров с использованием наноразмерных частиц в качестве наполнителя. Таким полимером является целлюлоза и всевозможные ее производные. Основными достоинствами растительных полимеров является биодеградируемость и биовозобновляемость. [1, 2]

Цель данного исследования –тся синтез и оценка фотокаталитических свойств органо-неорганических гибридов на основе системы диоксид титана – эфир целлюлозы. В качестве полимерной матрицы использовали эфиры целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза и гидратцеллюлоза), и тетраизопропоксититан для синтеза наночастиц оксида титана (TiO_2). Как показали наши исследования для синтеза гибридов важна чистота применяемых объектов, в частности карбоксиметилцеллюлозы и гидратцеллюлозы. Продажные препараты не обладают необходимой чистотой. В связи с этим нами проведен синтез указанных производных целлюлозы.

КМЦ получали методом, состоящим из модификаций методик, описанных в статьях российских и зарубежных авторов. [3] 10 г воздушно-сухой целлюлозы помещается в круглодонную колбу объемом 500 см^3, содержащую смесь из 100 см^3 2-пропанола и 60 см^3 20% NaOH. После чего интенсивно перемешивается (около 300 об/мин) тефлоновой мешалкой при 25 °С в течение 2 ч. Затем, в полученную смесь вводится растворенные в 100 см^3 изопропанола 40 г монохлоруксусной кислоты в четыре стадии через каждые 15 мин. Данная смесь нагревается до 60° С при перемешивании (500 об / мин) в течение 4 ч. По истечении указанного промежутка времени в реакционную колбу вводят метанол с водой в соотношении 80/20. Полученный КМЦ фильтруется под вакуумом на воронке Бюхнера и трижды промывается смесью метанол/вода в соотношении 70/30 до нейтральной реакции промывных вод. Отмытый образец КМЦ растворяется в 100 см^3 воды и оставляется на 3 дня при 3 °С. Затем, КМЦ осаждается из раствора метанолом и извлекается центрифугированием (8000 об/мин, 10 мин). Таким образом получается образец КМЦ$_1$. К отделенной центрифугированием жидкой фазе прибавляется изопропанол, вследствие чего из раствора так же высаживается КМЦ и отделяется центрифугированием (8000 об/мин, 10 мин). Таким образом получается образец КМЦ$_2$. Конечные продукты сушатся при 20 °С в эксикаторе под вакуумом над кристаллами КОН.

Получение гидратцеллюлозы осуществлялось в несколько ступеней. С целью повышения реакционной способности и доступности функциональных групп 6,44 г исходной целлюлозы проводилась её активация (в течение суток) пропионовой кислотой, полученной следующим образом: к 7 см^3 дистиллированной воды добавляли 3-5 капель хлорной кислоты и затем, по каплям, через каждые 5–10 мин вводится 50 см^3 пропионового ангидрида. После процесса активации, к полученной ранее смеси прибавляется 60 г пропионового ангидрида и оставляется на 3 ч на водяной бане при Т= 50 °С. Полученный продукт высаживается в виде белых хлопьев в 1,5 дм^3 холодного водного раствора 15 г ацетата натрия с добавлением льда, при интенсивном (около 200 об/мин) перемешивании, при помощи капельной воронки. После, пропионат целлюлозы фильтруется на воронке Бюхнера под вакуумом и многократно промывается раствором гидрокарбоната натрия, а затем – дистиллированной водой. Отмытый пропионат сушится в эксикаторе под вакуумом над кристаллами КОН. 1г высушенного пропионата целлюлозы помещаются в круглодонную колбу объемом 500 см^3, куда затем прибавляется 20 см^3 40,5% раствора фосфата натрия. Реакционная колба с полученной смесью ставится на водяную баню и нагревается до 70 °С. Реакция идет в течение 5 мин, после чего, полученный гидратцеллюлозы отмывают от фосфора на воронке Бюхнера под вакуумом большим количеством дистиллированной воды.

Фотокаталитические свойства диоксида титана зависят от его кристаллической модификации, морфологии синтезируемых частиц, степени их нанодиспертности и однородности распределения по размерам, от способа и условия синтеза. Предварительные исследования показали преимущества использования диоксида титана в форме анатаза, который показал наибольшую фотокаталитическую активность, которую оценивали по деградации красителя метиленового голубого, интенсивность окраски которого понижается под действием ультрафиолетового облучения вследствие окисления красителя. [4–7],

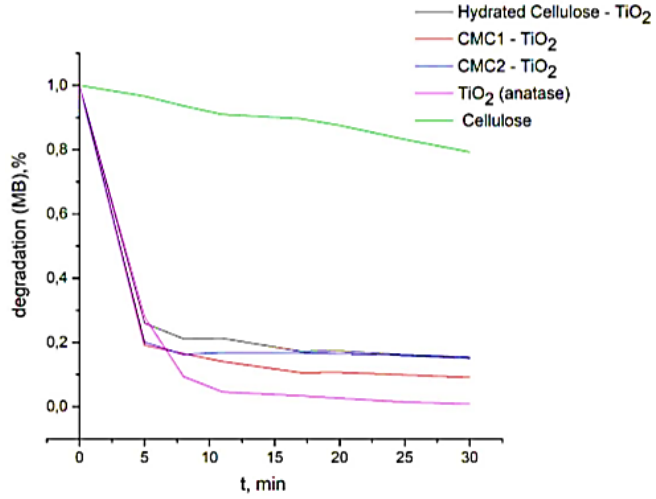
Нами разработан новый метод золь-гель синтеза диоксида титана в сольватотермальных условиях в среде уксусной кислоты или в среде ее гомологов масляной или капроновой, позволяющих получить высокоактивные

образцы диоксида титана. Наноразмерные частицы диоксида титана получены из тетраизопропоксититана. При температуре 200 °С тетраизопропоксититан перестраивается в диоксид титана в форме анатаза.

Тетраизопропоксититан представляет собой прозрачную жидкость в декане, использование которого обусловлено его стабильностью в качестве растворителя. Синтез гибридов эфиры целлюлозы – диоксид титана осуществляли введением в полученную основу абсолютно-сухого порошка производных целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза и гидратцеллюлоза). Реакционную смесь загружали в тефлоновый вкладыш автоклава, помещали в печь на 5 ч при температуре 200 °С. Через 5 ч прокаливание прекращали, смесь извлекали из автоклава, отфильтровывали и промывали через фильтр Шота.

Как указано выше и видно из рисунка, диоксид титана обладает значительной фотокаталитической активностью. Активность образующихся свободных радикалов при ультрафиолетовом облучении так высока, что как показали результаты исследования фотокаталитической деградации органические соединения - метиленового голубого окисляются до углекислого газа и воды. В связи с этим диоксид титана является перспективным материалом для очистки самых разных объектов от органических соединений, оксидов азота и серы, монооксидов углерода.

На рисунке 1 приведены зависимости фотокаталитической активности полученных гибридов (гидратцеллюлоза, КМЦ$_1$, КМЦ$_2$) и целлюлозы.



Сводный график процессов фотодеградации красителя метиленового голубого

На рисунке видно, что фотодеградация полученных гибридов практически близки к кривой фотодеградации образца сравнения (TiO_2). Следовательно, полученные гибриды обладают фотокаталитической активностью близкой к диоксиду титана.

Основные выводы:

1. Получены чистые препараты производных целлюлозы.
2. Разработан синтез органо-неорганических гибридов КМЦ$_1$ – TiO_2, КМЦ$_2$ – TiO_2, гидратцеллюлоза - TiO_2.
3. Показана хорошая фотокаталитическая активность органо-неорганических гибридов, позволяющая использовать их для очистки водных растворах от органических примесей.

Список литературы

1. Алешина Л.А., Гуртова В.А., Мелех Н.В. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе. Петрозаводск, 2014. 240 с.
2. El-Sakhawy M., Hassan M.L. Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues // Carbohydrate Polym. 2007. Vol. 67. Pp. 1–10.
3. Barba C., Montan D., Rinaudo M. Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis // Cellulose. 2002. V. 9. Pp. 319–326.
4. Осовская И.И., Горбачев С.А., Листратенко М.А., Химич Н.Н. Синтез органо-неорганического гибрида микрокристаллическая целлюлоза – оксид титана // Химические волокна. 2018. №5. С. 31–33.
5. Gorbachev S.A., Gorbunova M.A., Osovskaya I.I, Khimich N.N. Producing of nanocomposite on the base of microcrystalline cellulose (MCC) – Titanium dioxide TiO_2 // 14th International Saint Peterburg conference of young scientists «Modern problems of polymer science». November 12-14. 2018. С. 69.
6. Xiaobo Chen, Camuel S. Mao Titanium dioxide nanomaterials: properties, modifications, and applications // Chemical reviews. 2007. V. 107. N7. Pp. 2891–2959.
7. Verdier T. et al. Antibacterial activity of TiO_2 photocatalyst alone or in coatings on E. coli: the influence of methodological aspects // Coatings. 2014. V. 4, N3. Pp. 670–686.

КСАНТАНОВАЯ КАМЕДЬ – СВЯЗУЮЩЕЕ В НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ ДРЕВЕСНЫХ ГРАНУЛ

И.И. Осовская, А.М. Бородина, Е.Ю. Демьянцева

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: iraosov@mail.ru

Камеди представляют собой набухающие в воде или растворимые в ней полимеры моносахаридов – арабинозы, глюкозы, рамнозы, галактозы, уроновых кислот. Камеди, растворяясь в воде, образуют растворы, являющиеся чем-то средним между истинными и коллоидными растворами.

Ксантановая камедь представляет собой высокополимерное соединение, главным образом полученное из растительного патогенного микроорганизма рода Xanthomonas (рис. 1).

Ксантановая камедь благодаря высокой степени разветвленности хорошо растворяется в холодной и горячей воде, образуя вязкие жидкости. Широкое использование камеди обусловлено ее нетоксичностью и биоразлагаемостью [1–4]. Ксантановая камедь содержит более 90% основного вещества – галактомананов, что объясняет ее термостабильность при температуре выше 90 °С.

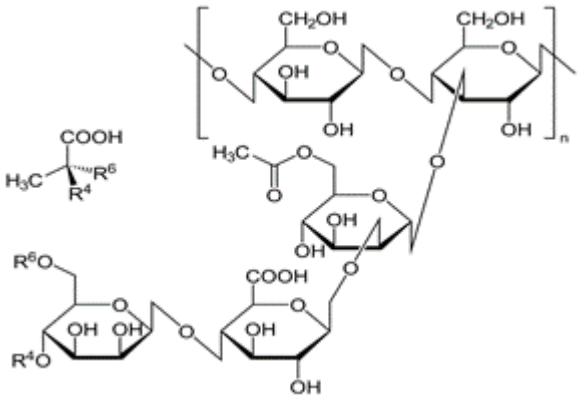


Рис. 1. Структурная формула ксантановой камеди

Исследование коллоидно-химических свойств растворов ксантановой камеди показало отсутствие их поверхностной активности при разных условиях pH и температур (рис. 2) [5, 6]. Это ограничивает области ее применения в качестве связующего в разнообразных композициях.

Цель данного исследования –использование ксантановой камеди в качестве связующего в новой технологии получения топливных древесных гранул – альтернативного источника энергии [7]. Использование ксантановой камеди для этой цели не приводит к заметному улучшению качества древесных гранул. Теплотворная способность древесных гранул зависит от фракционного состава исходного древесного сырья, механической прочности, истираемости, а также технологических факторов их получения. Основным недостатком древесных гранул по сравнению с такими видами топлива как уголь, природный газ и нефтепродукты является более низкая теплотворная способность. Вследствие этого актуальной задачей является получение древесных гранул с улучшенными физико-механическими характеристиками и повышенной теплотворной способностью.

Для повышения эффективности использования ксантановой камеди в качестве связующего для улучшения механической прочности гранул было необходимым улучшить адгезионную способность ксантановой камеди, то есть повысить ее поверхностную активность, которая, как указано выше и подтверждается измерением поверхностного натяжения по методу Дю-Нуи, отсутствует (рис. 2).

Для повышения поверхностной активности проведена модификация камеди. В качестве модификатора использовали ангидрид уксусной кислоты.

Камедь выдерживали в ангидриде в течение суток для улучшения диффузии молекул ангидрида в полимер, данную смесь нагревали в колбе с дефлегматором в течение 3 часов при температуре не выше 80 °С, смесь промывали простым эфиром от остатков ангидрида, отфильтровывали, порошок сушили до полного испарения эфира.

Образование модифицированных форм приводит к понижению поверхностного натяжения до концентрации 0,2% (критическая концентрация мицеллообразования), что указывает на приобретение камедью поверхностной активности (рис. 3).

Модифицированную камедь использовали в качестве связующего для упрочнения древесных гранул. В таблице представлены показатели качества древесных гранул, композицию которых составляют отходы древесного сырья (опилки – 90%, кора – 10%), обработанные модифицированной камедью.

Как видно из таблицы лучшие показатели древесных гранул (незначительная пылимость, высокие показания насыпной плотности, твердости и теплотворной способности) получены при использовании модифицированной ксантановой камеди.

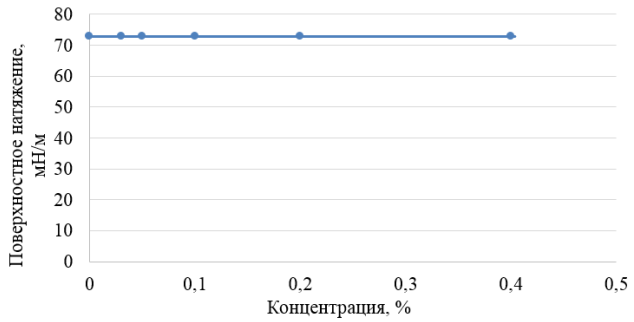


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения раствора немодифицированной ксантановой камеди от концентрации

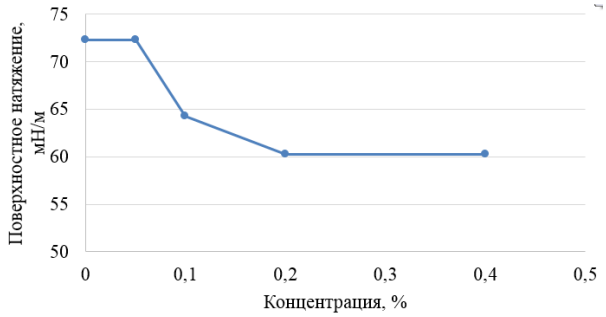


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения раствора модифицированной ксантановой камеди от концентрации

Показатели качества древесных гранул

Древесные гранулы	Связующее	Пылимость, %	Насыпная плотность, кг/м^3	Твердость, %	Теплотворная способность древесных гранул, МДж/кг	Влажность, %
1	Немодифицированная ксантановая камедь	7,0	500	91,0	16,2	12,0
2	Модифицированная ксантановая камедь	1,5	800	97,5	20,8	6,0

Основные выводы:

1. Проведена модификация ксантановой камеди ангидридом уксусной кислоты, что позволило улучшить ее адгезионную способность и повысить поверхностную активность.

2. Получена композиция для изготовления твердого древесного топлива, которая содержит в качестве связующего модифицированную ксантановую камедь.

3. Определены показатели качества древесных гранул, композицию которых составляют отходы древесного сырья (опилки – 90 %, кора – 10 %), обработанные модифицированной камедью.

Список литературы

1. Borges, C., Vendruscolo, C. Xanthan Gum: characteristics and operational conditions of production // Semina: Ciências Biológicas e da Saúde. 2008. Vol. 29. Pp. 171–188.
2. Kranenburg, R.V., Boels I.C., Kleerebezem M., Vos, W.M. Genetics and engineering of microbial exopolysaccharides for food: approaches for the production of existing and novel polysaccharides // Current Opinion in Biotechnology. 1999. Vol. 10. Pp. 498–504.
3. Lopes B.De M., Lessa V.L., Silva B.M., da Silva Carvalho Filho M.A., Schnitzler E., Lacerda L.G. Xanthan gum: properties, production conditions, quality and economic perspective // Journal of Food and Nutrition Research. 2015. Vol. 54, N3. Pp. 185–194.
4. Alhalmi A., Alzubaidi N., Altowairi M., Almoiliqy M., Sharma B. Xanthan gum, its biopharmaceutical applications: an overview // World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences. 2017. Vol. 7, N1, Pp. 1536–1548.
5. Бородина А.М., Осовская И.И. Влияние температуры и pH среды на физико-химические свойства ксантановой камеди и её модификаций // 15 Международная Санкт-петербургская конференция молодых ученых. СПб. 2019. С. 210.
6. Бородина А.М., Осовская И.И. Физико-химические свойства растворов ксантановой камеди // VI Международная конференция «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» им. А. А. Яковкина. СПб, 2019. С. 31–32.
7. Патент 2707072 (РФ). Композиция для получения твердого древесного топлива / И.И. Осовская, Е.Ю. Демьянцева, А.М. Бородина, А.П. Васильева. 2019.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ БЕРЕЗЫ. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ВЫХОД И СТРУКТУРУ ПОЛИСАХАРИДОВ

А.В. Зыкова

Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, Томск, Томская обл., 634050 (Россия), e-mail: anastasya.zykova@mail.ru

Актуальность. Растения являются незаменимым источником сырья для пищевой промышленности, производства одежды и строительных материалов. Но это лишь малая часть из возможных способов их использования. С каждым годом становится актуальнее исследование свойств растительного сырья, которое является перспективой современных фармацевтических разработок.

Для сохранения природных ресурсов нужны новые, современные, быстрые и эффективные способы экстракции полезных веществ. Поэтому является актуальной задачей исследование эффективности получения полисахаридов с использованием ультразвуковой ванны на частоте 25, 37 и 80 кГц.

Объектом для исследований являлось сырьё листьев берёзы повислой – *Betula pendula* Roth. (*Betula verrucosa* Ehrh.) и берёзы пушистой – *Betula pubescens* Ehrh, сем. Берёзовых – Betulaceae) - ценное сырьё для получения полисахаридов, обладающих гиполипидемической активностью [1]. Преимуществом данных препаратов перед другими секвестрантами заключается в отсутствии токсического воздействия на организм.

Цель. Исследовать влияние ультразвукового воздействия на количественный выход полисахаридов, их молекулярную массу и содержание примесей (белка) при экстракции, а также определить влияние ультразвука частотой 25 кГц на нативный препарат водорастворимых полисахаридов.

Материалы и методы. Исчерпывающие экстракции полисахаридов листьев берёзы проводились различными методами: общепринятым способом [2] и с использованием ультразвуковой ванны на частоте 25, 37 и 80 кГц. Навеску измельчённых (2-4 мм) листьев берёзы массой 5 г экстрагировали (водой очищенной) в соотношении 1 : 20. Длительность экстракции составляла 30 минут, процедуру экстракции повторяли до отрицательной реакции на полисахариды фенол-серным методом [3]. Для интенсификации процесса извлечения полисахаридов применяли ультразвуковую ванну «Elmasonic P» на частоте 37 и 80 кГц, а также ультразвуковую ванну «Unitra Unima Olsztyn UM-4 » на частоте 25 кГц.

Для эффективного осаждения полисахаридов этанолом, каждое извлечение упаривали при помощи роторного испарителя в 4–5 раз. Затем приливали спирт этиловый (95%) в соотношении 1:3. После отстаивания в холодильнике в течение 12 ч осадок центрифугировали, растворяли в очищенной воде и упаривали в 2 раза. Для очистки от низкомолекулярных примесей использовали диализ через полупроницаемую мембрану «Thermo Scientific SnakeSkin» с размером пор 3,5 кДа в течение 48 ч против воды очищенной при комнатной температуре. Затем раствор замораживали и лиофильно высушивали на лабораторной установке «IlShin BioBase MCFD8508». Содержание примесей в образцах, экстрагированных на водяной бане и ультразвуком на частоте 25, 37, 80 кГц, определяли методом Лоури [4]. Степень деструкции полисахаридов определяли при помощи эксклюзионной ВЭЖХ.

Также был проведён эксперимент по деструкции нативных полисахаридов. Для этого полисахариды, полученные путём обычной водной экстракции, растворяли в очищенной воде и подвергали воздействию ультразвука. Первый образец (ПСБ1): навеска 5 мг в 5 мл растворителя, длительность воздействия ультразвука 25 кГц составляла 0,5 ч; второй образец (ПСБ2): навеска 5 мг в 5 мл растворителя, длительность воздействия ультразвука – 1 ч. Затем данные образцы также были лиофильно высушены. Для того, чтобы определить степень деструкции полученных полисахаридов определяли молекулярно-массовое распределение всех полученных образцов.

Результаты. Таким образом, в результате эксперимента выявлено положительное влияние ультразвука на процесс экстрагирования полисахаридов берёзы, а также подобрана оптимальная частота ультразвука: 25 кГц, кратность извлечений составила 12, измельчённость сырья 0,2–0,4 мм , соотношение сырья и экстрагента 1 : 20. Использование экстракции на водяной бане, а также экстракций при помощи ультразвука с частотой 37 и 80 кГц оказалось менее эффективно в связи с меньшим выходом полисахаридов (рис. 1).

Считается, что использование ультразвука с частотой более 40 кГц приводит к деструкции биологически активных веществ, поэтому не применяется при изготовлении фитопрепаратов. Однако результаты ВЭЖХ показали, что время удерживания образцов, экстрагированных с использование ультразвуковой ванны, существенно не изменяется, что говорит о незначительной степени деструкции полисахаридов даже на частоте 80 кГц.

Содержание белка определяли методом Лоури. Результаты исследования представлены на рисунке 2. Таким образом, выявлено, что увеличение экстракции полисахаридов сопровождается значительным увеличением экстракции примесных белков. При этом, согласно результатам, представленным в таблице, видно, что сумма полисахаридов, экстрагированных с применением ультразвука, значительно превышает количественные показатели при экстракции обычным способом. Поэтому, несмотря на повышенное содержание белка, ультразвуковая экстракция остаётся более эффективным методом выделения полисахаридов.

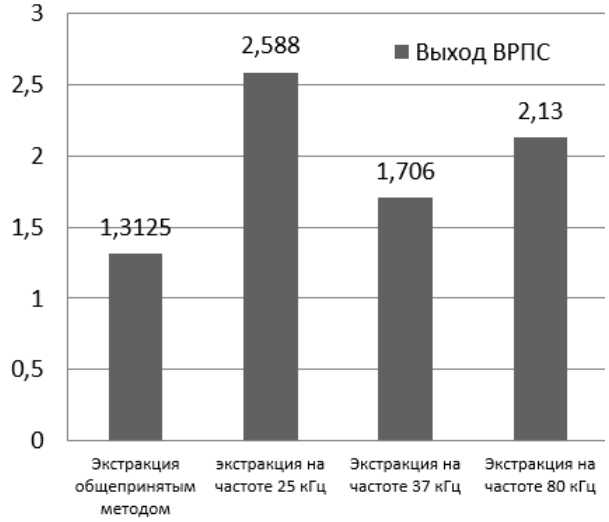


Рис. 1. Выход (%) ВРПС при различных способах экстракции



Рис. 2. Содержание белка (%) при различных способах экстракции

Содержание белка и полисахаридов в зависимости от вида экстракции

Наименование экстракции	Масса образца, г	Белок, %	Полисахариды, %
Экстракция на водяной бане	0,06565	18,15	81,85
Экстракция на частоте 25 кГц	0,1294	29,915	70,085
Экстракция на частоте 37 кГц	0,0853	25,37	74,63
Экстракция на частоте 80 кГц	0,1065	23,6	76,4

Далее нами исследована возможность деструкции нативных полисахаридов. Результаты анализа молекулярно-массового распределения показали, что время удерживания основной высокомолекулярной фракции значительно увеличилось: для образца полисахаридов, полученных водной экстракцией составило 11,44 мин, ПСБ1 – 12,73 мин, а для ПСБ2 – 14 мин. Таким образом, молекулярная масса полисахаридов вне клеточной стенки сырья при воздействии ультразвука снижается, следовательно наблюдается явление деструкции полисахаридов.

Заключение.

1. Ультразвуковое воздействие частотой 25 кГц значительно повышает выход полисахаридов (в 2 раза), при этом не происходит их разрушения.

2. Ультразвуковое воздействие способствует увеличению выхода примесей (белка), что потребует дополнительной очистки препарата.

3. Воздействие ультразвука 25 кГц на нативные полисахариды приводит к значительному снижению их молекулярной массы.

Таким образом, можно сделать вывод, что ультразвук частотой 25 кГц можно использовать для повышения выхода полисахаридных комплексов при экстракции измельчённого сырья листьев берёзы. Однако не рекомендуется подвергать ультразвуковому воздействию готовые препараты полисахаридов, например, чтобы снизить временные затраты на растворение их в воде или других растворителях, так как это приведёт к разрушению и потере качественных характеристик.

Список литературы

1. Ровкина К.И., Буйко Е.Е., Иванов В.В., Гурьев А.М., Белоусов М.В. Скрининг гиполипидемической активности растительных полисахаридов // Традиционная медицина. 2019. №2.
2. Патент 26578119 (РФ) Средство, обладающее иммуномодулирующей активностью / Данилец М.Г., Гурьев А.М., Трофимова Е.С., Лигачёва А.А., Шерстобоев Е.Ю., Белоусов М.В., Юсубов М.С., Тобольжина С.А., Ровкина К.И., Кривощеков С.В. 27.01.2017
3. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F.Colorimetric method for determination of sugars and related substances // Analytical Chemistry. 1956. Vol. 28. Pp. 350–356.
4. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent // J. Biol. Chem. 1951. V. 19. Pp. 265–275.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРЕДОБРАБОТКИ ШЕЛУХИ ОВСА НА КАЧЕСТВО ЭТАНОЛА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ЕГО ДЕГИДРАТАЦИИ В ЭТИЛЕН

Е.А. Скиба[1], Е.В. Овчинникова[2], Г.Ф. Миронова[1], С.П. Банзаракцаева[2], В.В. Будаева[1], В.А. Чумаченко[2], Е.И. Кащеева[1]

[1]Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: eas08988@mail.ru

[2]«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090 (Россия)

Биорефайнинг целлюлозосодержащего сырья в продукты с высокой добавленной стоимостью является востребованным направлением промышленности и полностью соответствует принципам циркулярной экономики [1]. Первоначально целевым продуктом переработки целлюлозосодержащего сырья был преимущественно топливный этанол, но в настоящее время на основе биоэтанола разрабатываются комплексные мультисырьевые и мультипродуктовые производства с гибкой экономической регулировкой [2]. В частности, «зелёный» этилен, получаемый из целлюлозосодержащего сырья через этанол и применяемый в производстве полимеров на его основе, является одним из актуальных продуктов химического и биотехнологического инжиниринга [3]. При размещении производств в непосредственной близости от складов сырья, производство этилена и полиэтилена из него конкурентоспособно по отношению к традиционному производству этилена из продуктов нефтехимии [4]. В указном случае требуется исследование влияние способов переработки растительного сырья на полупродукты и продукты, получаемые из него.

В данной работе в качества сырья использована шелуха овса – распространённый сельскохозяйственный отход. Это очень технологичное сырьё: оно не требует измельчения, в отличие от других видов целлюлозосодержащего сырья; складируется непосредственно на зерноперерабатывающих заводах, а так как целевым компонентом является зерновка, то себестоимость шелухи нулевая. В работе [5] приведен химический состав и обоснована целесообразность переработки шелухи овса по биотехнологическому маршруту.

Получение этилена из шелухи овса, представленное в данной работе, включает следующие химические и биотехнологические стадии: предварительную химическую обработку, ферментативный гидролиз полученного полупродукта, спиртовое сбраживание ферментативного гидролизата, выделение и очистку спирта с помощью прямой перегонки и ректификации соответственно, дегидратацию этанола в этилен.

По мнению большинства исследователей, химическая предобработка целлюлозосодержащего сырья является ключевой стадией, определяющей дальнейший успех биотехнологических операций [6, 7]. В данной работе использовано два способа химической предобработки шелухи овса: широко распространенный метод щелочной делигнификации (4% мас. NaOH) и авторский метод азотнокислой предобработки (4% мас. HNO_3). Оба способа характеризуются простотой исполнения, дешевизной используемых реактивов, промышленной безопасностью (так как процессы проводятся при атмосферном давлении и температуре 92–94 °С), многократностью использования варочных растворов и возможностью их утилизации и дальнейшего практического применения, существенным повышением реакционной способностью субстрата к ферментативному гидролиза, отсутствием ингибиторов ферментативного гидролиза [5, 8]. Технологически оба способа представляются равноценными, однако критерием истинности всегда является практика.

Полный технологический цикл переработки шелухи овса в этанол реализован в условиях опытно-промышленного производства в стандартном емкостном оборудовании объёмом от 250 л до 100 л. В продукте щелочной делигнификации сумма гидролизуемых веществ на 10,1% выше, чем в продукте азотнокислой обработки (93,5% против 83,4%), а выход продукта щелочной делигнификации на 3,6% выше (39,8 и 36,2% соответственно).

Изучен ферментативный гидролиз полученных полупродуктов при концентрации субстрата 33,3 г/л. Через 72 ч ферментативного гидролиза самая низкая концентрация РВ наблюдается для нативной шелухи овса – 4,4 ± 0,1 г/л, щелочная предобработка позволяет получить конечную концентрацию РВ 31,7± 0,1 г/л, то есть реакционная способность повышается в 7,2 раза. Азотнокислая предобработка позволяет получить конечную концентрацию РВ 30,0± 0,1 г/л, то есть реакционная способность повышается в 6,8 раз. Таким образом, оба способа предобработки эффективны.

Далее оба продукта химический предобработки подвергали ферментативному гидролизу в 100 л ферментёре, в течение 24 ч гидролиз проводился самостоятельно при 46 °С, а затем совмещенно со спиртовым брожением при температуре 28 °С, концентрация субстратов составила 60 г/л. Для гидролиза использована ферментная композиция, состоящая из промышленных препаратов «Целлолюкс-А» – 18 мг/г субстрата и Ультрафло Коре – 55 мг/г субстрата; для сбраживания использовались дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, штамм Y-1693 Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов. Из продукта щелочной делигнификации получен этанол с

концентрацией 2,2 об. %, из продукта азотнокислой обработки – 2,45 об. %, при пересчёте на 1 т сырья выход этанола составил 20,3 дал и 20,5 дал соответственно. То есть оба способа предобработки (щелочная делигнификация и азотнокислая предобработка) равноценны по выходу этанола при использовании шелухи овса в качестве сырья.

Однако содержание примесей в этаноле, полученном из продукта щелочной делигнификации, в 2,8 раз выше, чем в этаноле из продукта азотнокислой обработки (1,35 и 0,49% соответственно), кроме того, в этаноле из продукта щелочной делигнификации обнаружены примеси щелочных металлов (0,6 μл). Известно, что ионы натрия отравляют катализаторы [9]. Наличие примесей стало критичным при дегидратации этанола в этилен: выход этилена из этанола, полученного из продукта щелочной делигнификации, составил 63 мол. %, что на 17,5 мол. % меньше, чем выход этилена из этанола, полученного из продукта азотнокислой обработки шелухи овса. Таким образом, для получения этилена из шелухи овса предобработку рекомендовано проводить азотнокислым способом.

Работа выполнена по проектам в рамках Государственной программы с регистрационными номерами темы АААА-А17-117011910006-5 и АААА-А17-117041710076-7 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск).

Список литературы

1. Sankaran R., Cruz R.A.P., Pakalapati H., Show P.L., Ling T.C., Chen W.-H., Tao Y. Recent advances in the pretreatment of microalgal and lignocellulosic biomass: A comprehensive review // Bioresource Technology. 2020. V. 298, №122476. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122476.
2. Giuliano A., Poletto M., Barletta D. Process optimization of a multi-product biorefinery: The effect of biomass seasonality // Chemical Engineering Research and Design. 2016. V. 107. Pp. 236–252. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.12.011.
3. Gani R., Bałdyga J., Biscans B., Brunazzi E., Charpentier J.-C., Drioli E., Feise H., Furlong A., Van Geem K.M., Hemptinne J.-C., Kate A.J.B., Kontogeorgis G.M., Manenti F., Marin G.B., Mansouri S.S., Piccione P.M., Povoa A., Rodrigo M.A., Sarup B., Sorensen E., Udugama I.A., Woodley J.M. A multi-layered view of chemical and biochemical engineering // Chemical Engineering Research and Design. 2020. V. 155. Pp. A133–A145. DOI: 10.1016/j.cherd.2020.01.008.
4. Яковлева И.С., Банзаракцаева С.П., Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А., Исупова Л.А. Каталитическая дегидратация биоэтанола в этилен // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16, №1. С. 57–73. DOI: 10.18412/1816-0387-2016-1-57-73.
5. Skiba E.A., Budaeva V.V., Baibakova O.V., Zolotukhin V.N., Sakovich G.V. Dilute nitric-acid pretreatment of oat hulls for ethanol production // Biochemical Engineering Journal. 2017. V. 126. Pp. 118–125. DOI: 10.1016/j.bej.2016.09.003.
6. Gaurav N., Sivasankari S., Kiran G.S., Ninawe A., Selvin J. Utilization of bioresources for sustainable biofuels: a review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 73. Pp. 205–214. DOI: 10.1016/j.rser.2017.01.070.
7. Zabed H.M., Akter S., Yun J., Zhang G., Awad F.N., Qi X., Sahu J.N. Recent advances in biological pretreatment of microalgae and lignocellulosic biomass for biofuel production // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. V. 105. Pp. 105–128. DOI: 10. 1016/j.rser.2019.01.048.
8. Hu F., Ragauskas A. Pretreatment and lignocellulosic chemistry // Bioenergy Research. 2012. V. 5. Pp. 1043–1066.
9. Phung T.K., Herrera C., Larrubia M.Á., García-Diéguez M., Finocchio E., Alemany L.J., Busca G. Surface and catalytic properties of some γ-Al_2O_3 powders // Applied Catalysis A. 2014. V. 483. Pp. 41–51. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.06.020.

БИОДЕСТРУКЦИЯ ПОСЛЕЭКСТРАКЦИОННОГО ОСТАТКА ПОЧЕК ТОПОЛЯ СИБИРСКИМ ШТАММОМ FP5-15 *FOMITOPSIS PINICOLA*

О.О. Мамаева, И.В. Леконцева, Е.В. Исаева

Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, пр. имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660014, Россия, e-mail: olga07_95@mail.ru

В литературе имеются сведения о возможности использования послеэкстракционного остатка почек тополя бальзамического в качестве кормовой добавки, поскольку в его составе содержится до 6,6% сырого протеина, 17,6 % клетчатки, остаток обладает хорошей перевариваемостью (34,4%) [1]. В последние годы возрастает интерес к исследованиям возможности обогащения кормовых продуктов, полученных на основе растительного сырья, белком базидиальных грибов. *Fomitopsis pinicola* считается одним из наиболее перспективных ксилотрофных базидиомицетов для биотехнологии, включая биоконверсию растительных отходов [2].

Для конверсии был использован сибирский штамм Fp5-15 *Fomitopsis pinicola*, обладающий достаточно высокими ростовыми параметрами (радиальная скорость роста – 6,81 мм/сут, ростовой коэффициент – 13,59) на послеэкстракционном остатке почек [3].

В данной работе представлены результаты исследования химического состава субстрата (остаток почек тополя после извлечения спиртоэкстрактивных веществ) до и после биодеструкции. Для анализа использовали методики, принятые в химии растительного сырья и биохимии [4-6].

Результаты определения химического состава исходного субстрата показали, что сумма полисахаридов составляет 35,2%, доля трудногидролизуемых полисахаридов – 55,1%. В целом на долю лигноуглеводного комплекса приходится 68,5%, что свидетельствует о перспективности применения данного субстрата для биологической конверсии (табл. 1).

При твердофазном культивировании штамма Fp5-15 на послеэкстракционном остатке почек тополя бальзамического отмечено снижение содержания легко- и тудногидролизуемых полисахаридов (на 51–52%). Сумма полисахаридов уменьшилась в 2 раза по сравнению с исходным субстратом. Содержание остальных компонентов изменилось незначительно. Убыль массы субстрата составила 17,3%.

В процессе культивирования штамма Fp5-15 *F. pinicola* происходит увеличение содержания белка в продукте до 24%, что в 3,3 раза выше по сравнению с исходным субстратом.

Поскольку ценность белка определяется содержанием незаменимых аминокислот, нами был определен аминокислотный состав белка (табл. 2 и 3).

На долю незаменимых аминокислот в субстрате после биодеструкции приходится 27,5 %, что 2,4 раза выше, чем в исходном субстрате [7]. Следует отметить, что содержание треонина в продукте выше, чем в казеине, а содержание лейцина близко к эталону.

Из заменимых аминокислот в составе белка необходимо отметить высокое содержание аспарагиновой кислоты, глицина, аланина, на долю которых приходится 68,6 % от общей суммы заменимых аминокислот.

Таким образом, продукт, полученный в процессе биодеструкции послеэкстракционного остатка почек тополя бальзамического штаммом Fp5-15 *Fomitopsis pinicola*, может использоваться для обогащения белком различных кормовых продуктов.

Таблица 1. Химический состав субстрата до и после биодеструкции

Компонент	Содержание в субстрате, % а.с.с.[1]	
	исходный	после биодеструкции
Вещества, экстрагируемые горячей водой	17,6	16,2 / 13,4[2]
Вещества, экстрагируемые этиловым спиртом	6,2	8,4 / 6,9
Легкогидролизуемые полисахариды	15,8	9,2 / 7,6
Трудногидролизуемые полисахариды	19,4	11,5 / 9,5
Лигниновые вещества	33,3	36,4 / 30,1
Минеральные вещества	4,5	9,3 / 7,7

[1]абсолютно сухое сырье; [2]в знаменателе указаны данные с учетом убыли массы, в числителе данные без учета убыли массы

Таблица 2. Незаменимые аминокислоты в субстрате после биодеструкции

Аминокислота	Содержание, %			
	эталонный белок (казеин)		субстрат	
	от суммы аминокислот	скор [1]	от суммы аминокислот	скор
Валин	5,0	100,0	4,3	86,0
Изолейцин	4,0	100,0	2,6	65,0
Лейцин	7,0	100,0	6,8	97,0
Фенилаланин	6,0 с тирозином	100,0	3,9	65,0
Метионин	3,5 с цистином	100,0	1,0	28,6
Треонин	4,0	100,0	4,8	120,0
Лизин	5,5	100,0	4,1	74,5

скор – скорректированный аминокислотный коэффициент усвояемости белков, рекомендованный для применения при оценке качества белков FAO/WHO (1973)

Таблица 3. Содержание заменимых аминокислот в субстрате после биодеструкции

Аминокислота	Содержание, %	Аминокислота	Содержание, %
Аргинин	2,9	Тирозин	3,7
Гистидин	4,8	Пролин	1,5
Аспарагиновая кислота	19,4	Глицин	14,9
Серин	7,3	Аланин	15,4
Глутаминовая кислота	2,6	Цистеин	–

Список литературы

1. Исаева Е.В., Рязанова Т.В. Состав. Свойства и переработка отходов вегетативной части тополя после извлечения экстрактивных веществ. Сообщение 2. Получение белковых кормовых добавок на основе гидролизатов вегетативной части тополя бальзамического // Химия растительного сырья. 2014. № 3. С. 235–239.
2. Литовка Ю.А., Павлов И.Н., Рязанова Т.В., Газизулина А.В., Чупрова Н.А. Дереворазрушающие свойства сибирских штаммов *Fomitopsis pinicola* (sw.) P. KARST // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 193–199.
3. Леконцева И. В., Мамаева О.О., Бугайчук Т. В. Скрининг субстратов на основе вегетативной части тополя для культивирования гриба *Fomitopsis pinicola* // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. (17 мая 2018 г., Красноярск). Красноярск, 2018. С. 79–81. Режим доступа: https://disk.sibsau.ru/index.php/s/68UIMaL1OXhe4eT.
4. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. Часть 1. Строение и свойства древесины. Экстрактивные вещества. Красноярск. 2011. 160 с.
5. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. Часть 2. Основные компоненты древесины. Красноярск 2011. 229 с.
6. Плешков Б.П. Практикум по биохимии растений. М., 1985. 255 с.
7. Исаева Е.В., Рязанова Т.В. Состав, свойства и переработка отходов вегетативной части тополя после извлечения экстрактивных веществ. Сообщение 1. Химический состав твердых и жидких отходов // Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 59–65.

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ РАСТВОРА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ ШЕЛУХИ ОВСА

Е.И. Кащеева, Е.А. Скиба, В.Н. Золотухин, В.В. Будаева

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: massl@mail.ru

Предварительная обработка целлюлозосодержащего сырья является ключевым этапом при получении сбраживаемых сахаров и применяется с целью увеличения выхода сахаров из целлюлозы и гемицеллюлоз при последующем ферментативном гидролизе полученных субстратов [1]. Наиболее распространены химические способы предварительной обработки (кислота, щелочь, озон), хотя известны и другие разнообразные способы: физические (измельчение, термический гидролиз), физико-химические (паровой взрыв, аммиачный взрыв волокна) и биологические [2]. Среди химических способов наиболее распространена предварительная обработка биомассы кислотами, которая подразумевает обработку разбавленным раствором или концентрированной кислотой. В работе [3] установлено, что обработка шелухи овса разбавленным раствором азотной кислоты при атмосферном давлении позволяет получать субстраты с высокой реакционной способностью к ферментативному гидролизу, несмотря на наличие водонерастворимого кислотонерастворимого лигнина в количестве 12,5%.

Цель данной работы – исследование рециклизации раствора азотной кислоты на стадии предварительной обработки шелухи овса и эффективности ферментативного гидролиза полученных субстратов.

В качестве объекта исследования в работе использовали шелуху овса урожая 2018 г. (ЗАО «Бийский элеватор»). Для обработки сырья шелуху овса массой 200 г загружали в круглодонную колбу объемом 4 л с обратным холодильником в раствор азотной кислоты концентрацией 4,4% (гидромодуль 1 : 15). Содержимое колбы нагревали с помощью колбонагревателя «LTHS 4000» («Brnenska Druteva», Чехия) до температуры 90–95 °С и выдерживали 8 ч. После охлаждения реакционную массу отфильтровывали с использованием вакуумного насоса «Laboport N811» («KNF», Германия). Полученный продукт азотнокислой обработки (ПАО) шелухи овса промывали на фильтре до обесцвечивания промывных вод. Кислотность в отфильтрованном варочном растворе определяли методом потенциометрического титрования. Затем отработанный раствор укрепляли с помощью 70%о раствора азотной кислоты и использовали для последующей обработки новой партии шелухи овса. Всего варочный раствор использовали десятикратно (обработки I-X). Эксперименты проводили в двух сериях: в первой серии опытов концентрацию азотной кислоты стандартизовали на уровне 4,4% в начале варки для каждой новой партии шелухи овса, во второй серии опытов концентрацию азотной кислоты эмпирически повышали для каждой новой партии шелухи овса. Часть полученных образцов ПАО высушивали на воздухе для проведения химического анализа, часть – во влажном состоянии подвергали ферментативному гидролизу. Химический состав шелухи овса и образцов ПАО определяли по общепринятым, регламентируемым ГОСТами, и специальным методам для анализа растительного сырья. Оценку реакционной способности к ферментативному гидролизу шелухи овса и десяти влажных образцов ПАО проводили в соответствии с авторской методикой [4]. Работу выполняли при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Результаты определения химического состава шелухи овса показывают содержание целлюлозы 39,1%. Шелуха овса характеризуется высокими значениями зольности (5,1%) и массовой долей (м.д.) пентозанов (33,1%), м.д. лигнина в ней составляет 18,3%.

Первая серия опытов. При азотнокислой обработке протекают процессы частичного окисления целлюлозы, кислотного гидролиза и окисления гемицеллюлоз, частичные деструкция и нитрование лигнина. В результате окислительных процессов в отработанной кислоте накапливаются органические кислоты, в основном муравьиная и уксусная [5]. Кислотность варочного раствора после обработки снижается до 2,4–2,5%. Соответственно, в первой серии экспериментов варочный раствор после каждой обработки укрепляли до начальной концентрации азотной кислоты – 4,4% и использовали для последующей обработки.

Установлено, что с I по X обработку выход ПАО возрастает на 15,3%, при этом наибольший рост выхода ПАО происходит с VI по X обработку (на 11,6%). Обработки I-V позволили получить образцы ПАО близкого химического состава, при этом после обработки м.д. целлюлозы в ПАО I-V в сравнении с сырьем увеличилась на 25,9–27,0%, а м.д. лигнина и пентозанов снизились на 3,9–4,2% и на 22,1–23,0% соответственно. При обработках VI-X происходит ухудшение качества полученных ПАО шелухи овса по сравнению с образцами ПАО I–V. В образце ПАО X снижается м.д. целлюлозы на 8,6%, возрастают м.д. лигнина на 4,6% и пентозанов на 3,1% по сравнению с образцом ПАО V. М.д. золы в образцах ПАО при всех десяти обработках находится на близком уровне (9,8–10,5%). Таким образом, установлено, что раствор 4,4% азотной кислоты не может быть использован более 5 раз, при последующих обработках наблюдается некоторое снижение м.д. целлюлозы в образцах ПАО и повышение содержания лигнина и пентозанов.

Образцы ПАО I-V обладают максимальной реакционной способностью к ферментативному гидролизу: выход редуцирующих веществ от м.д. гидролизуемых компонентов в субстрате составляет 95–99%. Предварительная обработка шелухи овса (I–V) разбавленным раствором азотной кислоты приводит к увеличению выхода редуцирующих веществ в 5,5–5,7 раз по сравнению с сырьем, что свидетельствует об эффективности обработки. Однако, для образцов ПАО VI–X выход редуцирующих веществ при ферментативном гидролизе снижается до 70,0–88,5%, что свидетельствует о неэффективности обработки партий шелухи овса одним варочным раствором с концентрацией азотной кислоты 4,4% более 5 раз.

Вторая серия опытов. Известно, что выделяющиеся при азотнокислой обработке оксиды азота катализируют процессы окисления лигнина и гемицеллюлоз, обеспечивая удаление нецеллюлозных компонентов [5]. Наличие оксидов азота оценивалось визуально по образованию желтых паров над поверхностью реакционной массы («лисий хвост»). При каждой последующей обработке выделение оксидов азота наблюдалось в более позднее время, и было менее интенсивным, что в целом приводило к замедлению процесса обработки. Так, при первой обработке оксиды азота появились при нагреве свыше 80 °С (через 1 ч после начала нагрева), а при пятой – при нагреве до температуры 90–95 °С (через 4–5 ч после начала нагрева). Поэтому во второй серии экспериментов концентрацию азотной кислоты увеличили при VI обработке до 4,9 %, что сразу привело к появлению оксидов через 1 ч. Поскольку концентрация органических кислот в отработанной кислоте после каждой обработки повышалась, то

во второй серии экспериментов эмпирически повышали и концентрацию азотной кислоты: при седьмой и девятой обработках – до 5,4%, при десятой – до 5,6 %.

Установлено, что повышение концентрации азотной кислоты в отработанном варочном растворе (начиная с образца VI) позволяет улучшить качественные показатели образцов ПАО: так, химический состав образцов I–X очень близок. Поэтому многократное использование раствора азотной кислоты при повышении концентрации кислоты представляется целесообразным к применению.

Реакционная способность к ферментативному гидролизу образцов ПАО I-X находится на одном уровне – выход редуцирующих веществ от м.д. гидролизуемых компонентов 95–99% свидетельствует о полном гидролизе доступной части субстратов в сахара. При этом окисленный нитрованный лигнин не оказывает негативного воздействия на эффективность ферментативного гидролиза.

Выводы. При контроле варочного раствора азотной кислоты по концентрации оксидов азота возможно проведение десяти рециклов, при этом концентрация азотной кислоты в варочном растворе в десятом цикле повышается до 5,6%. Установлена стабильность реакционной способности к ферментативному гидролизу при десятикратном использовании варочного раствора.

Рециклизация варочного раствора азотной кислоты при предварительной химической обработке шелухи овса с целью получения субстратов для ферментативного гидролиза, может быть эффективно применена десятикратно в лабораторных условиях. Возможность повышения количества рециклов должна исследоваться в условиях опытно-промышленного производства.

Исследование выполнено по проекту в рамках Государственной программы с регистрационным номером темы АААА-А17-117011910006-5.

Список литературы

1. Vergara P., García-Ochoa F., Ladero M., Gutiérrez S., Villar J.C. Liquor re-use strategy in lignocellulosic biomass fractionation with ethanol-water mixtures // Bioresource Technology. 2019. Vol. 280. Pp. 396–403.
2. Hongyan Chen, Jinbao Liu, Xing Chang, Daming Chen, Yuan Xue, Ping Liu, Hualin Lin, Sheng Han. A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals // Fuel Processing Technology. 2017. №160. Pp. 196–206.
3. Skiba E.A., Budaeva V.V., Baibakova O.V., Zolotukhin V.N., Sakovich G.V. Dilute nitric-acid pretreatment of oat hulls for ethanol production // Biochemical Engineering Journal. 2017. Vol. 126. Pp. 118–125.
4. Кащеева Е.И., Будаева В.В. Определение реакционной способности к ферментативному гидролизу целлюлозосодержащих субстратов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84, №10. С. 5–11.
5. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М., 1962. С. 49.

ВЛИЯНИЕ АЦЕТАТНОГО БУФЕРНОГО РАСТВОРА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ШЕЛУХИ ОВСА

Г.Ф. Миронова

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: yur_galina@mail.ru

Во множестве работ [1–3] показана необходимость развития такого перспективного направления промышленности, как получение биоэтанола из постоянно возобновляемого целлюлозосодержащего сырья. Для конверсии целлюлозосодержащего сырья в биоэтанол необходимо гидролизовать целлюлозу и гемицеллюлозы сырья до соответствующих моносахаридов и провести их сбраживание. В настоящее время большое развитие получил способ гидролиза с помощью целлюлолитических ферментов [4]. Ферментативный гидролиз лишен недостатков, присущих распространенному ранее кислотному гидролизу. Ферментативный гидролиз экологичен, осуществляется в более мягких условиях по температуре, давлению и кислотности среды, требует меньших расходов энергии, не вызывает деструкцию сахаров и образование веществ (фурфурола, оксиметилфурфурола, органических кислот), снижающих биологическую ценность гидролизатов [1].

Большинство экспериментов по изучению ферментативного гидролиза целлюлоз проводятся в средах буферных растворов для исключения влияния колебаний активной кислотности. Чаще всего применяется ацетатный буферный раствор различных концентраций [5, 6]. В состав ацетатного буфера входит уксусная кислота и ацетат натрия, он стабилен в пределах pH 3,7–5,6, дёшев, не приводит к ингибированию целлюлолитического комплекса ферментов. Но в случае дальнейшего использования ферментативных гидролизатов для получения биоэтанола предпочтительнее водная среда. Несмотря на то, что дрожжи способны утилизировать уксусную кислоту [7, 8], присутствие в питательной среде свободной кислоты в количестве 0,008% или её солей в количестве

0,2% угнетает размножение дрожжевых клеток [9, 10], а в больших концентрациях подавляет и зимазную активность дрожжей. В то же время в процессах гидролиза и брожения в водной среде уровень активной кислотности очень нестабилен, его колебания отрицательно влияют на действие ферментных препаратов и дрожжей, поэтому эти процессы сопровождаются постоянным ручным контролем и корректировкой уровня pH. Таким образом, требуется найти способ стабилизации активной кислотности без ингибирующего действия на спиртовое брожение. К тому же в литературе есть и противоположные сведения о положительном влиянии ацетатного буферного раствора в низких концентрациях на спиртовое брожение [11].

В данной работе было изучено влияние среды 0,05 М ацетатного буферного раствора при совмещенном проведении процессов ферментативного гидролиза и спиртового брожения. Такая концентрация выбрана исходя из того, что разбавленный раствор предположительно не будет ингибировать брожение в отличие от концентрированных буферных растворов, но активную концентрацию водородных ионов стабилизирует.

Было проведено два опыта с различной реакционной средой (среда 0,05 М ацетатного буферного раствора и водная среда в качестве контроля) в одинаковых условиях: субстрат – продукт азотнокислой обработки шелухи овса, описанный в работе [12]; концентрация субстрата в среде 60 г/л; мультиэнзимная композиция из ферментных препаратов «Целлолюкс-А» в дозировке 54 мг/г субстрата и «Ультрафло Коре» – 165 мг/г субстрата [12]; объем реакционной массы 0,5 л; перемешивание во время гидролиза со скоростью 120 об/мин; дозировка засевных дрожжей (суточная культура *Saccharomyces cerevisiae* Y-1693) 10%, время внесения засевных дрожжей – через 27 ч от начала гидролиза; температурный режим проведения отдельной стадии гидролиза 48 °С, совмещенной стадии гидролиза и брожения 28 °С; продолжительность отдельной стадии гидролиза 27 ч, совмещенной стадии гидролиза и брожения 117 ч.

Образцы реакционной массы центрифугировались с помощью центрифуги MiniSpin 5452 (Eppendorf A.G., Германия) 5 мин при 10 000 об/мин. Концентрация редуцирующих веществ (РВ) в супернатанте определялась с помощью спектрофотометра UNICO UV-2804 (United Products and Instruments, Inc., США) с использованием реактива на основе 3,5-динитросалициловой кислоты (Panreac, Испания). Концентрация глюкозы в супернатанте определялась глюкозооксидазно-пероксидазным методом с помощью реактивов из набора «Фотоглюкоза» (ООО «Импакт», Россия) на спектрофотометре UNICO UV-2804. С помощью иономера И-160МИ (ООО «Измерительная техника», Россия) на протяжении всего опыта в водной среде контролировалась активная кислотность и поддерживалась на уровне 4,9±0,2 ед. pH внесением растворов ортофосфорной кислоты и аммиака, в опыте с ацетатным буферным раствором активная кислотность анализировалась в начале и по окончании процесса. Объёмная концентрация биоэтанола в бражке (крепость) определялась в бражном дистилляте, доведенном до объема бражки дистиллированной водой, с помощью ареометра для спирта по ГОСТ 3639-79. Количественный учет микроорганизмов проводился на микроскопе Optika B-150 (Optika, Италия) с помощью камеры Горяева.

В таблице отражены результаты эксперимента.

В сравнении с опытом проведения совмещенного процесса гидролиза и брожения в водной среде выявлено положительное влияние ацетатного буферного раствора в концентрации 0,05 М: концентрация биоэтанола в бражке составила 2,4 об. % в буферном растворе против 2,2 об. % в воде. Существенных различий в концентрациях РВ и глюкозы не обнаружено, в то время как общая численность дрожжей была меньше в среде буферного раствора, значит бродильная активность дрожжей была выше. Активная кислотность среды с ацетатным буферным раствором изменилась на 0,5 ед. pH: с 4,85 ед. pH в начале ферментативного гидролиза до 4,35 ед. pH на пятые сутки брожения, что приемлемо.

Таким образом, выбранная концентрация ацетатного буферного раствора (0,05 М) не только не оказала ингибирующего действия на брожение в процессе получения биоэтанола из шелухи овса в данных условиях, но стимулировала его, а уровень pH изменился незначительно. Это существенно упростило процесс получения биоэтанола за счет отсутствия постоянного ручного контроля и корректировки уровня pH.

Результаты сравнительного опыта проведения совмещенного процесса гидролиза и брожения в водной среде (В) и в среде ацетатного буферного раствора (А)

Время от начала гидролиза, ч	Концентрация РВ (глюкозы), г/л		Крепость бражки, об. %		Общая численность дрожжей, млн КОЕ/мл и доля почкующихся клеток, %	
	В	А	В	А	В	А
27	41,8 (21,6)	42,1 (22,3)	0	0	9 / 22	9 / 22
144	8,9 (0,5)	8,8 (0,3)	2,2	2,4	37 / 26	21 / 24

Работа выполнена по проекту в рамках Государственной программы с регистрационным номером темы АААА-А17-117011910006-5 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск).

Список литературы

1. Gupta A., Verma J.P. Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 41. Pp. 550–567. DOI: 10.1016/j.rser.2014.08.032.
2. Liu C.G., Xiao Y., Xia X.X., Zhao X.Q., Peng L., Srinophakun P., Bai F.W. Cellulosic ethanol production: Progress, challenges and strategies for solutions // Biotechnology Advances. 2019. V. 37, №3. Pp. 491–504. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2019.03.002.
3. Болтовский В.С. Актуальные проблемы гидролизного производства и пути их решения // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2017. №2 (199). С. 233–240.
4. Варфоломеев С.Д. Химия биомассы: биотоплива и биопластики. М., 2017. 790 с.
5. Dotsenko A., Gusakov A., Rozhkova A., Sinitsyna O., Shashkov I., Sinitsyn A. Enzymatic hydrolysis of cellulosic materials using synthetic mixtures of purified cellulases bioengineered at N-glycosylation sites // 3 Biotech. 2018. V. 8, №9. DOI: 10.1007/s13205-018-1419-4.
6. Baig M.Z., Dharmadhikari S.M. Optimisation of pre-treatment and enzymatic hydrolysis of cotton stalk // Journal of Pure and Applied Microbiology. 2012. V. 6, №3. Pp. 1437–1441.
7. Яровенко В.Л. (ред.), Маринченко В.А., Смирнов В.А. Технология спирта. М., 1999. 464 с.
8. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. Учебник для ВУЗов. М., 1989. 496 с.
9. Плевако Е.А. Технология дрожжей. М., 1970. 300 с.
10. Маринченко В.А., Метюшев Б.Д., Швец В.Н. Технология спирта из мелассы. Киев, 1975. 284 с.
11. Fu S., Hu J., Liu H. Inhibitory effects of biomass degradation products on ethanol fermentation and a strategy to overcome them // BioResources. 2014. V. 9, №3. Pp. 4323–4335.
12. Миронова Г.Ф., Скиба Е.А., Кухленко А.А. Получение питательных сред из лигноцеллюлозы: оптимизация состава мультиэнзимной композиции // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19, №6. С. 482–489. DOI: 10.18412/1816-0387-2019-6-482-489.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИТНЫХ ГЕЛЕВЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНОВ

А.А. Шубаков[1,2], Е.А. Михайлова[1]

[1]Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 50, Сыктывкар, 167982 (Россия), e-mail: shubakov@physiol.komisc.ru

[2]Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 (Россия)

Пектины являются природными водорастворимыми, нетоксичными, биодеградируемыми и биосовместимыми полисахаридами растительного происхождения, обладающими высокой физиологической активностью. Широкое использование пектинов, главную углеводную цепь которых составляют 1,4-связанные остатки α-D-галактопиранозилуроновой кислоты, основано на их способности образовывать гели [1]. Высокометоксилированные пектины (HM-пектины) образуют гели с сахаром и кислотой, низкометоксилированные пектины (LM-пектины) быстро образуют гели в присутствии ионов двухвалентных металлов (кальций и др.) [2]. Для повышения прочности и эффективности применения природных полимеров, в том числе и полисахаридов, они объединяются в одном гелевом материале [3]. Нами проведено сравнение морфологических и структурно-механических характеристик композитных пектиновых гелевых частиц с характеристиками гелевых частиц, полученных на основе только одного пектина.

Гелевые частицы из коммерческого яблочного пектина AU701, из пектина борщевика гераклеумана, и композитные гелевые частицы на основе яблочного пектина и пектина гераклеумана получали с использованием в качестве кросс-связывающего агента ионов кальция (хлорид кальция) по методу ионотропного гелеобразования [4]. Для получения гелевых частиц использовали 2% яблочный пектин (AP) и 3% гераклеуман (HS), концентрация хлорида кальция – 0,34 М.

Композитные гели (2% AP + 3% HS) получали путем медленного перемешивания смеси яблочного пектина (20 мг) и гераклеумана (30 мг) в дистиллированной воде (1 мл) на магнитной мешалке с подогревом (45 °С) в течение 4 ч до полного растворения. Для сравнения получали пектиновые гели из 2% яблочного пектина (2% AP) и из 3% гераклеумана (3% HS) путем растворения 20 мг AP или 30 мг HS в дистиллированной воде (1 мл) на магнитной мешалке с подогревом (45 °С) в течение соответственно 2 или 3,5 ч до полного растворения.

Гелевые частицы сферической формы получали путем покапельного выдавливания соответствующих растворов пектинов из шприца через иглу с диаметром отверстия 0,6 мм на расстоянии 4–5 см в медленно перемешиваемый раствор хлорида кальция (0,34 М) и дальнейшего перемешивания в течение 30 мин при комнатной температуре. Затем сформированные гелевые частицы трижды промывали в дистиллированной воде при перемешивании в течение 5 мин и высушивали в течение 10–14 ч при 37 °С.

Далее у кальций-пектиновых гелевых частиц определяли диаметр, площадь поверхности, объем и плотность, используя оптический микроскоп (Алтами, Россия) с фотокамерой и программу для анализа изображений (ImageJ 1.46r program, National Institutes of Health, USA). Для калибровки использовали линейную шкалу, один пиксель соответствовал 0,024 мм.

Исследованы морфологические (размер, форма) и структурно-механические (плотность) характеристики полученных влажных и сухих пектиновых гелевых частиц.

В таблице 1 представлены морфологические (размер) и структурно-механические (плотность) характеристики влажных кальций-пектиновых гелевых частиц.

Влажные сферические композитные гелевые частицы (2% AP + 3% HS) имеют диаметр 2,62±0,12 мм, что меньше диаметра влажных гелевых частиц из 3% гереклеумана (2,81±0.10 мм), но больше диаметра влажных гелевых частиц из 2% яблочного пектина (2,50±0,17 мм). Плотность влажных композитных гелевых частиц (0,92±0,13 мг/мм^3) и гелевых частиц из 3% гераклеумана (0,93±0,13 мг/мм^3) практически одинакова, и выше плотности влажных гелевых частиц из 2% яблочного пектина (0,76±0,16 мг/мм^3).

В таблице 2 представлены морфологические (размер) и структурно-механические (плотность) характеристики сухих кальций-пектиновых гелевых частиц.

Сухие гелевые частицы из 2% яблочного пектина являются более крупными (1,18±0.19 мм), чем сухие гелевые частицы из 3% гераклеумана (1,04±0.07 мм) и сухие композитные гелевые частицы (1,01±0.06 мм). Однако, сухие композитные гелевые частицы и сухие гелевые частицы из гераклеумана примерно в 3 раза плотнее сухих гелевых частиц из яблочного пектина.

Таким образом, сухие композитные гелевые частицы, сформированные из 2% яблочного пектина и 3% гераклеумана, и гелевые частицы, полученные из 3% гераклеумана, имеют сравнимые диаметр и плотность. Диаметр сухих гелевых частиц из 2% яблочного пектина в 1,1–1,2 раза больше, но их плотность в 3 раза ниже плотности частиц у двух выше указанных вариантов кальций-пектиновых гелевых частиц.

Таблица 1. Морфологические и структурно-механические характеристики влажных кальций- пектиновых гелевых частиц

Гелевые частицы	Диаметр, мм	Плотность, мг/мм^3
2% AP	2,50±0,17	0,76±0,16
3% HS	2,81±0,10	0,93±0,10
2% AP + 3% HS	2,62±0,12	0,92±0,13

Таблица 2. Морфологические и структурно-механические характеристики сухих кальций-пектиновых гелевых частиц

Гелевые частицы	Диаметр, мм	Плотность, мг/мм^3
2% AP	1,18±0,19	0,21±0,11
3% HS	1,04±0,07	0,64±0,14
2% AP + 3% HS	1,01±0,06	0,62±0,12

Работа выполнена в рамках госзадания № ГР АААА-А17-117012310147-8.

Список литературы

1. Патова О.А., Головченко В.В., Оводов Ю.С. Пектиновые полисахариды: структура, свойства // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2014. Т. 9. С. 1901–1925.
2. Tyagi V., Sharma P.K., Malviya R. Pectins and their role in food and pharmaceutical industry: A review // JChrDD. 2015. Vol. 6, N3. Pp. 65–77.
3. Zhou Z., He S., Huang T., Peng C., Zhou H., Liu Q., Zeng W., Liu L., Huang H., Xiang L., Yan H. Preparation of gelatin-hyaluronic acid microspheres with different morphologies for drug delivery // Polym. Bull. 2015. Vol. 72. Pp. 713–723.
4. Sriamornsak P. Effect of calcium concentration, hardening agent and drying condition on release characteristics of oral proteins from calcium pectinate gel beads // Eur. J. Pharm. Sci. 1999. Vol. 8. Pp. 221–227.

СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Д.С. Голубев[1,2], Ю.А. Гисматулина[1], Е.К. Гладышева[1], А.Е. Ситникова[1,2], Н.А. Шавыркина[1,2], В.В. Будаева[1]

[1]Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail ipcet@mail.ru, reklatekoy@gmail.com

[2]Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова» ул. имени Героя Советского Союза Трофимова, 27, Бийск, (Россия), e-mail: 32nadina@mail.ru

Степень полимеризации целлюлозы (СП) в любом сырьевом источнике и её изменение в процессе ферментативного преобразования и химической функционализации остается фундаментальным свойством, интересующим многих исследователей [1]. СП целлюлозы – это количество звеньев (глюкозы) в макромолекуле линейного гомополимера. Это фундаментальное свойство целлюлозы зависит от источника происхождения (древесина, недревесные растения, продукты бактериального синтеза), от способа выделения (реактив и условия экстрагирования) и метода измельчения [1, 2]. Продолжаются дискуссии о роли СП целлюлозы в процессах химического и ферментативного гидролиза [1]. При производстве целлюлозы для химической функционализации СП специально регулируют до оптимального значения. Еще одна причина внимания исследователей к СП целлюлозы обусловлена тем, что зачастую это свойство определяет скорость получения и качество модифицированной целлюлозы, в том числе и механические свойства конечных продуктов [3].

Вискозиметрический метод определения СП целлюлозы основан на измерении вязкости раствора целлюлозы, которая, как известно, пропорциональна молекулярной массе полимера, и является наиболее популярным. Капиллярная вискозиметрия признана самым простым и доступным способом определения СП почти во всей области значений [1]. Для анализа рекомендуемую навеску целлюлозы требуется растворить, но целлюлоза нерастворима в распространённых растворителях в следствии ее высокой молекулярной массы, наличия внутри- и межмолекулярных водородных связей, и высокой степени кристалличности [1]. Известны растворители целлюлозы для производства регенерированных волокон: медно-аммиачный реактив, LiCl/DMAc, ионные жидкости и N-метилморфолиноксид (NMMO) [4]. Для данного метода определения СП используются комплексные соединения металлов: медно-аммиачный реактив (куоксам), купроэтилендиамин (куоксен), кадмийэтилендиамин (кадоксен), щелочной раствор железновиннонатриевого комплекса.

Цель данной работы – определение СП широкого спектра образцов целлюлозы одним и тем же методом. В качестве растворителя был выбран кадоксен по следующим причинам: высокая растворяющая способность по отношению к целлюлозе, стабильность, прозрачность (визуализация растворения), низкая подверженность целлюлозы в нем воздействию кислорода воздуха, что позволяет измерять ее вязкость обычными методами на воздухе. Метод капиллярной вискозиметрии был реализован на вискозиметре ВПЖ-3 с капиллярным диаметром 0,92 мм («Экросхим», Россия). Исследования проводились при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск).

Краткая характеристика образцов целлюлозы и результаты определения СП приведены в таблице.

Образцы целлюлозы, полученные в ИПХЭТ СО РАН азотнокислым способом из нового нетрадиционного растительного сырья в 2019 г (№1 и 2) характеризуются близкими значениями СП (1340–1350). При сравнении целлюлозы из *Miscanthus giganteus*, полученного азотнокислым способом, с беленой целлюлозой из *Miscanthus sacchariflorus* (авторский способ САФУ им. М.В. Ломоносова [5]) очевидно незначительное отличие значений СП 1350 и 1480, соответственно. Природа нетрадиционных источников целлюлозы (шелуха овса и два сорта мискантуса) ограничивает СП нативной целлюлозы, и лидером среди растительных целлюлоз, включая приведенную хвойную беленую целлюлозу, остается хлопковая целлюлоза, в данном случае в виде папки со СП 3160, что хорошо согласуется с литературными данными [1, 9]. Максимальным значением СП 5000 характеризуется бактериальная целлюлоза (образец № 8). Установлено, что при изготовлении двухкомпонентной бумаги из хвойной беленой целлюлозы с добавлением бактериальной целлюлозы СП целлюлозы в смесевой бумаге увеличивается, причем пропорционально процентному соотношению бактериальной к хвойной. Впервые публикуются данные по определению СП синтетической целлюлозы [8] 3140, сравнимые с хлопковой целлюлозой в виде папки.

Сравнение между собой образцов бактериальной целлюлозы определяет лидера по СП, а именно образцы №8, 13–15, которые получены синтезом с использованием продуцента симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12 на питательной полусинтетической среде глюкоза+ экстракт чая. На питательных средах опытов №9 и № 11, в которых использовался одинаковый источник углерода – ферментативный гидролизат мискантуса, с индивидуальным штаммом *Komagataeibacter xylinus* B-12431 была получена целлюлоза с СП в 1,5 раза больше, чем в случае использования *Medusomyces gisevii* Sa-12.

Краткая характеристика образцов целлюлозы и результаты определения СП

№ Наименование образца	СП	Примечание: сырье, способ
1. Целлюлоза из мискантуса	1350	*Miscanthus giganteus* сорт «КАМИС», азотнокислый способ, 2019
2. Целлюлоза из шелухи овса	1340	Шелуха из ООО «Диарит», Тамбов, азотнокислый способ, 2019
3. Беленая целлюлоза из мискантуса	1480	*Miscanthus sacchariflorus,* авторский способ получения САФУ им. М.В. Ломоносова, Архангельск [5]
4. Хлопковая целлюлоза в форме папки	3160	Предоставлена заказчиком, Москва, 2018
5. Бумага из хвойной беленой целлюлозы	1350	Изготовлена в САФУ им. М.В. Ломоносова
6. Бумага из смеси хвойной беленой целлюлозы и бактериальной целлюлозы в соотношении 90:10	1750	Изготовлена в САФУ им. М.В. Ломоносова по технологии [6]
7. Бумага из смеси хвойной беленой целлюлозы и бактериальной целлюлозы в соотношении 80:20	2000	Изготовлена в САФУ им. М.В. Ломоносова по технологии [6]
8. Бактериальная целлюлоза	5000	Биосинтез, продуцент *Medusomyces gisevii* Sa-12, полусинтетическая среда глюкоза+чай [7]
9. Бактериальная целлюлоза	1520	Биосинтез, продуцент *Medusomyces gisevii* Sa-12, среда ферментативный гидролизат мискантуса+чай,
10. Бактериальная целлюлоза	1900	Биосинтез, продуцент *Komagataeibacter xylinus* B-12431, среда Хестрина-Шрамма (ХШ)
11. Бактериальная целлюлоза	2400	Биосинтез, продуцент *Komagataeibacter xylinus* B-12431, среда ХШ с ферментативным гидролизатом мискантуса
12. Бактериальная целлюлоза	2600	Биосинтез, продуцент *Komagataeibacter xylinus* B-12431, среда ХШ с ферментативным гидролизатом плодовых оболочек овса
13. Бактериальная целлюлоза	4540	1-й слой, нижний. Биосинтез, продуцент *Medusomyces gisevii* Sa-12, полусинтетическая среда глюкоза-чай
14. Бактериальная целлюлоза	4260	2-й слой, средний. Биосинтез, продуцент *Medusomyces gisevii* Sa-12, полусинтетическая среда глюкоза-чай
15. Бактериальная целлюлоза	2880	3-й слой верхний. Биосинтез, продуцент *Medusomyces gisevii* Sa-12, полусинтетическая среда глюкоза-чай
16. Синтетическая целлюлоза	3140	Предоставлена авторами патента [8]

Примечание: СП – степень полимеризации

Активно обсуждается зависимость СП бактериальной целлюлозы от продолжительности культивирования [7]. Причинами понижения СП при продолжительном культивировании могут быть воздействие целлюлаз, синтезируемых продуцентом, на образующуюся пленку БЦ и синтез менее высокополимеризованной БЦ, предположительно вследствие ухудшения условий, например, pH для ферментов, синтезирующих БЦ. Образцы №13-15 были получены в одном процессе и разделены непосредственно встряхиванием в емкости для биосинтеза через каждые 7 сут: образец № 13 и 14 опускались на дно, оставаясь уже разделенными, образец №15 снят с поверхности. Полученные данные определения СП целлюлозы позволили установить, что БЦ, полученная с 14 по 21 сутки, характеризуется СП 2880, что в 1,5 раза меньше, чем у образцов через 7 и 14 суток (4540 и 4260). Если бы воздействие целлюлаз было единственным фактором, влияющим на СП, то СП за первые 7 суток была наименьшей, так как целлюлазы оказывали на нее наиболее продолжительное воздействие. Следовательно, продуцент находящийся в одной ёмкости, без притока свежей питательной среды, со временем начинает синтезировать БЦ с меньшей СП. В целом по результатам СП БЦ можно сделать вывод, что на СП БЦ влияет природа продуцента, состав питательной среды и продолжительность культивирования.

Таким образом метод капиллярной вискозиметрии с кадоксеном в качестве растворителя позволяет получить интересные данные для широкого спектра образцов целлюлозы, включая целлюлозы растительного, бактериального и синтетического происхождения. Необходимость более длительного растворения и применение пониженных температур не снижает ценность данного метода.

Исследование выполнено по проекту в рамках Государственной программы с регистрационным номером темы АААА-А17-117011910006-5.

Список литературы

1. Hallac B.B., Ragauskas A.J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol // Biofuels, Bioprod. Bioref. 2011. Vol. 5. Pp. 215–225.
2. Mattonai M. et al. Effect of ball-milling on crystallinity index, degree of polymerization and thermal stability of cellulose //Bioresource technology. 2018. Vol. 270. Pp. 270–277.
3. De Silva R., Byrne N. Utilization of cotton waste for regenerated cellulose fibres: Influence of degree of polymerization on mechanical properties // Carbohydrate polymers. 2017. Vol. 174. Pp. 89–94.

4. Sayyed A.J., Deshmukh N.A., Pinjari D.V. A critical review of manufacturing processes used in regenerated cellulosic fibres: viscose, cellulose acetate, cuprammonium, LiCl/DMAc, ionic liquids, and NMMO based lyocell // Cellulose. 2019. Vol. 26. Pp. 2913–2940.
5. Шаньязов И.А., Гисматулина Ю.А. Технология получения беленого полуфабриката из мискантуса // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы V Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. памяти профессора В.И. Комарова. Архангельск, 2019. С. 284–288.
6. Гилязова А.А., Гладышева Е.К., Севастьянова Ю.В. Создание фильтровальной бумаги для биологических жидкостей с добавкой бактериальной целлюлозы // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы V Междунар. науч.-техн. конф. Архангельск, 2019. С. 302–307.
7. Skiba E.A., Baibakova O.V., Gladysheva E.K., Budaeva V.V. Study of the influence of *Medusomyces gisevii* Sa-12 inoculum dosage on bacterial cellulose yield and degree of polymerization // Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya. 2019. Vol. 9, № 3. Pp. 420–429.
8. Патент 2663434 (РФ). Способ получения синтетической целлюлозы / А.К. Терехов, С.А. Радин. 06.08.2018.
9. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. СПб., 2006. 1142 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЛИЗАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ БИОСИНТЕЗА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Н.А. Шавыркина[1,2]

[1]Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail ipcet@mail.ru, reklatekoy@gmail.com

[2]Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова» ул. имени Героя Советского Союза Трофимова, 27, Бийск, (Россия), e-mail: 32nadina@mail.ru

Целлюлоза составляет около 1/3 растительных тканей и возобновляется путём фотосинтеза в количестве около 1000 т в год, является одним из наиболее распространенных полисахаридов в мире и рассматривается как неисчерпаемый и универсальный источник [1]. Целлюлозосодержащее сырьё является массовым, доступным, дешёвым, ежегодно воспроизводимым и не конкурирует с пищевым производством. Поскольку структурной единицей целлюлозы является глюкоза, целлюлозосодержащее сырьё может быть использовано для получения широкого спектра продуктов микробиологического синтеза: спиртов, органических кислот, ферментов, аминокислот, антибиотиков и т.д., имеющих высокую добавленную стоимость [2]. Одним из возможных продуктов может быть молочная кислота и полилактиды из неё, являющиеся биоразлагаемым полимером [3, 4], поэтому технологическая цепочка химико-биотехнологических приёмов их получения полностью соответствует принципам циркулярной экономики, являющейся основой глобального устойчивого развития экономики в течение ближайших 20 лет [5]. Полимеры на основе молочной кислоты находят самое широкое применение от наиболее очевидного – в качестве упаковочного материала [6, 7] до медицины, в частности, для использования в составе биосистем, способствующих регенерации кожи [8].

Производство молочной кислоты основано на биотрансформации углеводов молочнокислыми бактериями в процессе молочнокислого брожения. Молочнокислые бактерии способны метаболизировать углеводы по двум направлениям. При реализации гетероферментативного пути конечными продуктами являются молочная кислота (порядка 50% от исходной массы углевода), а так же уксусная кислота, этанол, углекислый газ и др. Гомоферментативные молочнокислые бактерии трансформируют гексозы практически полностью (порядка 98%) в молочную кислоту. Многие молочнокислые бактерии интенсивно сбраживают пентозы, при этом кроме молочной кислоты образуется равное количество уксусной [9]. Исходя из вышесказанного, для технологических процессов получения лактата наиболее рационально использовать сырье, содержащее шестиуглеродные моносахариды, и в качестве продуцента применять гомоферментативные молочнокислые бактерии.

Использование гидролизатов целлюлозосодержащего сырья в качестве питательной среды является мировым трендом в различных биотехнологиях, в частности, в технологии биоэтанола [10–12].

Предпосылкой культивирования молочнокислых бактерий на углеводных растворах, полученных при гидролизе растительных компонентов, является, помимо прочего, схожесть метаболического пути преобразования глюкозы дрожжами и гомоферментативными молочнокислыми бактериями. Из одного моля глюкозы по пути гликолиза образуется два моля пировиноградной кислоты (ПВК), затем ферментный комплекс дрожжей проводит декарбоксилирование ПВК до ацетальдегида (пируватдекарбоксилаза), который далее восстанавливается в этанол (алкогольдегидрогеназа), в то время как молочнокислые бактерии восстанавливают ПВК до молочной кислоты посредством лактатдегидрогеназы в одну стадию [9].

В данной работе использовано два сырьевых источника: биомасса быстрорастущего растения семейства злаковых, адаптированного для Западной Сибири – мискантуса [13, 14] и массовый отход сельского хозяйства – шелуха овса. Получение молочной кислоты включало стадии химической предварительной обработки целлюлозосодержащего сырья, ферментативный гидролиз полученных технических целлюлоз и молочнокислое сбраживание углеводного компонента полученных ферментативных гидролизатов.

Химическая предварительная обработка осуществлялась авторскими способами в две стадии с использованием простых реагентов: азотной кислоты и гидроксида аммония, использованы разбавленные 4 мас. % растворы, процессы проведены при атмосферном давлении [15, 16]. Далее полученные технические целлюлозы подвергались ферментативному гидролизу в 11 л ферментёре, способ гидролиза подробно описан в работе [17], при гидролизе технической целлюлозы мискантуса концентрация субстрата составила 90 г/л, технической целлюлозы шелухи овса – 60 г/л. Различия в концентрациях связаны с реологическими особенностями используемого сырья: при работе с шелухой овса невозможно добиться более высоких концентраций субстрата, так как в процессе предварительной обработки шелуха сильно набухает и образует вязкие суспензии, в результате оборудование перестаёт справляться с перемешиванием [10]. В отличие от шелухи овса, мискантус дает менее вязкие субстраты при большей концентрации сухих веществ. Состав гидролизатов приведён в таблице 1.

В качестве продуцента были спользован штамм *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus* ВКПМ 21В 2369. Продуцент вносили в среду стерильных гидролизатов (pH 6,5) в количестве 20 % от объема гидролизата.

Поскольку количество биосинтезируемой молочной кислоты является функцией от количества клеток продуцента, в процессе молочнокислого брожения оценивали динамику численности молочнокислых бактерий (табл. 2).

Численность клеток молочнокислых бактерий изменялась аналогично для обоих видов субстрата и оставалась на достаточно высоком уровне, снижение численности в процессе молочнокислого брожения в случае использования мискантуса начиналось на седьмые сутки, для субстрата шелухи овса – на восьмые. Концентрация молочной кислоты на седьмые сутки составила 54% от теоретически возможного при использовании в качестве сырья мискантуса и 68% – при использовании шелухи овса.

Таким образом, можно говорить о том, что гидролизаты биомассы мискантуса и плодовых оболочек овса, являются пригодными и перспективными сырьевыми источниками для получения биосинтетической молочной кислоты.

Таблица 1. Характеристики ферментативных гидролизатов технических целлюлоз мискантуса и плодовых оболочек овса

Характеристика	Сырьё для получения ферментативного гидролизата	
	мискантус	шелуха овса
Концентрация РВ в гидролизате, г/л,	70,0±0,5	41,7±0,5
в т.ч. пентоз	5,1±0,2	1,6±0,2

Таблица 2. Изменение численности микроорганизмов *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus* ВКПМ 21В 2369 в процессе молочнокислого брожения на ферментативных средах

Продолжительность брожения, сут	Сырьё для получения ферментативного гидролизата	
	мискантус	шелуха овса
0	$1{,}3\times10^7$	$1{,}3\times10^7$
3	$1{,}4\times10^8$	$5{,}3\times10^8$
7	$4{,}6\times10^7$	$1{,}3\times10^8$
8	$5{,}4\times10^7$	$9{,}4\times10^7$
10	$1{,}0\times10^7$	$2{,}2\times10^7$

Исследование выполнено по проекту в рамках Государственной программы с регистрационным номером темы АААА-А17-117011910006-5 при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск).

Список литературы

1. Goodger E.M. Hydrocarbon fuels, production, properties and performance of liquids and gases. London, 1975. 270 p.
2. Revathy Sankaran, Ricardo Andres Parra Cruz, Harshini Pakalapati, Pau Loke Show, Tau Chuan Ling, Wei-Hsin Chen, Yang Tao Recent advances in the pretreatment of microalgal and lignocellulosic biomass: A comprehensive review // Bioresource Technology. 2020. Vol. 298. P. 122476. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122476.
3. Perepelkin K.E. PolylactideFibres: Fabrication, Properties, Use, Prospects. A Review. Fibre Chemistry. 2002. Vol. 34, N2. Pp. 85–100. DOI: 10.1023/A:1016359925976.
4. K. Madhavan Nampoothiri, Nimisha Rajendran Nair, Rojan Pappy John An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research // Bioresource Technology. 2010. Vol. 101. Pp. 8493–850. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.

5. Rafiqul Gani, Jerzy Bałdyga, Béatrice Biscans, Elisabetta Brunazzi, Jean-Claude Charpentier, Enrico Drioli, Hermann Feise, Andrew Furlong, Kevin M. Van Geem, Jean-Charles de Hemptinne, Antoon J.B. ten Kate, Georgios M. Kontogeorgis, Flavio Manenti, Guy B. Marin, SeyedSoheilMansouri, Patrick M. Piccione, Ana Povoa, Manuel Andres Rodrigo, Bent Sarup, Eva Sorensen, Isuru A. Udugama, John M. Woodley A multi-layered view of chemical and biochemical engineering // Chemical Engineering Research and Design. 2020. Vol. 155. Pp. A133–A145. DOI: 10.1016/j.cherd.2020.01.008.
6. Gaurav Kale, RafaelAuras, Sher Paul Singh, Ramani Narayan Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions // Polymer Testing. 2007. Vol. 26. Pp. 1049–1061. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2007.07.006.
7. Weijun Yang, Yunxuan Weng, Debora Puglia, Guochuang Qi, Weifu Dong, Jose M. Kenny, Piming MaPoly (lactic acid) / lignin films with enhanced toughness andanti-oxidation performance for active food packaging // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 144. Pp. 102–110. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.085.
8. Carayon Iga, Terebieniec Agata, Łapiński Marcin, Filipowicz Natalia, Kucińska-Lipka Justyna Ciprofloxacin-Modified Degradable Hybrid Polyurethane-Polylactide Porous Scaffolds Developed for Potential Use as an Antibacterial Scaffold for Regeneration of Skin // Polymers. 2020. Vol. 12, N1. P. 171. DOI: 10.3390/polym12010171.
9. Квасников Е.И., Нестеренко, О.А. Молочнокислые бактерии и пути их использования. М., 1975. 384 с.
10. Skiba E.A., Baibakova O.V., Budaeva V.V., Pavlov I.N., Vasilishin M.S., Makarova E.I., Sakovich G.V., Ovchinnikova E.V., Banzaraktsaeva S.P., Vernikovskaya N.V., Chumachenko V.A. Pilot technology of ethanol production from oat hulls for subsequent conversion to ethylene // Chemical Engineering Journal. 2017. Vol. 329. Pp. 178–186. DOI: 10.1016/j.cej.2017.05.182.
11. Mironova G.F., Skiba E.A., Kukhlenko A.A. Optimization of pre-saccharification time during dSSF process in oat-hull bioethanol technology // 3 Biotech. Vol. 9. P. 455. DOI: 10.1007/s13205-019-1988-x.
12. Manju Toor, Smita S. Kumar, Sandeep K. Malyan Narsi R. Bishnoi, Thangavel Mathimani, Karthik Rajendran, Arivalagan Pugazhendhi An overview on bioethanol production from lignocellulosic feedstocks // Chemosphere. 2020. Vol.242. P. 125080. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125080.
13. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V., Vasilyeva O.Yu., Zueva G.A., GusarA.S., DoroginaO.V. Features of the resource species Miscanthus sacchariflorus (Maxim.) Hack. when introduced in West Siberia // Vavilovskii Zhurnal Genetikii Selektsii = Vavilov Journal of Genetics and Breeding. 2019. Vol. 23, N7. Pp. 933–940. DOI: 10.18699/VJ19.569.
14. Капустянчик С.Ю., Поцелуев О.М., Галицын Г.Ю., Лихенко И.Е., Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Шумный В.К. Эколого-биологическая оценка перспективной технической культуры *Miscanthus sacchariflorus* // Достижения науки и техники АПК. 2020. Т. 34, №1. С. 42–46.
15. Sakovich G.V., Mikhailov Yu.M., Budaeva V. V., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., and KozyrevN.V. Cellulose Nitrates from Unconventional Feedstocks // Doklady Chemistry. 2018. Vol. 483, Part 1.Pp. 287–291. DOI: 10.1134/S0012500818110101.
16. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V. Chemical composition of five *Miscanthus sinensis* harvests and nitric-acid cellulose therefrom // Industrial Crops and Products. 2017. Vol. 109. Pp. 227–232. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.08.026.
17. Kashcheyeva E.I., Gismatulina Y.A., Budaeva V.V. Pretreatments of Non-Woody Cellulosic Feedstocks for Bacterial Cellulose Synthesis. Polymers. 2019. Vol. 11, N10. P. 1645. DOI: 10.3390/polym11101645.

СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЛЛУСЕ *SCUTELLARIA MONGOLICA* K. SOBOL.

О.В. Белашова, А.В. Заушинцена, Н.В. Фотина

Кемеровский государственный университет, ул. Красная, 6, Кемерово, 650043 (Россия), e-mail: o-belashova@mail.ru

В последние годы, в связи с бурным развитием промышленности и глобальным техногенным загрязнением окружающей среды, наибольшее внимание специалистов привлекают аномалии элементов, в большей степени тяжелых металлов, имеющих индустриальное происхождение. Уже сейчас во многих регионах мира окружающая среда становится все более химически «агрессивной».

К сожалению, на протяжении многих лет Кемеровская область является в числе регионов России, экологическая обстановка в которых носит угрожающий характер. Кузбасс является одним из крупнейших промышленных центров, который обладает обширными производственными и энергетическими ресурсами. Среди основных антропогенных загрязнений в Кемеровской области считается накопление тяжелых металлов в почве, оно имеет свои закономерности и отражается на развитии растения.

Установлено, по мере возрастания концентрации металлов в среде вначале задерживается рост растения, затем наступает хлороз листьев, затем ткани листа подвергаются некрозам, и, наконец, повреждается корневая система. По степени насыщенности тяжелыми металлами тканей основные органы растений располагаются в следующем ряду: подземные органы > листья > семена > плоды [3].

В крайних для существования условиях растения избирательно накапливают повышенное количество необходимых для него металлов, принимающих активное участие в биологических процессах [1].

Многие тяжелые металлы, такие, как цинк, свинец, медь, участвуют в биологических процессах и в определенных количествах являются необходимыми микроэлементами для функционирования растений, животных и человека. С другой стороны, тяжёлые металлы и их соединения могут оказывать вредное воздействие

на организм человека, способны накапливаться в тканях, вызывая ряд заболеваний и определяются как токсичные металлы.

Повышенный интерес к свинцу вызван его приоритетным положением в ряду основных загрязнителей окружающей природной среды. Металл токсичен для микроорганизмов, растений, животных и людей. Избыток свинца в растениях, связанный с высокой его концентрацией в почве, ингибирует дыхание и подавляет процесс фотосинтеза, иногда приводит к увеличению содержания кадмия и снижению поступления цинка, кальция, фосфора, серы. Вследствие этого снижается урожайность растений и резко ухудшается качество производимой продукции. Внешние симптомы негативного действия свинца – появление темно-зеленых листьев, скручивание старых листьев, чахлая листва.

Особый интерес к цинку связан с открытием его роли в нуклеиновом обмене, процессах транскрипции, стабилизации нуклеиновых кислот, белков и особенно компонентов биологических мембран, а также в обмене витамина А. Уникальность цинка заключается в том, что ни один элемент не входит в состав такого количества ферментов и не выполняет таких разнообразных физиологических функций. В целом же наибольшую проблему для растений, животных и человека в большинстве случаев представляет дефицит цинка, нежели его токсичные количества.

Медь является одним из важнейших незаменимых элементов, необходимых для живых организмов. В растениях она активно участвует в процессах фотосинтеза, дыхания, восстановления и фиксации азота. В настоящее время основной проблемой считается недостаток меди в почвах или ее дисбаланс с кобальтом. Основные признаки дефицита меди для растений – замедление, а затем и прекращение формирования репродуктивных органов, снижение устойчивости к неблагоприятным факторам внешней среды.

Цель работы. Цель настоящих исследований – выявление накопления тяжелых металлов в биомассе каллуса шлемника монгольского, принадлежащего к семейству губоцветные.

Материалы и методы. Нами были выбран главным объектом исследования – каллус *Scutellaria mongolica L*. Растения для проведения исследования были выращены в лабораторных условиях из семян растений шлемника монгольского, произрастающего в природных популяциях - на скальных берегах реки Томь в окрестности д. Старые черви.

Эксперимент регенерации растений *in vitro* включал процесс органогенеза эксплантов, за которым следовал корневой органогенез. Содержание каллусов на среде с повышенным уровнем экзогенного ауксина через 10 дней приводило к преимущественному развитию ризогенных процессов, в дальнейшем такие биомассы каллуса были исследованы на содержание тяжелых металлов.

Определение тяжелых металлов осуществляли на базе аккредитованной независимой специализированной испытательной лаборатории «Химико-аналитическая лаборатория «ГеоБиоЭкоЛаб» с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Результаты исследования и их обсуждение. Количественное содержание тяжелых металлов (цинка, меди, ртути), как особо токсичных элементов, изучалось нами в сравнении с установленными предельно-допустимыми концентрациями [2]. Результаты сведены в таблицу 1.

Количественные значения тяжелых металлов представлены в виде столбчатой диаграммы (рис. 1).

Анализируя полученные данные, следует отметить, что повышенное содержание цинка, причем регистрируется превышение этого металла в шесть раз, чуть меньше превышение у хрома – в четыре раза, у марганца максимальное превышение норматива- почти в девять раз. Содержание меди, никеля и кобальта находится ниже границ нормы. Свинец не превысил ПДК.

Таким образом, в каллусе шлемника монгольского максимальные значения по содержанию марганца, цинка и хрома, а минимальные – по меди и кобальту.

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов (мг/кг абсолютно сухого сырья) в биомассе каллуса шлемника монгольского и их нормируемые критерии

№ п/п	Наименование показателя, мг/кг	Зола шлемника монгольского		Допустимые уровни, мг/кг, не более
		Результат испытания	Показатель точности (±Δ при P=95)	
1	Cr	79	20	6,0
2	Pb	≈6	–	10,0
3	Cu	<1	–	33,0
4	Co	<1	–	5,0
5	Ni	≈3	–	4,0
6	Zn	189	31	23,0
7	Mn	368	42	140

Примечание: В нормативах ПДК СанПиН 2.3.2. 10733338-01 чай (черный, зеленый, плиточный).

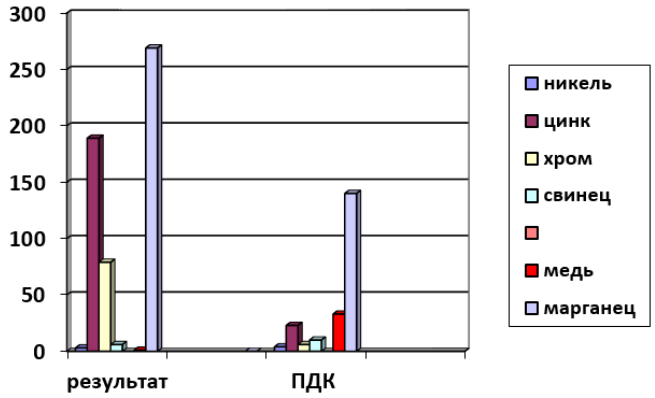


Рис. 1. Содержание тяжелых элементов (мг/кг абсолютно сухого сырья) в биомассе каллуса шлемника монгольского и их нормируемые критерии

Список литературы

1. Ковригина Л.Н., Фомина Н.А. Растительный мир Кузбасса и его охрана. Кемерово, 1995. С. 96-102.
2. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. МБТ№5061-89. М., 1990. С. 110–111.
3. Попов А.И. Изучение влияния антропогенных факторов на элементный состав и ресурсы лекарственных растений Кемеровской области и республики Тыва. Автореф. дис. … д-ра фарм. наук. М., 1995. 46 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОСТИМУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТОРФА, ОБРАБОТАННОГО ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Е.Ю. Феллер[1], Н.В. Харитонова[1], Т.Н. Сильченко[1], А.Н. Афаньков[1], В.В. Коньшин[1], М.В. Ефанов[2]

[1]Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул, 656038, (Россия), e-mail: feller_elena@inbox.ru

[2]Югорский государственный университет, ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, 628012 (Россия)

В последние десятилетия технологи используют различные методы для решения проблем всхожести и роста различных сельскохозяйственных культур. Одним из наиболее популярных методов остается использование стимуляторов роста. Применение последних приводит к повышению устойчивости растений к болезням, стрессам, неблагоприятным факторам окружающей среды [1].

В данном исследовании в качестве сырья, стимулирующего рост растений, использован легкодоступный, дешевый и экологически безопасный материал – торф. Следует отметить, что торф в чистом виде обладает повышенной кислотностью и высоким содержанием азота, который не усваивается растениями [2]. В связи с этим необходимо проводить предварительную обработку торфа.

Одним из вариантов предварительной обработки растительного сырья является взрывной автогидролиз (ВАГ) [3–5]. Баротермическая обработка показала возможность получения стимуляторов роста из различных отходов растительного происхождения и торфа [6, 7]

Исследования проводились на образцах верхового торфа Одинцовского месторождения (район г. Бийска Алтайского края). Обработку по методу ВАГ, а также изучение ростостимулирующих свойств проводили по методикам, приведенным в работе [7]. Полученные после обработки ВАГом образцы торфа обрабатывали растворами H_2O_2. Результаты исследования ростостимулирующих свойств исходного торфа, а также торфа, обработанного методом ВАГ и образцов, дополнительно обработанных H_2O_2 представлены на графиках (рис. 1, 2).

В результате исследований выявлена следующая закономерность:

С увеличением содержания H_2O_2 при примерно одинаковой всхожести увеличивается рост семян. Это связано с тем, что при обработке торфа методом ВАГ с добавлением перекиси приводит к увеличению водорастворимых и редуцирующих веществ во взорванной биомассе. Водорастворимые вещества, образующиеся, в процессе ВАГ состоят из продуктов деструкции гемицеллюлоз, фульвокислот и других низкомолекулярных фрагментов деструкции и являются стимуляторами роста.

Таким образом для увеличения ростостимулирующих свойств торфа целесообразно проводить обработку с 7,5 и 10% содержанием H_2O_2.

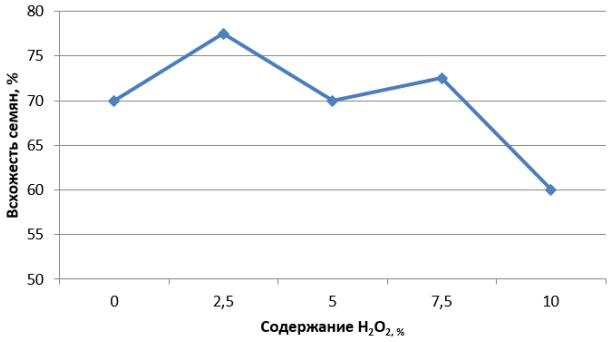


Рис. 1. Влияние концентрации H_2O_2 при обработке торфа методом ВАГ на всхожесть семян пшеницы «Омская 36»

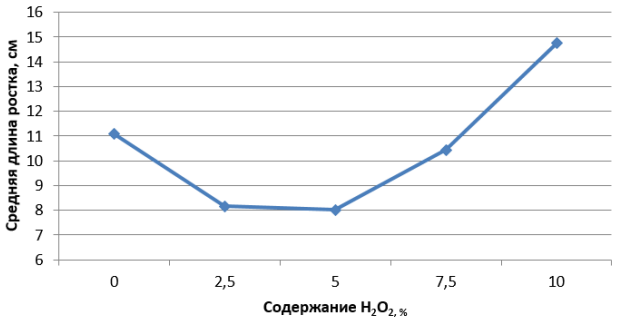


Рис. 2. Влияние концентрации H_2O_2 при обработке торфа методом ВАГ на длину ростка пшеницы «Омская 36»

Список литературы

1. Холдобина Т.В., Петров А.Ф. Влияния биологических ростостимуляторов как антидепрессантов на яровую пшеницу// Сборник II Национальной (всероссийской) конференции. Теория и практика современной аграрной науки. 2019. С. 115–118.
2. Короткова Ю.А. Использование торфа и торфогеля как органического удобрения // Молодой ученый. 2015. №1. С. 158–161.
3. Asada C., Sasaki C., Uto Y., Sakafuji J., Nakamura Y. Effect of steam explosion pretreatment with ultra-high temperature and pressure on effective utilization of softwood biomass // Biochemical Engineering Journal. 2012. Vol. 60. Pp. 25–29. DOI:10.1016/j.bej.2011.09.013.
4. Гравитис Я. А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы // Химия древесины. 1987. №5. С.321.
5. Ефанов М.В., Коньшин В.В., Синицын А.А. Получение композиционных материалов из торфа и древесины методом взрывного автогидролиза // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып.1. С. 49-53. DOI: 10.1134/S0044461819010067.
6. Коньшин В.В., Феллер Е.Ю. Получение удобрений, стимуляторов роста и кормовых добавок на основе отходов сельского хозяйства, деревообработки // Материалы II межрегиональной научно-практической конференции «От биопродуктов к биоэкономике». 2018. С. 113-116.
7. Феллер Е.Ю., Копылова О.И., Авдеева Д.А., Беушев А.А., Коньшин В. В. Зависимость ростостимулирующих свойств от химического состава оболочек овса, лузги подсолнечника и торфа. // Ползуновский вестник. 2019. №1. С. 128–131. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.01.023.

КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ ИЗ ЛУЗГИ ОВСА И ПОДСОЛНЕЧНИКА, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА

В.В. Коньшин[1], В.А. Крахмалев[1], А.Н. Афаньков[1], И.Н. Гришаева[2], Н.В. Шаньшин[2]

[1]Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул, 656038, (Россия), e-mail: v-konshin@mail.ru

[2]Федеральный Алтайский научный центр агробиотехнологий, Научный городок, 35, Барнаул, 656910 (Россия)

Кормовые добавки используются в рационах сельскохозяйственных животных с целью улучшения продуктивности скота и птицы, а также для ускорения их роста и развития. Наряду с этим, кормовые добавки улучшают органолептические показатели, способствуя лучшему потреблению корма [1].

С целью получения кормовых добавок из отходов растительного происхождения, нами проведена обработка лузги овса и подсолнечника по методу взрывного автогидролиза [2]. Условия обработки лузги овса и подсолнечника приведены в таблице 1.

Данные по химическому составу и питательности модифицированной лузги овса и подсолнечника приведены в таблице 2.

Как показывают результаты экспериментов, при обработке по методу взрывного автогидролиза, возрастает содержание протеина, клетчатки (продукты на основе лузги овса), безазотистых экстрактивных веществ (БЭВ) (продукты на основе лузги подсолнечника). Изменение данных показателей может быть обусловлено процессами деструкции углеводной части и образованием легколетучих продуктов [3].

Таблица 1. Условия обработки лузги овса и подсолнечника по методу взрывного автогидролиза

Образец	Параметры взрывного автогидролиза	
	Давление пара в реакторе, МПа	Время выдержки в реакторе, мин.
Лузга овса 1	0,5	10
Лузга овса 2	1,2	10
Лузга подсолнечника 1	0,5	10
Лузга подсолнечника 2	1,2	10

Таблица 2. Химический состав и питательность растительного сырья до и после взрывного автогидролиза

Образец	Лузга овса (контроль)	Лузга овса, 1	Лузга овса, 2	Лузга подсолнечника (контроль)	Лузга подсолнечника 1	Лузга подсолнечника 2
Вода	12,4±3,81	6,5±1,31	4,2±1,22	7,6±131	5,7±2,08	3,6±0,89
протеин	3,1±1,12	5,7±0,96	5,2±1,30	5,4±0,96	6,1±1,84	7,6±1,3
клетчатка	30,8±2,04	37,9±1,52*	35,4±2,84	51,1±1,52	42,3±3,02*	41,3±2,8*
жир	0,9±0,24	2,1±0,59	5,3±1,18	3,0±0,59	1,8±0,19	2,9±0,6
БЭВ	48,5±3,09	41,3±2,0	44,4±2,51	30,0±2,0	40,2±2,18	41,2±2,03*
зола	4,3±1,12	6,5±0,7	5,5±1,16	2,81±0,7	3,9±0,75	3,4±0,86
К. е.	0,54±0,05	0,49±0,03	0,59±0,06	0,17±0,03	0,16±0,04	0,16±0,06
Пер. протеин г/кг%	9,2±1,95	40,0±1,25***	46,0±3,12***	20,2±2,22	20,5±2,93	21,0±2,61
Сахар, г/кг	5,8±1,24	25,4±0,05***	87,6±4,62***	3,6±1,12	4,0±1,25	4,0±0,99
Пер. протеин в 1 к. ед.	65,7±5,67	82,0±1,08*	78,1±3,89*	118,8±5,21	120,3±7,84	131,2±6,9
ОЭ, МДж/кг	6,4±0,98	6,56±1,23	7,32±2,95	5,7±1,15	6,5±1,53	7,2±1,23

К.е. – кормовые единицы, ОЭ – обменная энергия, *-p<0,05, **-p<0,01, ***-p<0.001 – разница статистически достоверна, в сравнении с контролем.

Содержание сахара в пересчете на 1 кг корма увеличивается как в лузге овса, так и в лузге подсолнечника. При этом возрастает также содержание перевариемого протеина и возрастает энергетическая питательность. Данные факторы будут способствовать улучшению поедаемости корма, а также уменьшению потребления основных грубых кормов рациона.

В данных кормовых добавках по сравнению с контрольными, возрастает количество перевариемых питательных веществ, а также содержание обменной энергии (ОЭ).

Таким образом, включение в рацион кормов добавок, полученных по методу взрывного автогидролиза, позволит снизить затраты на производство кормов, а также снизить затраты на производство молока и прирост животных.

Список литературы

1. Guido Rychen, Hervé Toussaint. Enzymes in Human and Animal Nutrition,Principles and Perspectives, 2018. P. 590. https://doi.org/10.1016/C2015-0-04258-7.
2. Беушев А.А., Скурыдин Ю.Г., Скурыдина Е.М., Беушева О.С., Афаньков А.Н., Ногба Ю.Ж., Коньшин В.В. Химическая модификация оболочек овса посевного, *Avena Sativa*, методом взрывного автогидролиза // Ползуновский вестник. 2016. №2. С. 177–180.
3. Феллер Е.Ю., Копылова О.И., Авдеева Д.А., Беушев А.А., Коньшин В.В. Зависимость ростостимулирующих свойств от химического состава оболочек овса, лузги подсолнечника и торфа. // Ползуновский вестник. 2019. №1. С. 128–131. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.01.023.

MECHANICAL DISORDERING OF STARCH AS A RESULT OF MECHANICAL TREATMENT

K.V. Dome[1,2], E.M. Podgorbunskikh[2], A.L. Bychkov[2], O.I. Lomovsky[2]

[1]Novosibirsk state university, Pirogova Str., 1, Novosibirsk, 630090 (Russia)

[2]Institute of solid state chemistry and mechanochemistry SB RAS, Kutateladze Str., 18, Novosibirsk, 630117 (Russia), e-mail: domekarina@ya.ru

Starch is a high-molecular-weight plant-derived polysaccharide that consists of amylose and amylopectin and occurs in many crops, such as potato tubers, corn kernels, and cassava roots. Starch is an affordable biorenewable and biodegradable source of feedstock for the food, paper, pharmaceutical, and chemical industries. Starch derivatives are widely used as carrier molecules for targeted drug delivery [1]. Chemical modification of starch allows to obtain more reactive

products with improved mechanical properties [2, 3]. Glucose obtained by enzymatic hydrolysis is a promising molecules-platform in modern biotechnology [4].

Starch consists of two types of polysaccharides. Amylose is a linear polymer, while amylopectin is a branched one. The supramolecular complex of these polysaccharides forms granules that are partially crystalline. Amorphous regions mainly consist of disordered amylose molecules and are characterized by more reactivity. Modification of the crystalline regions of starch granules is difficult due to the dense packing of double amylopectin helices. Starch crystallinity is ensured by packing of amylopectin double helices in a unit cell. Several polymorphs characterized by different crystalline structures are differentiated: *A*-type, *B*-type, and *C*-type starches. The crystallinity of native starch granules typically is 20–45%; that it why there are a number of challenges related to its use and processing.

Mechanical pretreatment of natural plant-derived polymers is known to reduce grain size of a substance, thus increasing its reactivity in the subsequent heterogeneous processes. In the case of starch the treatment also leads to a decrease in particle size and an increase in the amorphous phase allowing to change the gel-forming, paste-forming and hydrating properties. The issue of energy efficiency of mechanical disordering of the crystalline structure of starch is relevant due to the very energy costs of mechanochemical processes.

The aim of this work is to study the mechanical disordering of the structure of A-, B-, and C-type starch, and the study the pattern of "energy consumption – amorphisation degree" for different types of crystalline structure of starch.

Corn, potato, and tapioca starches belonging to the A, B, and C types, respectively, were studied. Mechanical activation of starch samples corresponding to different polymorphs was conducted in an AGO-2 laboratory-scale water-cooled planetary ball mill (nominal motor power, 1.1 kW). The duration of mechanical activation was varied from 0 to 600 s.

The morphology of the selected native starches was characterized by scanning electron microscopy (Fig. 1). Corn starch granules (A-type) are irregular polygons with concave facets (Fig. 1a). Potato starch granules (B-type) have a spherical, elliptical, or an irregular shape (Fig. 2b). Grain surface is smooth (or is characterized by slight roughness, Fig. 1c). The granules are predominantly spherical. The particles are irregularly shaped and have multiple facets due to natural mechanical defects. The surface of tapioca starch granules is smooth.

The structural properties of starches were characterized by X-ray diffraction analysis. Figure 2 shows the X-ray diffraction patterns of native starches and starches under study after they were subjected to mechanical activation in a planetary ball mill for 15–600 s. One can see that the intensity of reflections corresponding to crystallites contained in starch decreases with increasing duration of mechanical pretreatment.

X-ray diffraction patterns for completely amorphized samples subjected to pretreatment for 10 min were recorded; these samples were used as knowingly amorphous reference samples for calculating the crystallinity degree.

The structural properties of starches were characterized by X-ray diffraction analysis according to the *Nara&Komiya* [5]. Table 1 lists the crystallinity indices for the initial and mechanically activated starch samples. The XRD data indicate that the highest crystallinity degree в начальное время was observed for tapioca starch (42%), while the lowest one, for potato starch (28%).

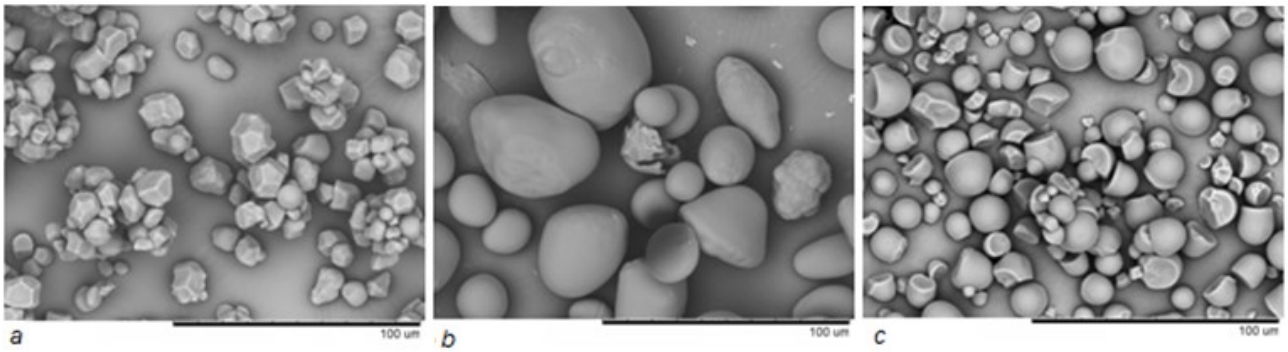


Figure 1. Micrographs of corn (*a*), potato (*b*) and tapioca (*c*) native starch.

Table 1. The crystallinity degrees of starch depending on mechanical activation duration.

Sample	Type	Crystallinity degree, %					
		0 s	15 s	30 s	45 s	60 s	600 s
Corn Starch	*A*	36 ± 2	27 ± 2	25 ± 2	20 ± 1	14 ± 1	<10*
Potato Starch	*B*	28 ± 1	26 ± 1	22 ± 1	17 ± 1	13 ± 1	<10*
Tapioca Starch	*C*	42 ± 1	32 ± 1	24 ± 1	16 ± 1	11 ± 1	<10*

*< 10 – completely amorphous.

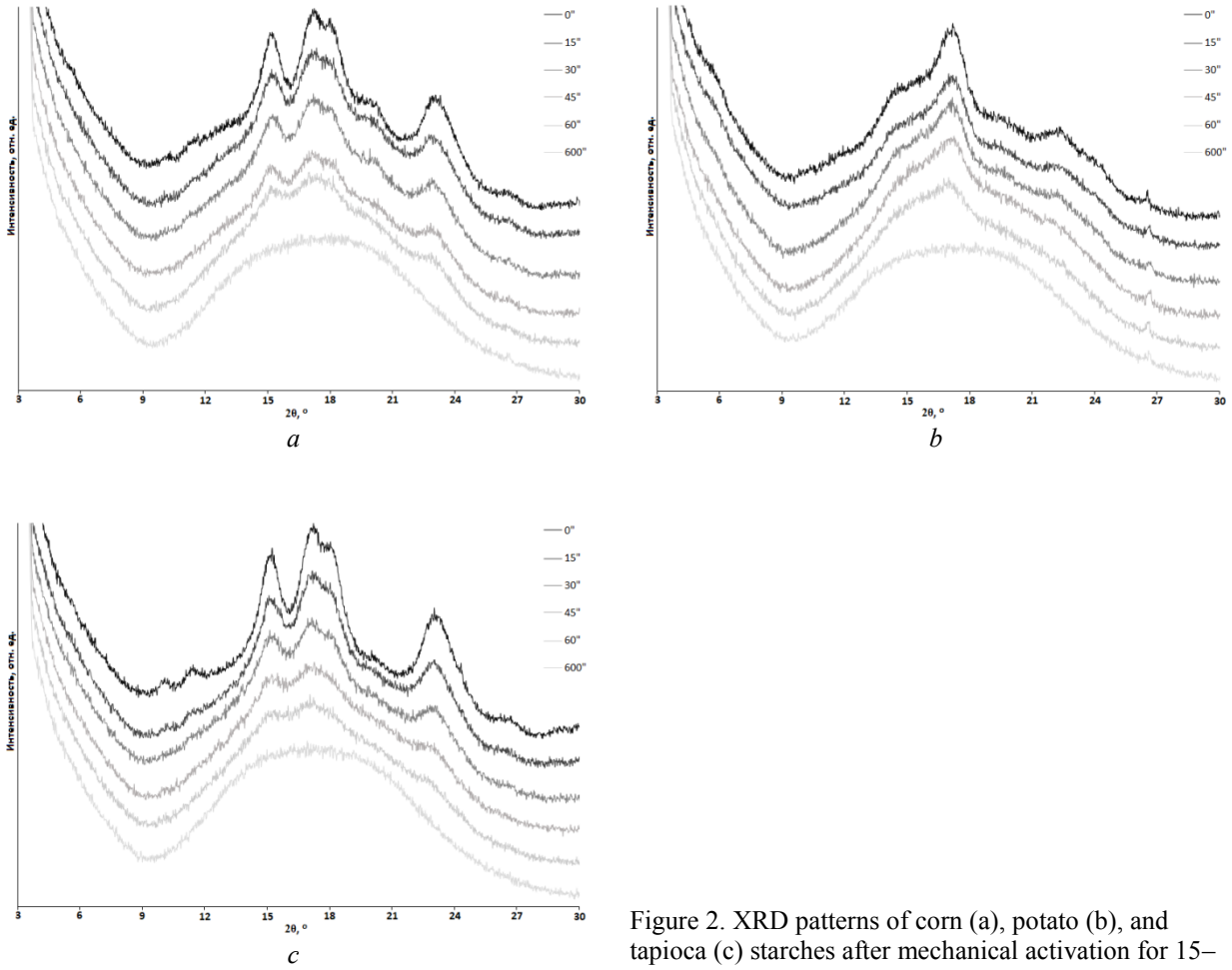


Figure 2. XRD patterns of corn (a), potato (b), and tapioca (c) starches after mechanical activation for 15–600 s.

It was shown that longer duration of mechanical activation leads to gradual amorphization of the crystalline structure of A-, B- and C-type starches, so their crystallinity degree decreases. In all the cases, pretreatment for 60 s gave rise to the almost completely amorphized products (CI = 11÷14%). The greatest changes in the crystallinity degree were observed for tapioca starch (from 42% to 11%), while the smallest changes were revealed for potato starch (from 28% to 13%).

A high-speed wattmeter was used to measure the energy consumption for the experiment to assess efficiency of mechanical treatment of starch by ball mill. The regularities found in changing the crystallinity degree and energy consumption allow a more rational approach to the creation of effective mechanochemical technologies.

Thus the effect of mechanical treatment on the disordering of the crystalline structure of corn, potato and tapioca starches is studied. It has been shown that increasing duration of mechanical activation gives rise to samples with various degrees of crystallinity, as well as to the completely amorphized sample. Reducing the degree of crystallinity allows to get a more reactive product with improved mechanical properties. These product are in demand in modern biotechnology.

This research was supported by the Russian Science Foundation (project no. 19-73-10074).

Список литературы

1. Mehfooz T., Ali T. M., Hasnain A. Effect of cross-linking on characteristics of succinylated and oxidized barley starch // Journal of Food Measurement and Characterization, 2019, Vol. 13, No. 2, Pp. 1058–1069.
2. Velázquez-Contreras F., Acevedo-Parra H., Nuño-Donlucas S. M., Núñez-Delicado E., Gabaldón J. A. Development and Characterization of a Biodegradable PLA Food Packaging Hold Monoterpene–Cyclodextrin Complexes against Alternaria alternate // Polymers, 2019, Vol. 11, No. 1720.
3. Thitisomboon W., Opaprakasit P., Jaikaew N., Boonyarattanakalin S. Characterizations of modified cassava starch with long chain fatty acid chlorides obtained from esterification under low reaction temperature and its PLA blending // Journal of Macromolecular Science, Part A, 2018, Vol. 55, No. 3, Pp. 253–259.
4. Takkellapati S., Li M., Gonzalez M. A. An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery // Clean Technol. Envir., 2018, Vol. 20, Pp. 1615–1630.
5. Nara S., Mori A., Komiya T. Study on relative crystallinity of moist potato starch // Starch. 1978. Vol. 4. Pp. 111–114.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНИНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ БАЗИДИАЛЬНОГО ГРИБА *PLEUROTUS OSTREATUS*

О.Г. Плешкова[1], Н.Г. Базарнова[1], И.В. Микушина[1], Т.В. Теплякова[2], Д.Н. Щербаков[1,2],

[1]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: plolga93@mail.ru
[2]ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора, р.п. Кольцово, 630559 (Россия)

Проблема утилизации отходов сельскохозяйственной и лесной отраслей в настоящее время является актуальной. Ежегодно образуется огромное количество лигноуглеводных отходов, которые не находят в полной мере квалифицированного применения. Одним из крупнотоннажных сельскохозяйственных отходов является лузга подсолнечника.

Способы утилизации лигноуглеводных отходов биотехнологическими способами с помощью грибов-деструкторов интересны с точки зрения их утилизации и получения пищевых продуктов. Грибы рода *Pleurotus* являются активными деструкторами лигноцеллюлозного комплекса субстратов [1–3]. Так показано, что солому пшеницы после обработки грибами *Pleurotus ostreatus* можно использовать в качестве корма для сельскохозяйственных животных и птиц [1].

Цель нашей работы - изучение биодеструкции лигноуглеводного комплекса околоплодной оболочки подсолнуха базидиальным грибом *Pleurotus ostreatus.*

Методики и материалы. Чистая культура базидиомицета была выделена из коммерческих плодовых тел. Используемый в работе штамм хранится в коллекции чистых культур в лаборатории микологии ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора. Выделение чистой культуры гриба, спорового материала, изучение элементов морфологии микро- и макрокультур мицелия *P. ostreatus* проводили с использованием микробиологических методов. Поверхностное культивирование мицелия гриба *Pleurotus ostreatus* проводили на овсяном агаризованном отваре в чашках Петри при температуре 23-24 °С [4]. В ходе проведения испытаний был наработан мицелий штамма НК-35 в полиэтиленовых пакетах на зерне пшеницы, проведена пастеризация растительного субстрата и подготовлены субстратные блоки с грибом и без гриба [5]. Изучен химический анализ субстрата лузги подсолнечника до и после биотехнологического воздействия гриба *Pleurotus ostreatus*. Химический анализ растительного субстрата до и после биоконверсии проводили с использованием стандартных методик: лигнин определяли по методу Комарова, содержание целлюлозы – по методу М. Кюршнера, определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов, описано в [6].

Результаты и обсуждение. Для исследования использовали биомассу лузги подсолнечника, в которой содержание трудногидролизуемых полисахаридов составляет 34,6%, легкогидролизуемых полисахаридов 17,1%, лигнина 19,3%, целлюлозы 45,6%. При культивировании гриба *Pleurotus ostreatus* воздействию ферментативного комплекса подвергаются все компоненты лигноуглеводного комплекса. Установлено, что после 90 дневного воздействия грибов *Pleurotus ostreatus* произошли значительные изменения в содержании всех компонентов (рис. 1).

Содержание ТГП уменьшилось на 42,5% от их количества по сравнению с исходным образцом, таким образом, они подверглись воздействию *Pleurotus ostreatus* в большей степени.

Содержание лигнина в процессе биодеструкции изменилось в меньшей степени и уменьшилось на 16% от исходного содержания. Этот результат согласуется с литературными данными. Лигнин является потенциально богатым энергией материалом, но он не может служить единственным источником углерода и энергии [7]. Его деградация возможна при наличии в среде ростового субстрата, такого как целлюлоза или глюкоза. Трансформация лигнина является событием вторичного метаболизма и происходит, когда в среде культивирования исчерпываются источники углерода, азота или серы. При помощи окислительных реакций происходит многоступенчатое превращение макромолекул биополимера в низкомолекулярные соединения, которые утилизируются при помощи грибов [8].

При воздействии гриба *Pleurotus ostreatus* на лузгу подсолнечника в течении 90 суток наблюдается монотонное уменьшение содержания целлюлозы. К концу эксперимента, суммарная убыль составила 28,8%. Уменьшение содержания целлюлозы зависит от строения клеточных стенок субстратов, а также сложности проникновения мицелия в определенный субстрат. По литературным данным [8] разложению подвергаются сначала гемицеллюлозы, а затем целлюлоза, вплоть до ее полного разрушения. В нашем исследовании, полного разрушения целлюлозы не произошло, что свидетельствует лишь об ее частичной деструкции.

Таким образом, химический анализ структурных компонентов лузги подсолнечника показал, что при воздействии гриба *Pleurotus ostreatus* в течение 90 суток в наибольшей степени изменяется содержание трудногидролизуемых полисахаридов. Выявлено, что содержание легкогидролизуемых и трудногидролизуемых полисахаридов монотонно уменьшалось в течение всего периода воздействия. В наименьшей степени изменилось содержание лигнина.

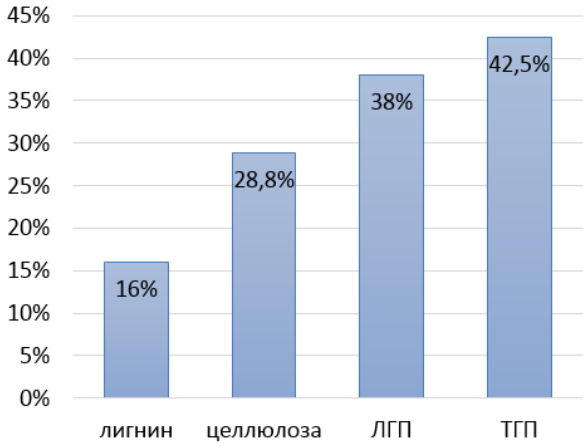


Рис. 1. Изменение содержания основных компонентов лигноуглеводного комплекса лузги подсолнечника при воздействии *Pleurotus ostreatus* в течении 90 суток

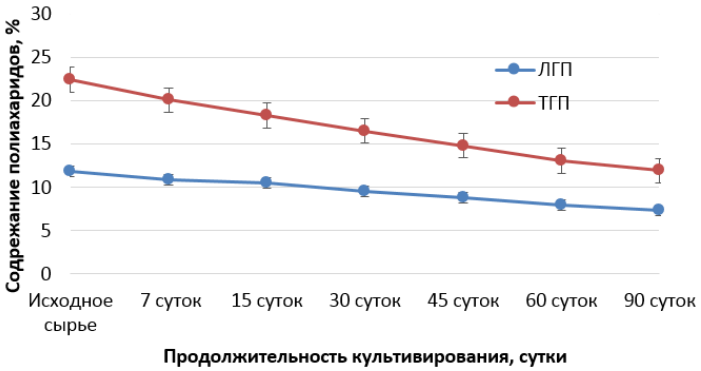


Рис. 2. Содержание полисахаридов в субстрате лузги подсолнечника при воздействии *Pleurotus ostreatus* в течении 90 сут.

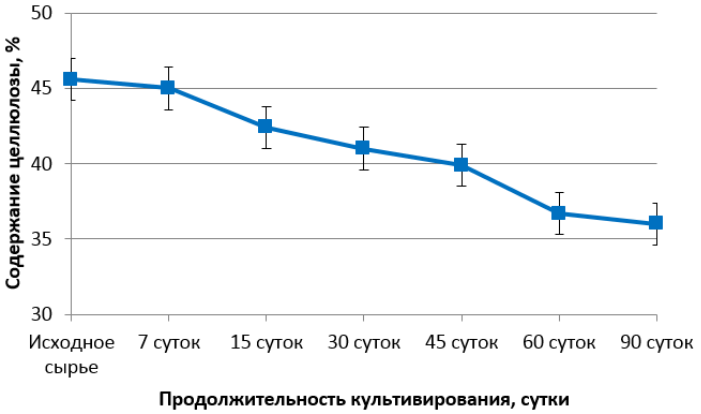


Рис. 3. Содержание целлюлозы в субстрате лузги подсолнечника при воздействии *Pleurotus ostreatus* в течении 90 сут.

Установлено, что лузга подсолнечника является оптимальным субстратом для культивирования базидиального гриба *Pleurotus ostreatus,* поскольку доля сырого протеина в плодовых телах *Pleurotus ostreatus* составляет 8,45%.

Список литературы

1. Adamović M. et al. The biodegradation of wheat straw by *Pleurotus ostreatus* mushrooms and its use in cattle feeding //Animal Feed Science and Technology. 1998. V. 71. N3-4. Pp. 357–362.
2. Hadar Y., Kerem Z., Gorodecki B. Biodegradation of lignocellulosic agricultural wastes by *Pleurotus ostreatus* // Journal of Biotechnology. 1993. V. 30, N1. Pp. 133–139.
3. Pandey V. K. et al. Biodegradation of wheat straw by *Pleurotus ostreatus* //Cell Mol Biol. – 2014. – Т. 60. – №. 5. – С. 29-34.
4. Билай В.И., Элланская И.А. Основные микологические методы в фитопатологии. Методы экспериментальной микологии.Киев, 1982.
5. Чепрасова М.Ю., Плешкова О.Г., Базарнова Н.Г. и др. Биотехнологическая переработка растительного сырья: лабораторный практикум. Барнаул, 2019. 29 с.
6. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
7. Sánchez C. Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi //Biotechnology advances. 2009. Т. 27, №2. С. 185–194.
8. Рабинович М.Л. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов. М., 2001. Т. 1.

СОДЕРЖАНИЕ И НАКОПЛЕНИЕ СУММЫ ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ В БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ СЫРЬЕ *IRIS SIBIRICA* L.

В.Д. Дыбалев, Е.А. Макеева, Д.А. Карпицкий, Е.А. Дробышева, Л.И. Тихомирова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: vladandlego98@mail.ru

Одной из групп биологически активных веществ, представляющих интерес, являются гидроксикоричные кислоты. Фенилпропаноиды (гидроксикоричные кислоты, гидроксикоричные спирты), класс растительных органических соединений ароматического ряда характерным структурным фрагментом которого является бензольное кольцо с присоединённой к нему неразветвлённой трёхуглеродной цепью. К гидроксикоричным кислотам относятся: п-гидроксикоричная, или п-кумаровая, кофейная, феруловая и синаповая. Данная группа веществ обладает широким диапазоном фармакологической активности: противовоспалительной, антиоксидантной, желчегонной, антибактериальной и иммуномодулирующей [1, 2]. Поэтому целесообразно проводить оценку качества сырья с учетом данной группы биологически активных веществ.

Л.К. Асланянц и её коллегами в листьях дикорастущего вида *Iris sibirica* L. найдены фенолкарбоновые кислоты: кофейная, синаповая, n-кумаровая, феруловая [3]. Коллективом авторов из Барнаула в извлечениях из корней растений-регенерантов, также как из сырья интактных растений *I. sibirica*, обнаружены феруловая, кумаровая и ванилиновая кислоты. В корнях гидропонных растений выявлены следующие фенилпропаноиды: ванилиновая и кумаровая кислоты. В связи с тем что, ванилиновая кислота является промежуточным продуктом биоконверсии феруловой кислоты в ванилин, можно предположить присутствие феруловой кислоты в корнях гидропонных растений. В извлечениях из корней и корневищ выявлены не идентифицированные производные фенилпропаноидов [4].

Цель данной работы – выявление зависимости накопления суммы гидроксикоричных кислот от гормонального состава питательных сред при выращивании сырья *Iris sibirica* L. сорт Cambridge в контролируемых условиях.

Растительный материал. В качестве объектов исследования использовали растения-регенеранты, полученные в Отделе биотехнологии Алтайского государственного университета. Сырье *Iris sibirica* L. выращивали в условиях аэропоники. Растения-регенеранты размножали микроклонально, используя агаровые питательные среды на минеральной основе по прописи Мурасиге-Скуга. В качестве фитогормонов в среды вводили цитокинин 6-бензиламинопурин (БАП 1,0-10,0 мкМ) и ауксины: НУК (α-нафтилуксусную кислоту 1,0 мкМ), ИМК (3-индолилуксусную кислоту 0,1 мкМ). Сырье выращивали в условиях аэропоники на жидкой среде Мурасиге-Скуга (1/4 концентрации) без содержания гормонов [5, 6].

Методы исследования. Количественное определение суммы гидроксикоричных кислот осуществляли методом прямой спектрофотомерии [7].

Водное извлечение. 2,0 г (точная навеска) измельченного сырья помещали в колбу вместимостью 200 мл и добавляли 20 мл воды очищенной. Колбу присоединяли к обратному холодильнику и нагревали на водяной бане в течение 15 минут. Экстракцию повторяли дважды. Экстракты объединяли и после охлаждения фильтровали через бумажный фильтр на воронке Бюхнера. Извлечение количественно переносили в мерную колбу вместимостью 200 мл и доводили объем раствора водой до метки (раствор А).

мерную колбу вместимостью 25 мл вносили 1,5 мл раствора А и доводили объем раствора до метки 20% м. Оптическую плотность полученного раствора измеряли на спектрофотометре при длине волны 327 нм. Раствором сравнения служил 20% этанол. Содержание суммы гидроксикоричных кислот (X, %) в пересчете на хлорогеновую кислоту вычисляли по формуле:

$$X = \frac{A \cdot 200 \cdot 50 \cdot 100}{\varepsilon_{1cv}^{1\%} \cdot m \cdot 3 \cdot (100 - W)},$$

где A – оптическая плотность испытуемого раствора; m – навеска сырья в граммах; W – потеря в массе при высушивании сырья; %, $\varepsilon^{1\%}_{1см}$ – удельный показатель поглощения хлорогеновой кислоты, равный 531.

Спиртовое извлечение. Около 1.0 г измельченного сырья (точная навеска) помещали в колбу вместимостью 200 мл, взвешивали с погрешностью+0.01, заливали 100 мл спирта этилового 70%. Колбу с содержимым присоединяли к обратному холодильнику и экстрагировали на кипящей водяной бане в течение 45 минут. После охлаждения колбу взвешивали и при необходимости доводили до первоначальной массы спиртом этиловым 70%, извлечения фильтровали через бумажный фильтр и отбрасывали первые 10 мл фильтрата.

0,5 мл полученного извлечения переносили в мерную колбу на 25 мл и доводили объем спиртом этиловым 70% до метки. Измеряли оптическую плотность приготовленного раствора при длине волны 328 нм.

В качестве раствора сравнения использовали спирт этиловый 50%.

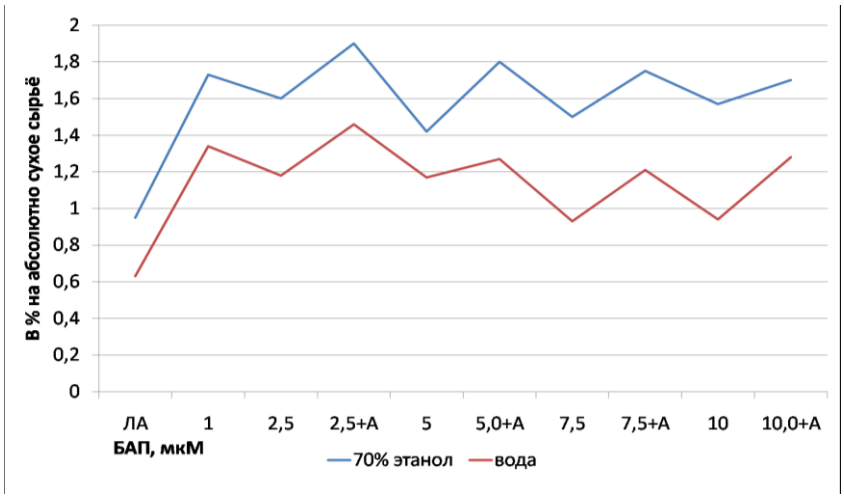
Содержание суммы гидроксикоричных кислот в пересчете на хлорогеновую кислоту вычисляли по следующей формуле с использованием удельного показателя поглощения хлорогеновой кислоты (504).

$$X = \frac{A \cdot 100 \cdot 50 \cdot 100}{\varepsilon_{1cv}^{1\%} \cdot m \cdot 1 \cdot (100 - W)},$$

На первом этапе необходимо подобрать экстрагент. В результате проведённой работы получены извлечения из сырья *Iris sibirica* L. 70% этанолом и водой. Максимумы поглощения исследуемых извлечений находились при длине волны 325–330 нм и совпадали с максимумом поглощения гидроксикоричных кислот, что позволило сделать вывод о том, что характер кривой поглощения спирто-водного и водного извлечений из сырья определяется гидроксикоричными кислотами и позволяет использовать длину волны λ=328 нм для спектрофотометрического определения их суммы. Максимальное содержание суммы гидроксикоричных кислот наблюдали при использовании в качестве экстрагента спирт этиловый. Водой извлекали в 1,4 раза меньше веществ, чем 70% этанолом.

Нами выявлена зависимость накопления гидроксикоричных кислот от гормонального состава питательных сред при выращивании в культуре *in vitro* (рис).

На безгормональной питательной среде в условиях аэропоники листья (ЛА) накапливают минимальное количество кислот – 0,95 %. При введении в среды цитокинина БАП содержание гидроксикоричных кислот в сырье возрастает и остается на определённом уровне 1,73 – 1,6 – 1,42 – 1,5 – 1,57. Существенное влияние на величину суммы кислот оказывает не повышение содержания БАП от 1,0 до 10,0 мкМ, а введение ауксинов 1,0мкМ НУК + 0,1 мкМ ИМК. Ауксины в сочетании с цитокинином БАП увеличивают сумму гидроксикориных кислот в среднем на 20% и в спиртовом и в водном извлечении из сырья *Iris sibirica* L. сорт Cambridge.



Зависимость накопления гидроксикоричных кислот от состава питательных сред при спиртовой и водной экстракции сырья *Iris sibirica* L. сорт Cambridge. ЛА –листья аэропонные, А – ауксины (1,0мкМ НУК + 0,1 мкМ ИМК)

Список литературы

1. Хортецкая Т.В., Самойловская Г.П., Мазулин А.В., Мазулин Г.В. Определение содержания гидроксикоричных кислот в листьях подорожников большого (*Plantago major* L.) и среднего (*Plantago media* L.) // Химия растительного сырья. 2014. №2. С. 177–180. DOI: 10.14258/jcprm.1402177
2. Борисова Г.Г., Ермошин А.А., Малева М.А., Чукина Н.В. Основы биохимии вторичного обмена растений. Екатеринбург, 2014. 128 с.
3. Асланянц Ж.К., Маршавина З.В., Казарян А.Г. Продуктивность культуры клеток *Iris sibirica* L., выращенных на упрощенной питательной среде // Растительные ресурсы. 1988. Т. 24. С. 107–110.
4. Антипова Е.А., Кудрикова Л.Е., Тихомирова Л.И., Базарнова Н.Г., Чепрасова М.Ю., Ханутова Е.П.Оценка содержания полифенолов в биотехнологическом сырье Iris sibirica L. сорт Стерх в сравнении с интактными растениями// Химия растительного сырья. 2019. №2. С. 239–250. DOI: 10.14258/jcprm.2019024799
5. Тихомирова Л.И., Базарнова Н.Г., Ильичева Т.Н., Мартиросян Ю.Ц. Получение растительного сырья ириса сибирского (*Iris sibirica* L.) методами биотехнологии // Химия растительного сырья. 2018. №4. С. 235–245.
6. Тихомирова Л.И., Базарнова Н.Г., Бондарев А.А., Пономарёва Я.В., Миронова С.О. Выбор оптимальных условий накопления и извлечения фенольных соединений из биотехнологического сырья представителей *Iris* L. // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 249–260. DOI: 10.14258/jcprm.2020026333.
7. Гуляев Д.К., Белоногова В.Д. Мащенко П.С. Разработка методики определения содержания гидроксикоричных кислот в корнях ели обыкновенной // Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация. 2019. №2. С. 80–86.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ СЫРЬЕ *IRIS SIBIRICA* L. СОРТ СТЕРХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е.А. Макеева, В.Д. Дыбалев, Д.А. Карпицкий, Л.И. Тихомирова

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

Дубильные вещества (танины) – это растительные высокомолекулярные фенольные соединения, способные осаждать белки и обладающие вяжущим вкусом. Термин «дубильные вещества» сложился исторически, благодаря способности этих соединений превращать сырую шкуру животных в прочную кожу, устойчивую к воздействию влаги и микроорганизмов. Использовать этот термин официально предложил в 1796 г Сеген для обозначения в экстрактах некоторых растений веществ, способных осуществлять процесс дубления [1, 2]. Танины — полифенолы, обладающие способностью к ингибированию роста бактерий посредством блокирования ферментов метаболизма, и, характеризующиеся отрицательным зарядом молекулы за счёт наличия большого количество гидроксильных радикалов в своей химической структуре [3, 4].

Согласно ГФ РФ определение содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах проводят титриметрическим и/или спектрофотометрическим методами. Титриметрический метод заключается в определении суммы дубильных веществ в пересчете на танин, а спектрофотометрический метод позволяет определять сумму дубильных веществ в пересчете на пирогаллол [5].

Цель настоящих исследований – определение дубильных веществ в биотехнологическом сырье *Iris sibirica* L. сорт Стерх спектрофотометрический метод и изучение влияние гормонального состава питательных сред на накопление танинов.

Растительный материал. В качестве объектов исследования использовали растения-регенеранты, полученные в Отделе биотехнологии Алтайского государственного университета. Сырье *Iris sibirica* L. сорт Стерх выращивали в условиях аэропоники [6, 7].

Методы исследования. Определение содержания экстрактивных веществ в извлечениях проводили в соответствии ОФС [8]. Расчет проводили с учетом влажности. Влажность определяли на анализаторе влажности МХ-50 при температуре 105 °С. Экстрактивные вещества выпаривали в фарфоровой чашке (предварительно доведённой до постоянной массы).

Спектрофотометрический метод определения суммы дубильных веществ [9]. Определение оптической плотности растворов осуществляли на спектрофотометре Agilent 8453.

Около 2 г сырья (точная навеска) измельчённого сырья, просеянного сквозь сито с диаметром отверстий 3 мм, помещали в колбу вместимостью 500 мл, заливали 250 мл нагретым до кипения экстрагентом (водой) и нагревали на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 минут при периодическом перемешивании. Охлаждали до комнатной температуры, доводили водой до 250 мл, процеживали через вату (первые 50 мл фильтрата отбрасывали). Затем 1 мл извлечения помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводили водой до метки (раствор 1). Измеряли оптическую плотность раствора 1 при длине волны 277 нм. В качестве растворов сравнения использовали воду. Суммарное содержание дубильных веществ в растворе 1 определяли в пересчёте на галловую кислоту (X_1).

Далее проводили осаждение дубильных веществ. Для этого 30 мл извлечения помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляли 7 мл реактива осаждения (1% раствор желатина в 10% растворе натрия хлорида), взбалтывали 60 минут, отстаивали, фильтровали. 1 мл полученного фильтрата переносили в колбу объёмом 50 мл, доводили до метки водой (раствор 2). Измеряли оптическую плотность раствора 2 при длине волны 277 нм. В качестве растворов сравнения использовали соответственно воду. Содержание дубильных веществ, осаждаемых раствором осаждения, в пересчёте на галловую кислоту (X_2), в сырье определяли как разницу между содержанием дубильных веществ в растворах 1 и 2.

$$X_1 = \frac{D_1 \times 250 \times 50 \times 100}{m_{нав} \times V_a \cdot 508 \times (100 - W)} \qquad X_2 = \frac{(D_1 - D_2) \times 250 \times 50 \times 100}{m_{нав} \times 508 \times (100 - W)},$$

где X1 – содержание суммы дубильных веществ в пересчёте на галловую кислоту, %; D1 – оптическая плотность раствора 1; $m_{нав}$ – масса навески сырья, г; Va − объём аликвотной пробы, мл; 250 – общий объём извлечения, мл; 508 – удельный показатель поглощения галловой кислоты (оптическая плотность 1% раствора галловой кислоты 1 мг/мл); 50 – объём колбы, мл; W– потеря в массе при высушивании, %.

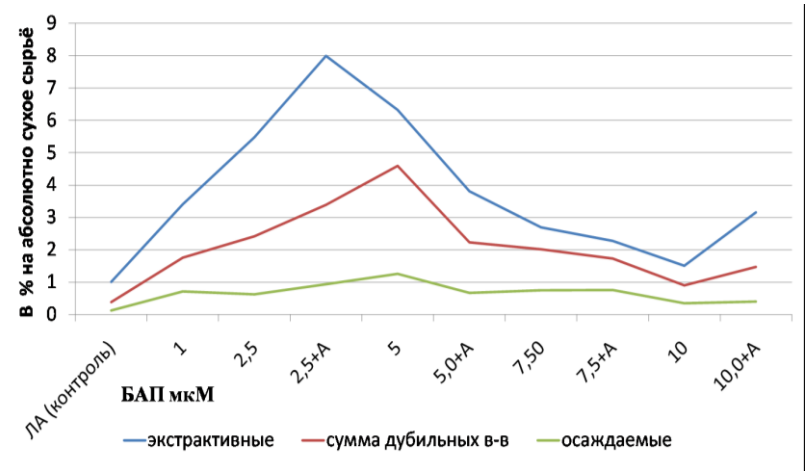
Растения-регенеранты *Iris sibirica* L. сорт Стерх размножали микроклонально, используя агаровые питательные среды на минеральной основе по прописи Мурасиге-Скуга. В качестве фитогормонов в среды вводили цитокинин 6-бензиламинопурин (БАП 1,0-10,0 мкМ) и ауксины: НУК (α-нафтилуксусную кислоту 1,0 мкМ), ИМК (3-индолилуксусную кислоту 0,1 мкМ). Сырье выращивали в условиях аэропоники на жидкой среде Мурасиге-Скуга (1/4 концентрации) без содержания гормонов.

Дубильные вещества широко встречаются у представителей высших растений. В больших количествах накапливаются в подземных органах, коре, но могут быть в листьях и побегах. Важно понять какое влияние оказывает культивирование в искусственных условиях не только на накопление биомассы, но и на синтез вторичных метаболитов растений.

В нашем эксперименте получены водные извлечения из сырья растений – регенерантов, выращенных на средах с различным содержанием фитогормонов, а также из аэропонного сырья – листья аэропонные (ЛА). Извлечения анализировали на содержание экстрактивных веществ, в том числе дубильных (осаждаемых и общего содержания), в качестве контроля использовали значения для листьев аэропонных, так как сырьё выращивали на безгормональной среде.

Максимальный выход экстрактивных веществ, в том числе дубильных наблюдали при выращивании на средах с содержанием БАП 2,5–5,0 мкМ, наименьшее значение получали при БАП 10,0 мкМ (рис.). На графике видна чёткая зависимость накопления вторичных метаболитов от содержания цитокинина БАП. До 5,0 мкМ наблюдается положительная корреляция между увеличением концентрации фитогормона и содержанием анализируемых веществ, далее с 7,5 мкМ – корреляция отрицательная. Введение ауксинов (1,0мкМ НУК + 0,1 мкМ ИМК) значительного влияния на динамику накопления веществ не оказывало.

Спектрофотометрический метод определения суммы дубильных веществ в пересчёте на галловую кислоту прост в исполнении, не требует дорогостоящего оборудования, может быть использован как экспресс метод определения содержания дубильных веществ и позволяет селективно определять осаждаемые и не осаждаемые дубильные вещества в растительном сырье.



Зависимость накопления экстрактивных, в том числе дубильных веществ от состава питательных сред при водной экстракции сырья *Iris sibirica* L. сорт Стерх. ЛА –листья аэропонные, А – ауксины (1,0мкМ НУК + 0,1 мкМ ИМК)

Список литературы

1. Орлова А.А., Повыдыш М.Н. Обзор методов качественного и количественного анализа танинов в растительном сырье // Химия растительного сырья, 2019. № 4. С. 29–45.
2. Борисова Г.Г., Ермошин А.А., Малева М.Г. Основы биохимии вторичного обмена растений. Екатеринбург, 2014. 128 с.
3. Paiva P.M.G., Gomes F.S., Napoleão Th. Antimicrobial activity of secondary metabolites and lectins from plants // Curr Res Technol Educ Top Appl Microbiol Microb Biotechnol. 2010. Pp. 396–406.
4. Буданова Е. В., Горленко К. Л., Киселёв Г. Ю.Вторичные метаболиты растений: механизм антибактериального действия и перспективы применения в фармакологии // Антибиотики и химиотерапия. 2019. Т. 64, №5-6. С. 69–76. DOI: 10.24411/0235-2990-2019-100034
5. ОФС 1.5.3.00008.18 Определение содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах // ГФ РФ XIV. 2018. Т. 2. С. 2365–2369.
6. Тихомирова Л.И., Базарнова Н.Г., Ильичева Т.Н., Мартиросян Ю.Ц. Получение растительного сырья ириса сибирского (*Iris sibirica* L.) методами биотехнологии // Химия растительного сырья. 2018. № 4. С. 235–245.
7. Тихомирова Л.И., Базарнова Н.Г., Бондарев А.А., Пономарёва Я.В., Миронова С.О. Выбор оптимальных условий накопления и извлечения фенольных соединений из биотехнологического сырья представителей *Iris* L. // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 249–260. DOI: 10.14258/jcprm.2020026333.
8. ОФС 1.5.3.006.15 Определение содержания экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах // ГФ РФ XIV. 2018. Т. 2. С. 2355–2360.
9. Патент 2439568 (РФ). Способ определения дубильных веществ в растительном сырье / И.А. Самылина, Е.Н. Гринько, Р.К. Абоянц. 2010/

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ БИОТЕХНОЛОГИИ

Д.А. Карпицкий, Л.И. Тихомирова

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

Одним из направлений рационального использования сырьевых ресурсов и снижения себестоимости выпускаемых препаратов является разработка технологий комплексной переработки лекарственного растительного сырья (ЛРС), позволяющих из одного растительного объекта получать несколько фармакологически активных субстанций и лекарственных препаратов. При этом предусматривается соответствующая подготовка ЛРС с последующим извлечением экстрагентами разной полярности, например, вначале – легкокипящими органическими растворителями, затем спиртами или спирто-водными смесями, и водой или водными растворами неорганических веществ. Такая технология даёт возможность получать несколько комплексов: липофильные, содержащие эфирные и жирные масла; жирорастворимые витамины, стерины, жирные кислоты; тритерпеновые и стероидные сапонины; полифенольные соединения; гликозиды; высокомолекулярные соединения – полисахариды, белки и т.д. Растительная биомасса *Iris sibirica* L., полученная методами биотехнологии, является ценным лекарственным сырьём с антимикробной активностью. В связи с этим необходимо разработать рациональные методы комплексного использования её компонентов [1–5].

Целью данной работы являлась разработка методики, позволяющей проводить оценку качества биотехнологического сырья *Iris sibirica* L. по содержанию флавоноидов, предложить метод комплексного извлечения биологически активных соединений, определить антибактериальную активность полученных извлечений.

Задачей работы являлась разработка дифференциальной спектрофотометрической методики, позволяющей проводить оценку качества лекарственного сырья «Ириса сибирского трава аэропонная» по содержанию флавоноидов. В основе методики лежит свойство флавоноидов образовывать окрашенный комплекс со спиртовым раствором хлорида алюминия $AlCl_3$. При этом наблюдается батохромный сдвиг собственной длинноволновой полосы поглощения в сторону больших длин волн. Данные представлены в работе [4].

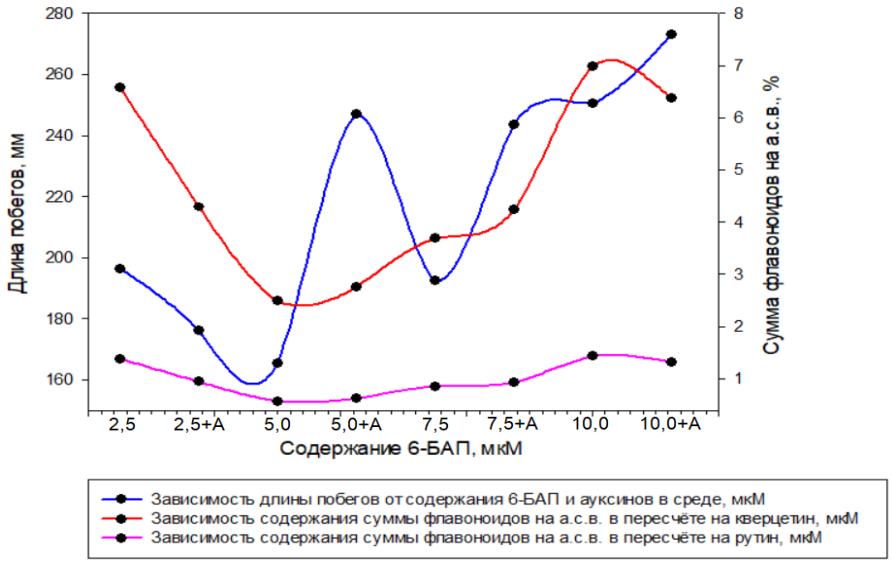
Получены результаты по накоплению биомассы растений-регенерантов *Iris sibiric*а L. сорт Стерх при выращивании на питательных средах различного состава. Для сопоставления полученных результатов суммы флавоноидов в пересчёте на кверцетин и общей длины растений, был построен график и выявлена определённая зависимость (рис.). Как видно из графика, максимум накопления биомассы и флавоноидов приходится на разные концентрации фитогормона. На среде с 5,0 мкМ БАП, дополненной ауксинами, при нарастании общей высоты побегов содержание флавоноидов в фитомассе резко уменьшалось. Таким образом, для поддержания баланса между накоплением биомассы и содержанием флавоноидов для *Iris sibirica* L. рекомендуется использовать среды с 2,5 мкМ БАП, дополненные ауксинами, поскольку использовать среды, содержащие 7,5–10,0 мкМ БАП экономически невыгодно из-за высокой стоимости фитогормонов.

Циркуляционную экстракцию осуществляли в установке типа «Сокслет» последовательной обработкой растительного сырья растворителями от менее полярных к более полярным при соотношение по массе сырьё : экстрагент – 1 : 20. Время каждой экстракции составляло 6 ч.

В качестве растворителей выбраны водно-этанольная (70 %) смесь, позволяющая экстрагировать моно-, ди- и полимерные фенольные соединения, углеводы, органические кислоты, их соли, витамины (далее – экстракт № 1) и изопропиловый спирт, являющийся хорошим растворителем многих эфирных масел, алкалоидов, некоторых синтетических смол и др. (далее – экстракт № 2). Растворимость в нем многих органических веществ, например, масел, восков, эфиров, выше, чем в этиловом спирте.

В качестве одного из критериев оценки эффективности процесса экстракции может быть использован такой показатель, как «Экстрактивные вещества», определение которого в лекарственном растительном сырье осуществляется в соответствии с требованиями ОФС «Определение содержания экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах» [6]. В результате исследования в экстракте №1 содержание суммы экстрактивных веществ составило 0,88±0.05%, в экстракте №2 – 0,19±0,01%. Сумма дубильных веществ в пересчёте на галловую кислоту [7] в этанольных экстрактах составила 0,048 и 0,75% в пересчёте на сухое сырьё. В извлечения изопропиловым спиртом – 0,013 и 0,23% соответственно. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что этиловый спирт в 4,5 раз больше извлекает экстрактивных веществ, чем изопропиловый.

Исследования антибиотической активности были выполнены в лаборатории Новосибирского государственного университета в соответствии с рекомендациями Института клинических и лабораторных стандартов США [8].



Длина побегов и содержание флавоноидов в зависимости от содержания 6-БАП

Для проведения исследования антибиотической активности экстрактов микрометодом серийных разведений в планшеты вносили по 50 мкл среды LB, в первую лунку каждого ряда добавляли по 50 мкл экстрактов, перемешивали пипетированием и новым наконечником переносили 50 мкл смеси в следующую лунку, снова перемешивали пипетированием и переносили 50 мкл в следующую лунку, повторяя эти действия до конца ряда. Из последней лунки 50 мкл смеси удаляли. Таким образом, концентрация экстракта в каждой последующей лунке была в два раза ниже, чем в предыдущей. Суспензию микробов, имеющую оптическую плотность, эквивалентную стандарту мутности 0,5 по McFarland, разбавляли в 10 раз и вносили по 10 мкл в каждую лунку планшета, после чего добавляли по 9 мкл водного раствора индикатора резазурина, заклеивали планшеты прозрачной плёнкой и инкубировали в термостате при температуре 37 °С в течение нескольких часов. В качестве контроля использовали антибиотик канамицин. Антибиотическую активность экстрактов оценивали по изменению окраски резазурина, в тех лунках, где цвет не изменялся с синего на розовый, жизнедеятельность микроорганизмов была ингибирована действием исследуемых экстрактов. Противобактериальная активность исследовалась в отношении пяти штаммов бактерий: *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumoniae*, *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli*. Каждое исследование проводили в трех повторах. В качестве отрицательного контроля использован рост бактерий без добавления в среду экстрактов растений. В качестве положительного контроля – отсутствие роста бактерий в среде с антибиотиками оксоциллином, линкомицином, ампициллином.

У этанольного экстракта выявлена высокая антибактериальная активность в отношении штаммов *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus*. Эффект сохранялся в минимальной действующей концентрации 21,52 мкг/мл.

Список литературы

1. Базарнова Н.Г., Ильичёва Т.Н., Тихомирова Л.И., Синицина А.А. Скрининг химического состава и биологической активности *Iris sibirica* L. Сорт Cambridge// Химия растительного сырья. 2016. №3. С. 49–57. DOI:10.14258/jcprm.2017011527
2. Базарнова Н.Г., Тихомирова Л.И., Синицына А.А. Афанасенкова И.В. Сравнительный анализ химического состава растительного сырья *Iris sibirica* L. // Химия растительного сырья. 2017. №1. С. 137–144. DOI:10.14258/jcprm.2017042741
3. Тихомирова Л.И., Базарнова Н.Г., Ильичева Т.Н., Мартиросян Ю.Ц. Получение растительного сырья ириса сибирского (*Iris sibirica* L.) методами биотехнологии // Химия растительного сырья. 2018. № 4. С. 235-245.
4. Щербакова Л.В., Тихомирова Л.И., Карпицкий Д.А., Мартиросян Ю.Ц. Особенности накопления флавоноидов в биотехнологическом сырье *Iris sibirica* L. и разработка методики их количественного определения //Химия растительного сырья. 2019. №4. С. 327–336. DOI: 10.14258/jcprm.2019046095
5. Тихомирова Л.И., Базарнова Н.Г., Бондарев А.А., Пономарёва Я.В., Миронова С.О. Выбор оптимальных условий накопления и извлечения фенольных соединений из биотехнологического сырья представителей *Iris* L. // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 249–260. DOI: 10.14258/jcprm.2020026333.
6. ОФС 1.5.3.006.15 Определение содержания экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах // ГФ РФ XIV. 2018. Т. 2. С. 2355–2360.
7. Патент 2439568 (РФ). Способ определения дубильных веществ в растительном сырье / И.А. Самылина, Е.Н. Гринько, Р.К. Абоянц. 2010.
8. CLSI, Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria that Grow Aerobically, Approved Standard, 9th ed., CLSI document M07-A9. Clinical and Laboratory Standards Institute, 950 West Valley Road, Suite 2500, Wayne, Pennsylvania 19087, USA, 2012

АНАЛИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ *IRIS SPURIA* НА СУММАРНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ФЛАВОНОИДОВ

Е.А. Дробышева, Д.А. Кононенко, Л.В. Щербакова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: drobysheva98@inbox.ru

В настоящее время особое внимание уделяется лекарственным препаратам, изготовленным из растительного сырья. Особый интерес представляют вещества, обладающие антиоксидантной активностью. Одними из важнейших веществ, содержащихся в лекарственном растительном сырье, являются флавоноиды, обладающие полифенольной структурой. Ценным источником данного рода антиоксидантовявляются растения рода Iris,претендующие на применение в медицине в качестве сырья с заданными свойствами. В связи с этим изучение химического состава растений рода Iris является актуальной задачей. Предметом многих современных исследований является идентификация и количественное определение антиоксидантов в растительном сырье, а также способы их извлечения и устойчивость в различных лекарственных формах.

Цель данной работы – разработка методики определения флавоноидов вводных и спиртовых экстрактахIris spuriaметодом фотометрии.

Наиболее распространённым в настоящее время современным методом анализа растительного сырья является хроматография и методы спектрофотометрического анализа. Важнейшей особенностью этих методов является объективность оценки количественного содержания фармакологически активных веществ, что, в свою очередь, определяет качество растительного сырья. Не менее важным остается метод фотометрического анализа.

В качестве объектов исследования использовали растения-регенеранты, полученные в Отделе биотехнологии Алтайского государственного университета. Для клональногомикроразмножения питательные среды готовили по прописи Мурасиге-Скуга (MS) [1], с содержанием сахара 30 г/л. На этапе введения в культуру добавляли 3мкМ НУК (α-нафтилуксусная кислота) в сочетании с 8мкМ БАП (6-бензиламинопурин). На этапе собственно микроразмножения питательные среды готовили с добавлением 2,5-10,0 мкМ БАП, 1 мкМ НУК и 0,1 мкМ ИМК (3-индолилуксусная кислота).

Воздушно-сухую аналитическую пробу растительного сырья измельчали до размеров частиц, проходящих через сито с диаметром отверстий 1 мм. Около 1 г (точная навеска) сырья помещали в круглодонную колбу вместимостью 100 мл, приливали 30 мл 70% этилового спирта с добавлением 1 мл 10%-ого раствора серной кислоты (для гидролиза гликозидов), кипятили в течение 30 мин. Затем полученный экстракт фильтровали через беззольный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 мл. Процедуру повторяли 2 раза с тем же сырьём, первый раз - с нагреванием, второй раз - без нагревания. Экстракт разбавляли до метки этиловым спиртом 70%.

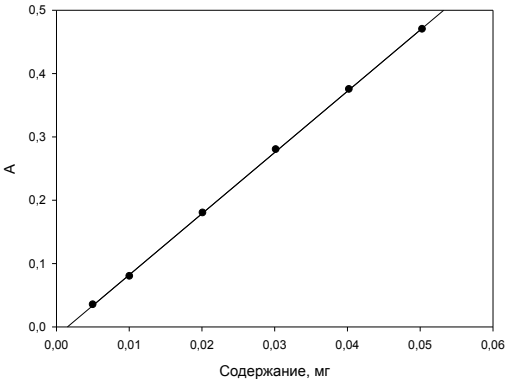
В качестве стандарта использовали раствор кверцетина в том же растворителе.

Для построения градуировочного графика серию аликвот с установленным шагом помещали в мерные пробирки, прибавляли в каждую 1 мл этилового спирта 70%, 0,1 мл 10% раствора хлорида алюминия, 0,1 мл ацетатной буферной смеси с pH 5,8, разбавляли дистиллированной водой до отметки 5 мл. Смеси инкубировали в течение 30 мин, затем измеряли оптическую плотность относительно 10% водного раствора хлорида алюминия при длине волны 400 нм.

По полученным данным оптической плотности (табл. 1) строили графическую зависимость оптической плотности от содержания кверцетина (рис.).

Таблица 1. Оптическая плотность стандартных растворов кверцетина

№	Содержание, мг	Оптическая плотность А, отн. ед.
1	0,00503	0,035
2	0,01006	0,080
3	0,02012	0,180
4	0,03018	0,280
5	0,04024	0,375
6	0,05030	0,470



Зависимость оптической плотности отсодержания кверцетина ($C_{кверцетина}$ = 1,65·10^{-3} моль/л).

Аликвоту исследуемого раствора переносили в мерную пробирку и далее проводили через все стадии анализа, как и в случае растворов кверцетина. Содержания флавоноидов в анализируемом растительном сырье определяли в аналитических пробах образцов трех серий.

Расчёт содержания флавоноидов проводили, путем пересчета оптической плотности отдельных аликвот экстракта на концентрацию согласно градуировочного графика для раствора кверцетина по следующей формуле [2]:

$$\omega = \frac{C_{\text{кверцитина}} \cdot 1000}{m_{\text{навески}} \cdot V_{\text{а}}}$$

где ω – содержание по массе в воздушно-сухом сырье, %, $C_{\text{кверц}}$ – содержание флавоноидов в пересчёте на кверцетин, $m_{\text{нав}}$ – масса навески для анализа, V_a – объём аликвоты экстракта.

Все измерения проведены не менее чем в трехкратной повторности.

Статистическая обработка результатов измерений, вычисление коэффициента корреляции проводили с помощью программы SigmaPlot 12.5. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2. Содержание флавоноидов в растительном сырье *Iris spuria*

Условное обозначение	Содержание на сухую массу, % (n = 3, P = 0,95)
контроль	0,26±0,06
2/1	0,18±0,04
2/2	0,25±0,06
3/1	0,27±0,03
3/2	0,25±0,02
4/1	0,38±0,05
4/2	0,41±0,03
5/1	0,31±0,07
5/2	0,25±0,04

Исследование показало, что содержание флавоноидов в исследуемых образцах отличается от контрольного и зависит от концентрации БАП в питательных средах, используемых для выращивания сырья растений-регенерантов *I. spuria*. Во всех образцах содержание флавоноидов находится в среднем в пределах от 0,18 до 0,41%.

Проведена валидация примененной методики по параметрам: линейности, повторяемости и правильности. В применяемой методики средний процент открываемости составил 99,90%, а относительное стандартное отклонение не превышает 5%. Стандартное отклонение, рассчитанное по результатам эксперимента, позволяет говорить о пригодности данной методики для анализа растительного сырья *Iris Spuria*.

Разработанная методика позволяет определить содержание суммы флавоноидов в траве *Iris spuria* в присутствии других соединений, проста в исполнении и не требует дорогостоящей аппаратуры. Данная методика может быть использованы для химико-аналитического контроля сырья Iris spuria, применяемого для получения экстрактов и производства биологически активных добавок, антисептических средств и других препаратов.

Список литературы

1. Тихомирова Л.И., Базарнова Н.Г., Ильичева Т.Н., Мартиросян Ю.Ц. Получение растительного сырья ириса сибирского (*Iris sibirica* L.) методами биотехнологии // Химия растительного сырья. 2018. № 4. С. 235–245.
2. Коновалов Д.А., Коновалова Д.С. Разработка методики количественного определения флавоноидов в траве пиретрума девичьего и её валидация // Научные ведомости. Медицина. Фармация. 2012. № 16 (135). Вып. 19. С. 165–159.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Bychkov A.L. 314
Dome K.V. 314
Garaev E.A. 150
Huseynova N.S. 150
Kotelnikova N.E. 271, 273
Lomovsky O.I. 314
Mikhailidi A.M. 271, 273
Nasibova T.A. 150
Podgorbunskikh E.M. 314
Абрекова Н.Н. 103
Августинович Д.Ф. 141
Агеев М.А. 201
Адамов Г.В. 170
Акентьева О.А. 35
Алашкевич Ю.Д. 199, 210, 217, 228, 242, 256, 259, 266, 278
Алешина Л.А. 51, 250
Амбросович Ю.А. 35
Андреева А.С. 246
Анисимова А.О. 144
Анисимова Е.А. 203
Антипова Е.А. 161
Антонова В.С. 207
Арефьева О.Д. 28, 33, 164
Арисов М.В. 129
Атаманов А.А. 230, 232, 234
Атамуратов Ф.Н. 103
Афаньков А.Н. 312, 313
Ахмедов О.Р. 103, 166
Бабкин В.А. 90, 94, 209, 212
Баев Д.С. 285
Базарнова Н.Г. 43, 317
Базарнова Ю.Г. 144
Балаева Ш.А. 171
Банзаракцаева С.П. 296
Белаш М.Ю. 18
Белашова О.В. 310
Белов Т.Г. 134
Бенько Е.М. 16
Бобакулов Х.М. 61, 63, 69
Богаткова А.В. 197
Боголицын К.Г. 21, 31, 51
Болотов В.М. 205
Болотова К.С. 46
Борисенко Н.И. 159
Борисенко С.Н. 159
Борисов С.А. 79, 141, 144
Бородина А.М. 292
Ботиров Э.Х. 61, 63, 69
Будаева В.В. 54, 243, 296, 300, 306
Букенова А.Т. 151
Булгакова Н.А. 133
Бурлакова С.В. 268
Бурова А.Е. 170
Бухтояров В.А. 184
Бушмелева К.Н. 134
Бычин Н.В. 54
Бычков А.Л. 21, 184, 226
Вакутин А.Г. 243
Васильева А.П. 288
Васильева Д.Ю. 276, 278
Ведерников Д.Н. 45, 252
Веприкова Е.В. 18
Вершилов С.В. 144
Ветров А.В. 73
Вигуль Д.О. 24
Вититнев А.Ю. 217
Вититнева Ю.В. 217
Власенко Н.Г. 157, 268
Водопьянова О.А. 162
Войнов Н.А. 197, 236, 283
Воронин И.А. 228, 280
Воронцов И.Н. 205
Ворончихин В.Д. 235
Воротникова О.В. 285
Гайдукова А.А. 49
Гатаулина А.Р. 71
Гатиятуллина И.Р. 127
Геньш К.В. 43
Геньш Т.С. 43
Гисматулина Ю.А. 54, 243, 306
Гладышева Е.К. 220, 306
Гоготов А.Ф. 209
Голубев Д.С. 306
Гончаров А.В. 280
Гончарова Я.С. 187
Горбачев С.А. 290
Горшкова Р.М. 118
Горшкова Р.М. 119
Гречко А.Н. 285
Гришаева И.Н. 313
Гродницкая И.Д. 122
Гумаров Р.Р. 127
Гумерова С.К. 134
Гусакова М.А. 21, 31
Гущина Е.С. 114
Гыргенова Е.А. 209
Давидянц Э.С. 146
Дадали Ю.В. 92
Даргаева Т.Д. 170
Дейнека В.И. 214
Демьянцева Е.Ю. 292

Дробышева Е.А. 319, 325
Дрюк О.В. 151, 153
Дудкин Д.В. 180
Душкин А.В. 77, 79, 124, 136, 141, 143, 144, 157
Дыбалев В.Д. 319, 321
Дьячковская К.А. 101
Евсеенко В.И. 141, 143, 144
Елизарова Е.С. 127
Елшин И.А. 96
Ерегина О.А. 45
Ёрова Б.С. 119
Ефанов М.В. 177, 247, 312
Ефремов А.А. 110, 112, 116, 120, 122, 269
Ефремов И.А. 269
Ефрюшин Д.Д. 246
Жукова А.А. 71
Жукова О.П. 236
Загоскина Н.В. 137
Заушинцена А.В. 310
Зверькова Е.В. 276
Земнухова Л.А. 28, 33, 164
Земцов Д.А. 236, 238, 283
Зибарева Л.Н. 80
Золотухин В.Н. 54, 300
Зыкова А.В. 294
Зыкова И.Д. 104, 110, 112, 116, 120, 122
Иванченко О.Б. 144
Исаева Е.В. 72, 299
Казаков Я.В. 39
Кайгородов К.Л. 24, 235
Калиникин Д.А. 214
Калюта Е.В. 36, 42
Карелина А.А. 185, 187, 190
Каретникова Н.В. 278
Каримов А.М. 61, 63, 69
Карлина М.В. 92
Карпицкий Д.А. 319, 321, 323
Карпушина И.А. 99
Кащеева Е.И. 296, 300
Ким А.В. 157
Кириченко Е.Е. 99
Ковехова А.В. 28, 33
Кожухов В.А. 210, 242, 266
Кожухова Н.Ю. 197
Козырев Н.В. 243
Кокорин С.А. 234
Колесова К.В. 38, 57
Колосов П.В. 49, 59
Колчкова Е.С. 255
Комарова Е.В. 205
Кондратьева Е.М. 139
Кононенко Д.А. 325
Кононова П.А. 155
Коньшин В.В. 177, 247, 312, 313
Копытько Я.Ф. 173
Корнев Д.В. 246
Корнеева И.Н. 114
Коростылева Е.Е. 28
Корчагина А.А. 54, 243
Коршунов А.О. 255
Косман В.М. 92
Кох Д.А. 108
Кох Ж.А. 108
Кравченко В.А. 232
Красикова А.А. 21
Крахмалев В.А. 313
Кудряшова Д.А. 71
Кузнецов Б.Н. 57
Кузнецова-Стечкина К.Д. 42
Кукина Т.П. 96
Кулагин О.В. 136
Кульченко Я.Ю. 214
Кунцова М.Н. 45
Курбатский В.И. 133
Курдюков Е.Е. 162
Курзин А.В. 288
Кустов А.В. 185, 187, 190
Кутырев Г.А. 71
Кутырева М.П. 71
Кушнир Е.Ю. 43
Кхоа Х.М. 39
Лазарев М.А. 255
Лапкина Е.З. 133
Лапшин П.В. 137
Ларина К.Ю. 168
Лейтес Е.А. 161
Леконцева И.В. 299
Леонтьев Л.Л. 45
Литвинова М.М. 185, 187, 190
Логвиненко Л.А. 170
Ломовский И.О. 26, 89, 101, 221, 226,
Ломовский О.И. 21, 26, 184, 221, 226
Лоскутов С.Р. 13
Лукша Е.А. 114
Лунин В.В. 16, 182
Лутошкин М.А. 57
Лучинкин С.Г. 266
Любавина А.П. 45
Любина А.П. 134
Люханова И.В. 250
Ляхов Н.З. 141
Макаренкова А.И. 85, 86
Макаров М.И. 39
Макеева Е.А. 319, 321
Макеева Л.А. 221
Максименко Е.В. 159
Максимов А.Ф. 71
Мальцев М.И. 36
Малюга А.А. 268

Мамаева О.О. 299
Мамлеева Н.А. 182
Мамылов С.Г. 89
Маркин В.И. 36, 38, 42, 49, 57 59
Марченко Р.А. 199, 256, 259
Маскалёва Ю.Р. 162
Матвеев Д.А. 139
Махмудов С.Д. 103
Медведев Е.А. 283
Медведева Н.А. 83
Межов В.Г. 185
Метелева Е.С. 79, 136, 141
Миксон Д.С. 168
Микушина И.В. 317
Минкин В.И. 159
Мироненко Н.В. 148
Миронова Г.Ф. 296, 302
Митишев А.В. 162
Михайлова Е.А. 304
Михейлис А.В. 192
Момзякова К.С. 71
Мордвинов В.А. 141
Морозов С.Ю. 275
Мотыжова В.Д. 217
Муравьева Д.А. 59
Мурадов М.Т. 61
Мусаев М.Б. 129
Мынбаева Ж.Т. 153
Назаренко Л.В. 137
Наймушина Л.В. 104
Неверова Н.А. 212
Невзоров В.Н. 108
Нещадимова Е.А. 240
Никитина Т.В. 241
Новикова Е.А. 88
Новожилов Е.В. 46
Новоселов Н.П. 118
Няникова Г.Г. 144
Овчинникова Е.В. 296
Окулова Е.О. 39
Осовская И.И. 207, 288, 290, 292
Остроушко Ю.В. 63
Павлов И.Н. 253
Павлова Л.В. 88, 217
Панарин Е.Ф. 118, 119
Панасенко А.Е. 164
Паршина А.Э. 51
Пашенова И.Д. 122
Первышина Г.Г. 269
Петрова Н.В. 83
Петрунина Е.А. 13
Платонов И.А. 88, 217
Плешкова О.Г. 317
Подгорбунских Е.М. 21, 226
Подгурская В.В. 114
Покрышкин С.А. 46
Поляков Н.Э. 79, 141, 144, 155, 157
Полякова Н.В. 28
Пономарев Д.А. 275
Попова Е.А. 195
Попова Л.М. 144
Протопопов А.В. 240, 241, 261, 285, 286
Пудовкина С.А. 88
Пушкарев Г.А. 217
Пушкина Н.В. 106
Радбиль А.Б. 255
Рамазанов А.Ш. 171
Ревушкин А.С. 80
Репнин А.Ф. 175
Решетова Д.Ю. 278
Решетова Н.С. 228, 280
Родина О.П. 162
Романенко А.Ю. 252
Рощин В.И. 168, 175
Рудаков О.Б. 65, 73
Рудакова Л.В. 65
Рябцева Т.А. 238, 283
Рябчикова Е.И. 21
Саввин В.М. 205
Савельева А.Н. 131
Савельева Е.Е. 133
Савченко И.А. 114
Сагдуллаев Б.Т. 103
Сайбель О.Л. 170
Сакович Г.В. 54, 243
Сальникова О.И. 96
Саранов И.А. 73
Сартаков М.П. 177, 247
Селютина О.Ю. 141, 155, 157
Селянина С.Б. 53
Сенашова В.А. 122
Серова Ю.Е. 286
Сильченко Т.Н. 312
Ситникова А.Е. 220, 306
Скиба Е.А. 296, 300
Слободова Д.А. 118, 119
Смирнова М.А. 235
Соколова И.В. 53
Солоха А.А. 53
Спицын А.А. 275
Стась И.Е. 192, 195, 203
Столповская Е.В. 94
Сунцова Л.П. 143
Тарабанько В.Е. 24, 235
Тасова А.С. 80
Теплякова О.И. 77, 136, 317
Теренжев Д.А. 134
Тихомирова Л.И. 319, 321, 323
Толстикова Т.Г. 79, 141, 144, 157
Трескова В.И. 263

Трофимова Н.Н. 94
Тураев А.С. 166
Тютина К.В. 92
Тютрина Е.С. 133
Улитина Л.М. 217
Усманова Н.К. 69
Усольцев О.А. 242
Ушаков А.В. 210
Ушанова В.М. 67
Федорова Т.Е. 90
Федяева И.М. 180
Феллер Е.Ю. 312
Фотина Н.В. 310
Фролов А.С. 197, 223, 236
Фурин А.И. 45
Хазиев Р.Ш. 127
Халиков Д.Х. 118, 119
Халиков М.С. 129
Халиков С.С. 124, 129, 268
Хамзина Л.Ф. 263
Харитонова Н.В. 312
Харченко У.В. 164
Хвиюзов С.С. 21, 31
Хвостов М.В. 79, 141, 144, 157
Хизриева С.С. 159
Химич Н.Н. 290
Цыганов М.А. 141
Чеботарев В.В. 230
Челбина Ю.В. 24
Чепрасова М.Ю. 59
Черноусова О.В. 65
Черных И.В. 99
Чесноков Н.В. 18
Чиркова В.Ю. 85, 86
Чистова Н.Г. 217
Чу Конг Нгьи 275
Чуликова Н.С. 268
Чумаченко В.А. 296
Чухчин Д.Г. 16, 46
Шавыркина Н.А. 220, 306, 308
Шалимова А.И. 241
Шаньшин Н.В. 313
Шарлаева Е.А. 85, 86
Шевчук О.М. 170
Шелудякова Ю.Б. 162
Шипина О.Т. 263
Шипунов Б.П. 38, 57
Шлюндт И.Ф. 203
Шомуротов Ш.А. 166
Штепенко Д.Е. 261
Шубаков А.А. 304
Шумилова Е.Ю. 240
Шумянцев А.В. 182
Шуркина В.И. 199, 256, 259
Шутский Н.А. 46
Щербаков Д.Н. 317
Щербакова Л.В. 325
Щулькин А.В. 99
Эрнандес А.-М.П. 71
Юртаева Л.В. 223, 276, 278
Юферова Н.Ю. 72
Якушева Е.Н. 99

Научное издание

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Материалы
VIII Всероссийской конференции с международным участием

Публикуется в авторской редакции

Подготовка оригинал-макета: *К.В. Геньш, П.В. Колосов, В.И. Маркин*

Дизайн обложки: *Ю.В. Плетнёва*

ЛР 020261 от 14.01.1997.
Подписано в печать 05.10.2020. Формат 60x84 / 16.
Бумага офсетная. Усл.-печ. л. 32.
Тираж 200 экз. Заказ № 285

Издательство Алтайского государственного университета

Типография Алтайского государственного университета:
656049 Барнаул, ул. Димитрова, 66