Министерство образования и науки РФ
Российская технологическая платформа
«Биоиндустрия и Биоресурсы – БиоТех2030»
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Алтайский государственный университет
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Материалы VII Всероссийской конференции с международным участием



Барнаул
Издательство
Алтайского государственного
университета
2017

УДК 54(045)
ББК 24я431+35я431

Н 766

Н 766 Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы VII Всероссийской конференции. 24–28 апреля 2017 г. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2017. – 423 с.

ISBN 978-5-7904-2180-8

В сборнике опубликованы доклады, представленные на VII Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», посвященной 20-летию научного журнала «Химия 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-2017/

оргхим
БИОХИМИЧЕСКИЙ ХОЛДИНГ
ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР

Научный журнал
Химия растительного сырья

фармацевтическая компания
АЛТАЙВИТАМИНЫ

ISBN 978-5-7904-2180-8

© Оформление. Издательство Алтайского государственного университета, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

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

Таран О.П., Пармон В.Н. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ.....15

Боголицын К.Г., Каплицин П.А., Дружинина А.С., Овчинников Д.В., Паршина А.Э. КОМПЛЕКСНАЯ БЕЗОТХОДНАЯ СХЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ БИОМАССЫ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ.....17

Ломовский О.И. ИЗМЕНЕНИЕ КЛЕТОЧНОЙ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ.....19

Бычков А.Л., Тихова В.Д., Бурдуков А.П., Ломовский О.И. МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА.....21

Подгорбунских Е.М., Бычков А.Л., Ломовский О.И. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ.....22

Скрипкина Т.С., Подгорбунских Е.М., Бычков А.Л., Ломовский О.И. МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ГУМИНОВЫМ КИСЛОТАМ 24

Ломовский И.О., Макеева Л.А., Ломовский О.И. ПРЯМОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭКСТРАКЦИИ И КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В ПРОЦЕССАХ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....26

Мамлеева Н.А., Аутлов С.А., Ивакин Ю.Д., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ *POPULUS TREMULA* ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ 27

Мухрыгин К.С., Демин В.А. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНИНА В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ, ОБРАБОТАННОЙ ОЗОНОМ И ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ, НА СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ДИОКСИДОМ ХЛОРА.29

Демидов В.Н., Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КОМПЛЕКСА ZN(II) С 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВЫМ ЛИГАНДОМ....31

Михаилиди А.М., Демидов В.Н., Котельникова Н.Е. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И МЕТАЛЛОВ.....34

Канева М.В., Кувшинова Л.А., Удоратина Е.В. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....37

Казакова Е.Г., Шахматов Е.Г., Удоратина Е.В. ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЕКТИНОВОГО ПОЛИСАХАРИДА *HERACLEUM SOSNOWSKYI* MANDEN.....37

Шахматов Е.Г., Макарова Е.Н. СТРОЕНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЕЛИ ОБЫКНОВЕННОЙ.....39

Шелепов В.Г., Мельников В.А., Сунцова Л.П., Поляков Н.Э., Толстикова Т.Г. ОТХОДЫ ЛИСТВИНИЦ СИБИРСКОЙ (*LARIX SIBIRICA*) И ГМЕЛИНА (*LARIX GMELINII*) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДА АРАБИНОГАЛАКТАНА 40

Алаудинова Е.В., Миронов П.В., Тарнопольская В.В., Саволайнен А.С. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ВЕЩЕСТВА ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ: ОСОБЕННОСТИ СЕЗОННОГО ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ.....42

Алаудинова Е.В., Миронов П.В., Тарнопольская В.В., Сировецкая Д.В. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ УГЛЕВОДЫ ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНОВ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ 43

Попова Н.Р., Торцева Т.В. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОДУКТЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ПРЕПАРАТОВ ЛИГНИНА.....45

Хоанг Куанг Кыонг, Евстафьев С.Н. СОСТАВ ФРАКЦИЙ ЛИГНИНА, ВЫДЕЛЕННЫХ ПРИ ОБРАБОТКЕ УЛЬТРАЗВУКОМ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ В СРЕДЕ ХЛОРИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ 47

Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Яковлев В.А., Мирошникова А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫХ ЛИГНИНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТАХ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ $NiCuMo/SiO_2$ 49

Ефрюшин Д.Д., Коньшин В.В. АЦИЛИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА СИСТЕМОЙ «КАРБОНОВАЯ (УКСУСНАЯ) КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА».....51

Протопопов А.В., Бобровская С.А., Ворошилова А.В., Карпушина А.Н., Козлова С.К., Бецина С.А., Мясникова О.В., Фоминых Т.А. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИБЕНЗОАТОВ ЛИГНИНА.....54

Осовская И.И., Антонова В.С., Новоселов Н.П. ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....55

Осовская И.И., Антонова В.С., Деркачева О.Ю., Авакумова А.В. ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ И ИК-СПЕКТРЫ ОЗОНИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 56

Панченко О.А., Напилкова О.А. ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....56

Красавцева В.А., Белый В.А., Чимитдоржиева Э.О., Кочева Л.С. ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГНИНА ДИСПЕРСНО-КАРБОНАТНЫХ И ГИДРОМЕТАМОРФИЗОВАННЫХ ЧЕРНОЗЕМОВ ЗАБАЙКАЛЬЯ.....58

Стась И.Е., Михейлис А.В. НАБУХАНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДЕ, ПОДВЕРГШЕЙСЯ ВОЗДЕЙСТВИЮ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ УЛЬТРАВЫСОКИХ ЧАСТОТ 60

Стась И.Е., Михейлис А.В. ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ.....62

Стась И.Е., Михейлис А.В. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ Na-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....64

Калюта Е.В., Маркин В.И. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННЫХ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ.....67

Иванов И.П., Микова Н.М., Чесноков Н.В., Мазурова Е.В., Кузнецов Б.Н. ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ КАРБОНИЗАЦИЕЙ ЛИГНИНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ПИХТЫ 69

Микова Н.М., Гришечко Л.И., Скворцова Г.П., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТАНИНОВ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ И БЕРЕЗЫ 72

Левданский А.В., Васильева Н.Ю., Карачаров А.А., Мазурова Е.В., Левданский В.А. ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПИРИДИНЕ МЕТОДАМИ РФА, РЭМ И АСМ.....74

Левданский В.А., Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. ПОЛУЧЕНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФАТОВ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....77

Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. СУЛЬФАТИРОВАНИЕ КСИЛАНА СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ.....79

Веприкова Е.В., Чесноков Н.В. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДРЕВЕСНЫХ ПОДЛОЖЕК НА ВОДОСТОЙКОСТЬ ФОСФОРНОКАЛИЙНЫХ БИОКОМПОЗИТНЫХ УДОБРЕНИЙ.....81

Бикбулатова Г.М., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Валеева А.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО АБЛЯЦИОННОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ.....83

Яковлева А.Е., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Валеева А.Р. ВЛИЯНИЕ ВИДОВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ 85

Лагуткина Е.В., Деменева В.В. ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТОЙ 86

Лагуткина Е.В., Братчун Т.К. ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФАТОВ УГЛЕВОДНОЙ ЧАСТИ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ 88

Лагуткина Е.В., Кабалдаева П.С. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ХЛОРИДОМ ФОСФОРА (III) В СРЕДЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА 90

Лагуткина Е.В., Швайцер А.А. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОСФИТОВ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ 92

Колосов П.В., Колосова Е.А., Маркин В.И. ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНОВ ИЗ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ РАЗЛИЧНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ И ИХ АНАЛИЗ 93

Микушина И.В., Маркина А.В., Маркин В.И. КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ В МЕЛЬНИЦЕ «CRYO MILL» 95

Микушина И.В., Маркина А.В., Маркин В.И. ИЗУЧЕНИЕ РОСТОРЕГУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КАРБОКСИМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ 97

Маркин В.И., Попова М.С., Демидова О.Д., Чепрасова М.Ю. КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ НАТРИЕВЫХ И КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ 99

Кароннов А.А., Мальцев М.И., Катраков И.Б., Маркин В.И., Калюта Е.В., Машкина Е.И., Базарнова Н.Г. ВЛИЯНИЕ БИОПРЕПАРАТА «ЭКО-СТИМ», ПОЛУЧЕННОГО ИЗ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА РОСТ ЯРОВОЙ МЯГКОЙ ПШЕНИЦЫ В ЛЕСОСТЕПИ АЛТАЙСКОГО ПРИОБЬЯ 101

Неверова А.М., Мальцев М.И., Катраков И.Б., Маркин В.И., Калюта Е.В., Машкина Е.И., Базарнова Н.Г. ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, НА РОСТ И РАЗВИТИЕ ТВЕРДОЙ ПШЕНИЦЫ 103

Пугач Д.А., Пугач В.А., Маркин В.И., Катраков И.Б. РЕЗЕРВЫ УПРАВЛЕНИЯ УСЛОВИЕМ ОКОРЕНЕНИЯ ЗЕЛЕНЫХ ЧЕРЕНКОВ ОБЛЕПИХИ 105

Ефанов М.В. ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ БИОПОЛИМЕРОВ ТОРФА 108

Безносюк С.А., Штоббе И.А., Новикова А.С. ХИТОЗАН КАК ПРИРОДНЫЙ СТАБИЛИЗАТОР КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ 111

Кушнир Е.Ю., Базарнова Н.Г. ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛИГНИФИЦИРОВАННОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ 113

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

Салахутдинов Н.Ф. ДИЗАЙН СОВРЕМЕННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ – ГЛОБАЛЬНЫЕ ТРЕНДЫ И НАШИ ВОЗМОЖНОСТИ 115

Бабкин В.А., Остроухова Л.А. НОВЫЙ ПОДХОД В ИСПОЛЬЗОВАНИИ БИОМАССЫ ЛИСТВЕННИЧНЫХ ЛЕСОВ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА 115

Неверова Н.А., Медведева Е.Н., Левчук А.А., Бабкин В.А. АРАБИНОГАЛАКТАН СИБИРСКИХ ВИДОВ ЛИСТВЕННИЦЫ....117

Ткачев А.В. ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ....119

Гоготов А.Ф., Каницкая Л.В., Остроухова Л.А., Бабкин В.А., Гоготова К.Ю. О ПЕРСПЕКТИВАХ ПРЯМОЙ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА....120

Мелкадзе Р.Г. ТОВАРОВЕДЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИСТЬЕВ ЕЖЕВИКИ КАВКАЗСКОЙ....122

Мелкадзе Р.Г. МОРФОЛОГО-КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПЛОДОВ ФЕЙХОА....124

Ибрагимов А.А., Игамбердиева П.К., Назаров О.М., Хазраткулова И. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ *ARCTIUM LEIOSPERMUM*....126

Юртаева Е.А., Носачев С.Б., Тырков А.Г. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЛА ИЗ СЕМЯН РОБИНИИ ПСЕВДОАКАЦИИ И ЕГО СОСТАВ....129

Сизова Н.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. СОДЕРЖАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ В ТОРФАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР ЗАПАДНОЙ СИБИРИ....131

Ишунина Т.А. ГИСТОЛОГИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ....133

Борисова Е.А., Зибарева Л.Н., Ревушкин А.С. ФЛАВОНОИДЫ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДА *SAUSSUREA* DC....135

Петрова П.Р., Ковальская А.В., Михайленко О.И., Галкин Е.Г., Цыпышева И.П. АЛКАЛОИДЫ *LATHYRUS* PISIFORMIS L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В ЮЖНО-УРАЛЬСКОМ РЕГИОНЕ....137

Боярских И.Г., Васильев В.Г. ВАРИАЦИИ СОДЕРЖАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИФЕНОЛОВ В ОРГАНАХ *LONICERA CAERULEA* SUBSP. *PALLASII* В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ПРОИЗРАСТАНИЯ....138

Боначева В.М., Ботиров Э.Х. ДИЭФИРЫ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ *EQUISETUM ARVENSE L.*....140

Халиков С.С., Душкин А.В., Архипов И.А., Варламова А.И., Мусаев М.Б. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИННОВАЦИОННЫХ АНТИГЕЛЬМИНТНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ....142

Тожибоев М.М., Усманова Г.А., Ботиров Э.Х. ФЛАВОНОИДЫ RUSSOWIA SOGDIANA (BGE). FEDSCH....144

Ботиров Э.Х., Каримов А.М. ФЛАВОНОИДЫ РАСТЕНИЙ РОДА *SCUTELLARIA*: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ....146

Каримов А.М., Слободянюк Т.Н., Ботиров Э.Х. ФЛАВОНОИДЫ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *SCUTELLARIA INTERMEDIA* POPOV....148

Ефремов А.А., Ефремов И.А. АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ....149

Ефремов А.А., Ефремов Е.А. ИННОВАЦИОННЫЕ ПРОДУКТЫ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ КЕДРОВОЙ СОСНЫ СИБИРСКОЙ....151

Ефремов А.А., Ефремов И.А. ЛЕТУЧИЕ ФИТОНЦИДЫ ХВОЙНОГО ЛЕСА СИБИРИ....153

Бойко Ю.А., Шандра А.А., Бойко И.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАПСАИЦИНОИХДОВ И КАРОТИНОИДОВ В ПЛОДАХ *CAPSICUM ANNUUM* L. РАЗНЫХ СОРТОВ....155

Яковишин Л.А., Гришковец В.И., Корж Е.Н., Сергиенко Ю.И. МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ САПОНИНОВ ПЛЮЩА С ХОЛЕСТЕРИНОМ....157

Андышева Е.В., Храмова Е.П. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *DASIPHORA FRUTICOSA* (ROSACEAE) ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА И ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ....158

Скуридин Г.М. НОВОЕ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛОДОВ ОБЛЕПИХИ....160

Овчинников А.Ю., Боярских И.Г., Васильев В.Г. ПОПУЛЯЦИОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *LONICERA CAERULEA* SUBSP. *ALTAICA* 162

Маляр Ю.Н., Михайленко М.А., Панкрушина Н.А., Кузнецова С.А., Веселова О.Ф., Кичкайло А.С., Чесноков Н.В., Шахтшнейдер Т.П. ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ДИАЦЕТАТА БЕТУЛИНА С АРАБИНОГАЛАКТАНОМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ 165

Васильев В.Г., Прокопьев А.С., Калабин Г.А., Горяинов С.В. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОСТАВА ФЛАВОНОИДОВ В ПРЕПАРАТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{1}Н 167

Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Скворцова Г.П., Мороз А.А., Счисленко С.А. ЭНТЕРОСОРБЕНТ ИЗ ЛУБА БЕРЕЗОВОЙ КОРЫ С НАНЕСЕННЫМ БЕТУЛИНОМ 169

Трофимова Е.Г., Амброс Е.В., Толузакова Р.А., Новикова Т.И. ВЛИЯНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И ЗЕЛЕНОГО ЧАЯ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ РЕГЕНЕРАНТОВ ЗЕМЛЯНИКИ КРУПНОПЛОДНОЙ 170

Кукина Т.П. СОДЕРЖАНИЕ УРСОЛОВОЙ И ОЛЕАНОЛОВОЙ КИСЛОТ В ЛИСТЬЯХ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА РОЗОЦВЕТНЫХ 172

Елшин И.А., Кукина Т.П., Сальникова О.И., Каракай Д.А. СОЧЕТАНИЕ «ИВОВОЙ ЭНЕРГЕТИКИ» С ЭКСТРАКЦИОННЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ 174

Левданский В.А., Левданский А.В. ЭТЕРИФИКАЦИЯ БЕТУЛИНА УКСУСНОЙ И ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ 176

Сидоров А.Н., Дейнека В.И., Тохтарь В.К. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА АНТОЦИАНОВГОГО КОМПЛЕКСА ЭКСТРАКТА КЛУБНЕЙ КАРТОФЕЛЯ СОРТА «АМЕТИСТ» 178

Шпирная И.А., Лебедев Я.П., Шаймухаметова М.О., Баширова Р.М., Цветков В.О. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ ЭКСТРАКТА ЧАГИ *INONOTUS OBLIQUUS* (PERS.) PIL 180

Чухарева Н.В. АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ВЕРХОВОГО ФУСКУМ-ТОРФА 182

Макеева Л.А., Вавилин В.А., Ломовский И.О. ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 184

Лебедев Я.П., Тансыккужина В.С., Баширова Р.М. ЛИПОФИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОРНЕЙ БУБЕНЧИКА ЛИЛИЕЛИСТНОГО *A. LILIFOLIA* (L.) A. DC 186

Халиков С.С., Малюга А.А., Чуликова Н.С. ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КЛУБНЕЙ КАРТОФЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИСАХАРИДОВ 189

Шмендель О.Н., Прокушева Д.Л., Домрачев Д.В. АНАЛИЗ ЭФИРНОГО МАСЛА ОБРАЗЦОВ СЫРЬЯ БАГУЛЬНИКА БОЛОТНОГО, СОБРАННЫХ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ ПРОИЗРАСТАНИЯ И ПРИОБРЕТЕННЫХ В АПТЕКАХ НОВОСИБИРСКА 192

Новикова И.В., Коротких Е.А., Коростелев А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПОРОШКООБРАЗНЫХ СОЛОДОВЫХ ЭКСТРАКТОВ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА 194

Транчук Н.В., Рощин В.И. ЛИГНАНЫ КРОНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ 195

Варданян Л.Р., Галстян А.Г., Варданян Р.Л. ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ РЫЛЬЦЕВ ШАФРАНА 197

Косман В.М., Пожарицкая О.Н., Облучинская Е.Д., Шиков А.Н., Фомичева Т.И. СТАНДАРТИЗАЦИЯ СУБСТАНЦИИ ФУКОИДАНА ИЗ ФУКУСА ПУЗЫРЧАТОГО *FUCUS VESICULOSIS* 199

Кульченко Я.Ю., Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Мячикова Н.И. ПОЛУЧЕНИЕ РАЗНОЦВЕТНЫХ СУХИХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ОСНОВЕ АНТОЦИАНОВ КРАСНОКОЧАННОЙ КАПУСТЫ 202

Маужигунова Е.Н., Литвиненко Ю.А., Ахтаева Н.З. МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЗАРАЗИХИ ПРЕЛЕСТНОЙ (*OROBANCHE AMOENA*) 203

Колесник И.А., Клецков А.В., Петкевич С.К., Шелестова О.В., Пашкевич С.Г., Дикусар Е.А., Поткин В.И. 1,2-АЗОЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КОМЕНОВОЙ КИСЛОТЫ 204

Хазиев Р.Ш., Ласточкина Л.В., Михайлова Е.Н., Неганова А.С., Ситенков А.Ю. ПОЛУЧЕНИЕ СУХИХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ И ЛИСТЬЕВ БЕРЕЗЫ 206

Олейниц Е.Ю., Озер П.С., Дейнека В.И., Блинова И.П. ИВАН-ЧАЙ КАК ИСТОЧНИК АНТИОКСИДАНТОВ 208

Коротких М.О., Ткачёв А.В. ХИМИЧЕСКОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ МАКА КУВАЕВА (*PAPAVER KUVAJEVII*) 209

Колесник И.А., Клецков А.В., Дикусар Е.А., Поткин В.И. ФЕРРОЦЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ АЛЬДЕГИДОФЕНОЛОВ 210

Осипова С.А., Ефремов А.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТОЦИАНОВ В ПЛОДАХ *RUBUS SAXATILIS*, *CERASUS TOMENTOSA* И КОЖУРЕ *GARCINIA MANGOSTANA* МЕТОДОМ ВЭЖХ 212

Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э. ВЫДЕЛЕНИЕ ХЛОРОФИЛЛОВ ИЗ ЕЛОВОЙ ХВОИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА 215

Коваленко Н.А., Супиченко Г.Н., Ахрамович Т.И., Леонтьев В.Н., Шутова А.Г. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ РОДА *AGASTACHE* 216

Котельная Я.И., Алехина Е.А., Мурашко Ю.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ФИТОМАССЕ *STRATIOTES ALOIDES* И *HYDROCHARIS MORSUS-RANAE* 217

Сиромля Т.И., Лебедева М.А. ФРАКЦИОННО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛИСТЬЯХ *PLANTAGO MAJOR* L. 218

Романенко Е.П., Ткачев А.В. ЭНАНТИОМЕРНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ *PINUS SYLVESTRIS* И *PINUS SIBIRICA* 221

Еремеева Н.Б., Макарова Н.В. МИКРОВОЛНОВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ КАК АКТИВАТОР ЭКСТРАКЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 221

Миксон Д.С., Рощин В.И. УГЛЕВОДОРОДЫ НЕЙТРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ХВОИ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ РАЗНОГО ПЕРИОДА ВЕГЕТАЦИИ 223

Филоненко Е.С., Зибарева Л.Н. ИЗУЧЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ ВИДОВ *SILENE*, ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ В СИБИРСКОМ БОТАНИЧЕСКОМ САДУ ТГУ 225

Семёнова Н.В., Шмаков В.Н., Дударева Л.В. СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ФИТОСТЕРИНОВ В ТКАНЯХ *IN VITRO* ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ *LARIX SIBIRICA* 227

Поляков Н.Э., Селютина О.Ю., Халиков С.С., Метелева Е.С., Душкин А.В., Малюга А.А., Власенко Н.Г. НАНОПЕСТИЦИДЫ – КАК НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПРИРОДНЫМИ МЕТАБОЛИТАМИ 228

Тимошников В.А., Маркова И.Д., Поляков Н.Э. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛИПОФИЛЬНЫХ ПРОТИВОРАКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ-ХЕЛАТОРОВ С ПОЛИСАХАРИДОМ АРАБИНОГАЛАКТАНОМ И ГЛИЦИРРИЗИНОМ 230

Селютина О.Ю., Апанасенко И.Е., Поляков Н.Э. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРИРОДНЫХ ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДОВ КАК СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ 232

Халиков С.С., Ильин М.М., Спиридонов Ю.Я. ПОЛИСАХАРИДЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ АНТИДОТОВ, СНИМАЮЩИХ ТОКСИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОЧВЕННЫХ ОСТАТКОВ ГЕРБИЦИДОВ НА КУЛЬТУРНОЕ РАСТЕНИЕ 234

Шигабиева Ю.А., Богданова С.А., Хабибрахманова В.Р., Сысоева М.А., Князев А.А. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ 236

Серова К.Е., Иванова Г.А., Сысоева М.А. ЭКСТРАКЦИЯ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ЛЯДВЕНЦА РОГАТОГО (LOTUS CORNICULATUS) 237

Касенова Ш.Б., Кишкентаева А.С., Атажанова Г.А., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Адекенов С.М. ТЕРМОХИМИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО СОЕДИНЕНИЯ СЕСКВИТЕРПЕНОВОГО ЛАКТОНА β-ЭПОКСИАРГЛАБИНА 238

Перлович Г.Л. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДОСТУПНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОКРИСТАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ 240

Артемкина Н.А. ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ *EMPETRUM HERMAPHRODITUM* HAGER. 242

Мамылов С.Г., Ломовский О.И. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗЫВАНИЯ В ГЛИКОЗИДАХ КВЕРЦЕТИНА И АНОМЕРОВ D-ГЛЮКОПИРАНОЗЫ 244

Волкова К.В., Рощин В.И. БИОУДОБРЕНИЕ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ 246

Краева А.П., Базарнова Н.Г., Тихомирова Л.И. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ КОРНЕВИЩ *CIMICIFUGA FOETIDA L.* 247

Антипова Е.А., Несуненко И.В., Лейтес Е.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭКСТРАКТЕ И НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ИРИСА МОЛОЧНО-БЕЛОГО 249

Метелева Е.С., Власенко Н.Г., Теплякова О.И., Душкин А.В., Халиков С.С., Поляков Н.Э. РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ ТЕБУКОНАЗОЛА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ НА ЗЕРНОВЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУРАХ 250

Душкин А.В., Толстикова Т.Г., Халиков С.С., Поляков Н.Э., Метелева Е.С., Чистяченко Ю.С., Сунцова Л.П., Евсеенко В.И., Петрова Е.С. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ 251

Цыренова Б.Д., Чистяченко Ю.С., Душкин А.В., Поляков Н.Э., Хвостов М.В., Толстикова Т.Г. СРАВНЕНИЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД ЛИСТВЕННИЦЫ В КАЧЕСТВЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ ДЛЯ МОЛЕКУЛ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ 252

Петрова Е.С., Храпова М.В., Сунцова Л.П., Душкин А.В., Верещагин Е.И., Душкин М.И. ГИПОЛИПИДЕМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ФИТОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГИНОСТЕММЫ ПЯТИЛИСТНОЙ И ПОЛИСАХАРИДА АРАБИНОГАЛАКТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИИ 252

Сысоева А.В., Базарнова Н.Г., Тихомирова Л.И. ФИТОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ *POTENTILLA ALBA* L. 253

Жилкина В.Ю., Марахова А.И. СТАНДАРТИЗАЦИЯ НАСТОЕК ИЗ ВИТАМИННЫХ СБОРОВ ПО ОСНОВНЫМ ГРУППАМ ДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ 255

Савельева Е.Е., Ефремов А.А., Краснов Е.А., Курбатский В.И., Некратова А.Н. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ЛАПЧАТОК 257

Копытько Я.Ф. СКРИНИНГОВАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ФЕНОЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ТРАВЫ *KNAUTIA ARVENSIS L.* МЕТОДАМИ ТСХ И УФ-СПЕКТРОМЕТРИИ 259

Шаймерденова Ж.Р., Сейдахметова Р.Б., Атажанова Г.А., Адекенов С.М. СИНТЕЗ АНАБАЗИНИЛАРГОЛИДА И ЕГО ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 261

Адекенов С.М. ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 262

Байсаров Г.М., Жуматаева А.Р., Мукушева Г.К., Адекенов С.М. ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛАВОНОИДНОГО СОСТАВА *ARTEMISIA GLABELLA* KAR. ET. KIR.....264

Атажанова Г.А., Геринг А.В., Мукашева Ф.Т., Сарсенбаева Л.А., Адекенов С.М. ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА *ANTHEMIS TINCTORIA* L.....266

Ведерников Д.Н., Такмашова О.И. ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ОПАВШЕЙ ЛИСТВЫ БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ *BETULA PENDULA* ROTH. 268

Синицына А.А., Тихомирова Л.И., Базарнова Н.Г. ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ *IRIS SIBIRICA* L., ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ БИОТЕХНОЛОГИИ 270

Давыдов Л.С., Базарнова Н.Г., Долганова З.В., Тихомирова Л.И. СКРИНИНГ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ *IRIS ENSATA* THUNB. 272

Панкратова Г.А., Алмакаева Н.И., Семенова Е.В., Мельников О.М., Тихонова Е.В. СОДЕРЖАНИЕ ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ В ЛИСТЬЯХ РАЗЛИЧНЫХ СОРТОВ *CYNARA CARDUNCULUS* L. 274

Зыкова И.Д., Тирранен Л.С. ВЛИЯНИЕ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ НА РОСТ И РАЗМНОЖЕНИЕ *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* 276

Круглов Д.С. БИОГЕНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....278

Цветков В.О., Лебедев Я.П., Мусыргалина Г.В. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СПИРТОВОГО ЭКСТРАКТА КОРНЕЙ *ARCTIUM LAPPA* 280

Черняк Е.И., Морозов С.В. МЕТОДЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ ФЕНИЛПРОПАНОИДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА И ИДЕНТИФИКАЦИИ ОБЪЕКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ 282

Зыкова И.Д., Толстиков Н.В., Наймушина Л.В. ЭФИРНОЕ МАСЛО MYOSOTIS SUAVEOLENS: КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ, АНТИМИКРОБНЫЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА 284

Баданов Н.М., Мукашева Ф.Т., Атажанова Г.А., Адекенов С.М. ОБЛЕПИХА КРУШИНОВИДНАЯ (*HIPPOPHAE RHAMNOIDES* L.) – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ 285

Зубова К.В., Зубов А.В., Зубов В.А. СОСТОЯНИЕ КЛАСТЕРНОЙ ВОДЫ В ЖЕЛУДЯХ ДУБА 286

Зубова К.В., Зубов А.В., Зубов В.А. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛАСТЕРЫ ЭТАНОЛА В ВОДЕ 287

Покровский О.И., Устинович К.Б., Воробей А.М., Костенко М.О., Прокопчук Д.И., Паренаго О.О., Лунин В.В. СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ С ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОРБЦИЕЙ.....289

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

Черная Н.В., Болтовский В.С., Жолнерович Н.В. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ.....291

Кузнецов Б.Н. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИНА.....293

Зозуля В.В., Саханов В.В., Медведев С.О. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ 295

Амбросович Ю.А., Иванова Ю.А. РАЗВИТИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 297

Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Скиба Е.А., Байбакова О.В., Челбина Ю.В., Тарабанько Н.В. НОВЫЙ ПРОЦЕСС ПЕРЕРАБОТКИ ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ В ВАНИЛИН, ГЛЮКОЗУ И ЭТАНОЛ.....298

Исаева Е.В., Рязанова Т.В., Грак О.А. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ.....300

Кенкишвили Р.А., Долидзе П.Г., Кучухидзе Т.Д., Кинцурашвили К.М. ПОЛУЧЕНИЕ КОФЕИНА ИЗ ЧАЯ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА.....302

Султанова Н.А., Абилов Ж.А., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К. РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И АНАЛИЗА ФИТОПРЕПАРАТА ИЗ НАДЗЕМНОЙ МАССЫ ГРЕБЕНЩИКА ЩЕТИНИСТОВОЛОСОГО.....304

Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Гулевич В.А., Строганова Ю.И. РАФИНАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ: ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ.....306

Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Гулевич П.Б., Строганова Ю.И., Ефимова Е.С. ВЫДЕЛЕНИЕ КАРОТИНОИДОВ И ХЛОРОФИЛЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТАХ.....308

Барбаш В.А., Ященко О.В., Ковальчук В.А., Романенко Ю.Н. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕБЛЕЙ ПШЕНИЦЫ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ В НАНОЦЕЛЛЮЛОЗУ 310

Гисматулина Ю.А. ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ МИСКАНТУСА И ОБЛАСТИ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ 312

Корчагина А.А. НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА 314

Пестунов А.В., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Береговцова Н.Г., Яковлев В.А., Таран О.П., Громов Н.В., Кузмин А.О., Яценко Д.А. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....316

Блинова И.А., Шаповалова И.О., Вураско А.В. ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ВТОРИЧНЫХ ВОЛОКОН.....319

Савицкий Д.П. ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....321

Солдаткина Л.М., Завричко М.А., Ивасева Н.А. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДОВ.....323

Ковехова А.В., Земнухова Л.А., Арефьева О.Д. СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ПОДСОЛНЕЧНИКА 325

Федорова О.С., Рязанова Т.В., Марченко Р.А., Шуркина В.И., Чупрова Н.А. МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕСОРБЕНТОВ МАТЕРИАЛАМИ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ 327

Шаманаури Л.Г., Мелкадзе Р.Г. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО КЛЕЯ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ.....329

Дудкин Д.В., Федяева И.М. ОСНОВЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМАТОВ ИЗ ТОРФА 330

Коньшин В.В., Ефанов М.В., Афаньков А.Н. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТОРФА.....332

Бурындин В.Г., Артёмов А.В., Савиновских А.В., Кривоногов П.С. ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ ПЛАСТИКОВ БЕЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ БИОАКТИВИРОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО ПРЕСС-СЫРЬЯ 334

Скурыдин Ю.Г., Скурыдина Е.М., Коньшин В.В., Юку Ногба Жан ПЛИТНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ КОРЫ БЕРЕЗЫ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА.....337

Катраков И.Б., Маркин В.И., Поляков Д.О. БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ – АЛЬТЕРНАТИВА БЕСФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ 339

Катраков И.Б., Маркин В.И., Проскурин К.С. КАВИТИРОВАННАЯ ДРЕВЕСИНА С СИНТЕТИЧЕСКИМИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ – НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗЭМИССИОННЫХ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ 340

Ковернинский И.Н., Дубовый Е.В. ЗНАЧЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ «ВОЛОКНО-ВОДА» ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ 342

Агеев М.А. О ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СУШКЕ 344

Лебедев И.В., Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Романенко К.А. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БУМАГИ 346

Малиновская Г.К., Литвинова Л.В. СПОСОБ МЕЛОВАНИЯ ПРИ АЭРОДИНАМИЧЕСКОМ ФОРМОВАНИИ БУМАГИ 348

Гораздова В.В., Дернова Е.В. ВЛИЯНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ФОРМОВАНИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРТОНА 351

Шуркина В.И., Федорова О.Н., Марченко Р.А., Алашкевич Ю.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГАРНИТУРЫ С КРИВОЛИНЕЙНОЙ ФОРМОЙ НОЖЕЙ 353

Чендылова Л.В., Каретникова Н.В., Марченко Р.А., Алашкевич Ю.Д. О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЬНЯНОЙ КОСТРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 355

Кустов А.В., Гончарова Я.С., Сергиякова Ю.Т., Федорченко И.С. ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ СТУПЕНЕЙ 357

Войнов Н.А., Жукова О.П., Гомануха В.В. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КИПЕНИЯ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ ГАЗО-ЖИДКОСТНОМ СЛОЕ 360

Войнов Н.А., Жукова О.П., Земцов Д.А., Земцова И.В. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ УСТАНОВОК НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕКТИФИКАЦИИ 362

Алашкевич Ю.Д., Ерофеева А.А. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ В РАБОЧИХ ОРГАНАХ РАЗМОЛЬНЫХ МАШИН 363

Воронин И.А., Алашкевич Ю.Д., Решетова Н.С. УДЕЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ ПРИ РАЗМОЛЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА РАЗМОЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНЕРЦИОННЫХ ТЕЛ 366

Кожухов В.А., Ларионова А.И., Кожухова Н.Ю., Алашкевич Ю.Д. ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИИ НОЖА НА ПРОЦЕСС РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ В ЦБП 368

Вититнев А.Ю., Алашкевич Ю.Д., Чистова Н.Г. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИСКОВОЙ РАЗМОЛЬНОЙ ГАРНИТУРЫ ОТ УГЛОВ СКРЕЩИВАНИЯ НОЖЕЙ РОТОРА И СТАТОРА 371

Марченко Р.А., Шуркина В.И., Алашкевич Ю.Д. ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ПАРАМЕТРА РАБОТЫ БЕЗНОЖЕВОЙ УСТАНОВКИ НА ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА 373

IV. БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Иванов И.П., Теремова М.И., Еремина А.О., Головина В.В., Чесноков Н.В. АЭРОБНАЯ БИОКОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛЛИГНИНА ДРЕВЕСИНЫ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ 377

Тарнопольская В.В., Алаудинова Е.В., Миронов П.В., Саволайнен А.С. ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ЕГО БИОКОНВЕРСИЮ КУЛЬТУРАМИ *PLEUROTUS* 379

Миронов П.В., Киселева О.В., Тарнопольская В.В., Алаудинова Е.В., Васюк А.Е. ГЛУБИННОЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЕ МИЦЕЛИЯ БАЗИДИОМИЦЕТОВ: ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛКОВЫХ ПИЩЕВЫХ И КОРМОВЫХ ПРОДУКТОВ 381

Мельникова Е.А., Ерёменко О.Н., Рязанова Т.В. ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАЗИДИАЛЬНОГО ГРИБА *PLEUROTUS PULMONARIUS* 384

Тышкунова И.В., Лужкова О.В., Аксенов А.С., Новожилов Е.В. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГЛЮКОЗНЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 385

Бенько Е.М., Лунин В.В. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОЗОННОЙ ПРЕДОБРАБОТКИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ В ПРОЦЕССАХ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА В САХАРА 387

Гладышева Е.К. БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ 389

Макарова Е.И. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ПОДПИТКОЙ СУБСТРАТА 391

Байбакова О.В. МАСШТАБИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ 393

Миронова Г.Ф. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ N1-(3-АЗИДОПРОПИЛИДЕН)-1,5-ДИАМИНОТЕТРАЗОЛА НА *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* Y-1693 394

Скиба Е.А., Будаева В.В., Панасенко А.Е., Земнухова Л.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПОСЛЕ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ШЕЛУХИ ОВСА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ 397

Павлов И.Н. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ МИСКАНТУСА ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ В ВОДЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИИ 399

Тихомирова Л.И., Базарнова Н.Г. РАЗРАБОТКА БИОТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 401

Черникова Л.И., Плешкова О.Г., Микушина И.В., Щербаков Д.Н., Базарнова Н.Г. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКО - И ТРУДНОГИДРОЛИЗУЕМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СУБСТРАТЕ ПОСЛЕ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МИЦЕЛИЕМ ГРИБА *PLEUROTUS OSTREATUS* 403

Беккер Н.В., Плешкова О.Г., Щербаков Д.Н., Базарнова Н.Г. СОВМЕСТНОЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЕ ДРОЖЖЕЙ РОДА *CANDIDA KEFYR* И МИЦЕЛИЯ БАЗИДИАЛЬНОГО ГРИБА *PLEUROTUS OSTREATUS* 404

Балдынова Ф.П., Олоев С.В. О ВЫДЕЛЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ 405

Мамаева О.О., Исаева Е.В. БИОДЕСТРУКЦИЯ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ БАЛЬЗАМИЧЕСКОГО ГРИБАМИ РОДА *TRICHODERMA* 407

Чусова А.Е., Новикова И.В., Коротких Е.А., Агафонов Г.В., Зеленькова А.В., Ковальчук Н.С. ПЕРЕРАБОТКА ГРЕЧИХИ НА ФЕРМЕНТИРОВАННЫЙ СОЛОД.....409

Ивлева А.Р., Хайруллина З.А., Гематдинова В.М., Канарский А.В., Канарская З.А. ПИЩЕВЫЕ ВОЛОКНА ИЗ ОДНОЛЕТНИХ И МНОГОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ.....411

Фомина Л.В. РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....411

Мерзлякова О.Г., Рогачёв В.А., Шелепов В.Г. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ШИШКИ СОСНЫ КОРЕЙСКОЙ В КОРМОВЫХ ДОБАВКАХ ДЛЯ ЖИВОТНЫХ.....414

Яковлева А.К., Канарский А.В., Канарская З.А. ФЕРМЕНТАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ ДРОЖЖЕЙ *DEBARYOMYCES HANSENII* Н4651 ПРИ КУЛЬТИВИРОВАНИИ НА МЕЛАССЕ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ 416

Банзаракцаева С.П., Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ БИОЭТАНОЛА В ЭТИЛЕН В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКИ.....417

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....418

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

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

О.П. Таран[1,2], В.Н. Пармон[1,3]

[1]Институт катализа СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск (Россия)
[2]Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск (Россия)
[3]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск (Россия),
e-mail: oxanap@catalysis.ru

Наиболее распространенным, а, следовательно, и перспективным с точки зрения промышленной переработки углерод-содержащим сырьем растительного происхождения является лигноцеллюлозная биомасса, к которой относятся: отходы древесины, некоторые твердые отходы сельскохозяйственного производства (початки кукурузы, шелуха подсолнечника, рисовая шелуха и т.п.), а также перспективные для производства биотоплива высокопродуктивные травянистые культуры (например, мискантус, просо, топинамбур и др.). Лигноцеллюлозная биомасса составляет до 99% биомассы Земли, ежегодно ее образуется до 200 млрд тонн [1], а главные причины ее привлекательности для промышленной переработки – в ее возобновимости и углеродной нейтральности [2–4]. Основные компоненты лигноцеллюлозы, соотношения которых варьируются для разного сырья: целлюлоза (40–50%), гемицеллюлозы (16–33%) и лигнин (15–30%) [5–7], являются биологическими полимерами, не растворимыми или слаборастворимыми в воде и других растворителях. Вследствие этого традиционные подходы к квалифицированной переработке такого сырья, основанные на использовании твердых (гетерогенных) катализаторов, являются малопродуктивными.

Последнее десятилетие исследовался широкий ряд каталитических методов для переработки биомассы, которые могут быть разделены на две большие группы в зависимости от температуры и реакционной среды: 1) термохимические методы (газификация, ожижение, пиролиз, сжигание); 2) обработка в водной среде (реформинг, гидролиз, гидролитическое гидрирование, гидролитическое окисление, переработка лигнина в водно-этанольной среде) [8]. Наши исследования направлены на разработку катализаторов и процессов второй группы.

Ключевой этап переработки лигноцеллюлозной биомассы – активация и разделение компонентов. Исследовано множество методов активации: 1) химические (кислотные и щелочные, аммонолиз, обработка ионными жидкостями, озонолиз); физические (сухая и влажная механическая активация, ультразвуковая, СВЧ, термическая обработка, паровой взрыв); биологические (ферментативная биоделигнификация) [9]. Применение механической активации в планетарной мельнице позволяет эффективно разрушать кристаллическую структуру целлюлозы [10]. Однако в случае биомассы (опилки березы) для уменьшения энергетических затрат целесообразнее использовать измельчение в ударной вихревой мельнице, позволяющей достичь микронных размеров за короткое время при заметном уменьшении кристалличности целлюлозы в составе биомассы [10].

Органосольвентная варка в водно-этанолной смеси перспективна для выделения лигнина из биомассы. Каталитическая деполимеризация органосольвентного лигнина в сверхкритическом этаноле при 260 ºС в присутствии твердых катализаторов (сепиолит, ZSM-5/Al_2O_3 и окисленный УМ Сибунит) позволяет получать твердые (кокс), жидкие и газообразные продукты. Оснóвные катализаторы ускоряют процессы коксообразования, тогда как кислотные катализаторы дают больше жидких продуктов. Наиболее высокие выходы жидких продуктов достигнуты при использовании углеродного катализатора, с наибольшим количеством кислотных центров. Нанесение Ru на все носители значительно увеличивает каталитическую активность. Использование Ru/Сибунита катализатора позволяет избежать коксообразование, увеличить количество ароматических мономеров и общий выход жидких продуктов более чем в два раза по сравнению с экспериментом без катализатора (до 76%) [11].

Полисахариды (целлюлоза и гемицеллюлозы), полученные после выделения лигнина, могут перерабатываться в водной среде в целый ряд востребованных продуктов с использованием так называемых «one-pot» процессов в присутствии бифункциональных катализаторов [12].

Катализаторы, представляющие собой наночастицы Ru, закрепленные на твердых цезиевых солях гетерополикислот (Cs-HPA: Cs-SiW, Cs-PW), могут использоваться для получения многоатомных спиртов (сорбитола и маннитола) в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы при 180 °С и давлении водорода 50 атм.

Максимальный выход сорбитола составил 63% (на 1% Ru/Cs-SiW), что существенно превышает выходы на механических смесях кислотных и металлических катализаторов (Cs-HPA – Ru/C), показывая синергетический эффект от близкого пространственного расположения кислотных и мвосстановительных центров. Обнаружена корреляция между количеством бренстедовских кислотных центров и активностью катализаторов, а также лимитирование реакции стадией гидролиза [13].

Применение бифункциональных Mo-V-P гетерополикислот, содержащих кислотные и окислительные активные центры, позволяет получать из целлюлозы (гемицеллюз) муравьиную кислоту с высокими выходами до 66% [14]. Муравьиная кислота может использоваться в качестве восстановителя или источника водорода в различных процессах восстановления (гидрирования, гидрооблагораживания) продуктов переработки биомассы.

Другой перспективный подход к решению проблемы деполимеризации целлюлозы – это разработка твердых кислотных катализаторов устойчивых в агрессивной горячей водной среде. Разработаны катализаторы на основе графитоподобного углеродного материала Сибунит (окисленного и/или сульфированного), а также NbOx/ZrO2 [15–18]. Применение лучших из катализаторов позволяет получать выходы: глюкозы до 70% (на Сибуните в проточных условиях); 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) до 22% (на Сибуните) и до 16% (на NbOx/ZrO2), без заметного разложения 5-ГМФ до левулиновой кислоты. Отметим, что 5-ГМФ считается одним из наиболее перспективных, получаемых из биомассы базовых веществ, для производства широкого ряда ценных продуктов (полимеры, пластмассы, топлива и компоненты топлив и др.). Использование твердых катализаторов позволяет легко отделять глюкозный сироп и использовать его для дальнейшей биотехнологической переработки. Каталитическая переработка активированной целлюлозы в чистой воде на модифицированном Сибуните с последующим сбраживанием термофильными дрожжами позволила предложить комплексный (каталитический-биотехнологический) метод получения 5-ГМФ и биоэтанола [19].

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований, а также комплексной программы СО РАН.

Список литературы

1. Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products // Chemical Society Reviews. 2012. Vol. 41. Pp. 1538–1558.
2. Bhaumik P., Dhepe P. L. Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates // Catalysis Reviews. 2016. Vol. 58, N1. Pp. 36–112.
3. Murzin D., Salmi T. Catalysis for Lignocellulosic Biomass Processing: Methodological Aspects // Catalysis Letters. 2012. Vol. 142, N6. Pp. 676–689.
4. Van de Vyver S., Geboers J., Jacobs P.A. et al. Recent Advances in the Catalytic Conversion of Cellulose // ChemCatChem. 2011. Vol. 3. Pp. 82–94.
5. Deutschmann R., Dekker R.F.H. From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research // Biotechnology Advances. 2012. Vol. 30, N6. Pp. 1627–1640.
6. Heinze T. Chemical Functionalization of Cellulose // Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility / Ed. Severian Dumitriu. New York: Marcel Dekker, 2005. P. 551.
7. Ruppert A.M., Weinberg K., Palkovits R. Hydrogenolysis Goes Bio: From Carbohydrates and Sugar Alcohols to Platform Chemicals // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. Vol. 51. Pp. 2564–2601.
8. Gromov N., Taran O., Parmon V., Uthandi S. he Perspectives of Chemocatalytic Biomass Valorization into Bioproducts (Platform Molecules, Fuels) and Energy // Biocatalysis in Biomass to Bioproducts / eds. Ramasamy K., Karthikeyan S., Sivakumar U. New Delhi: Astral International Pvt. Ltd. 2017. Pp. 237–264.
9. Громов Н.В., Таран О.П., Сорокина К.Н. и др. Новые методы одностадийной переработки полисахаридных компонентов лигноцеллюлозной биомассы (целлюлозы и гемицеллюлоз) в ценные продукты. Часть 1. Методы активации биомассы // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. С. 74–83.
10. Пестунов А.В., Кузьмин А.О., Яценко Д.А., Правдина М.Х., Таран О.П. Механическая активация чистой и содержащейся в древесных опилках целлюлозы в мельницах различного типа // Журнал СФУ. Химия. 2015. Т. 8. С. 386–400.
11. Аюшеев А.Б., Таран О.П., Афиногенова И.И. и др. Деполимеризация органосольвентного лигнина березы в среде сверхкритического этанола в присутствии твердых катализаторов // Журнал СФУ. Химия. 2016. Т. 9. С. 353–370.
12. Li H., Fang Z., Smith Jr R.L., Yang S. Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials // Progress Energy Combust. Sci. 2016. Vol. 55. Pp. 98–194.
13. Taran O.P., Timofeeva M.N., Gromov N.V. et. al. Polyoxometalate – supported Ru nanoparticles for selective conversions of xylan into pentitols // International Conference Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals. Catania, Italy. September 6-11, 2015. OP-I-10.
14. Gromov N.V., Taran O.P., Delidovich I.V., et. al. Hydrolytic oxidation of cellulose to formic acid in the presence of Mo-V-P heteropoly acid catalysts // Catal. Today. 2016. Vol. 278. Pp. 74–81.
15. Громов Н.В., Таран О.П., Яценко Д.А. и др. Разработка сульфированных катализаторов на основе графитоподобного углеродного материала Сибунит для гидролиза целлюлозы // Журнал СФУ. Химия. 2014. Т. 7. С. 87–99.
16. Громов Н.В., Аюпов А.Б., Амони С. Агабеков В.Е., Таран О.П. Разработка твердых кислотных катализаторов на основе углеродного материала Сибунит для получения 5-гидроксиметилфурфурол из целлюлозы // Журнал СФУ. Химия. 2014. Т. 7. С. 596–608.
17. Патент РФ 2583953. Способ получения 5-гидроксиметилфурфурола / Таран О.П., Громов Н.В., Аюпов А.Б., Пармон В.Н. 2016. БИ. №13. 6 с.

18. Gromov N.V., Taran O.P., Kolinko P.A. et. al. Glucose and 5-hydroxymethylfurfural production from microcrystalline cellulose over solid acid catalysts based on Sibunit carbon material and $NbOx/ZrO_2$. Kinetic modeling // 16th International Congress on Catalysis (ICC 16) «Catalysis for the Sustainable Development of the World». Beijing, China. July 3–8, 2016. PF171.
19. Sorokina K.N., Taran O.P., Medvedeva T.B. Samoylova Y.V., Piligaev A.V., Parmon V.N. Cellulose biorefinery based on combined catalytic and biotechnological approach for production of 5-HMF and ethanol // ChemSusChem. doi:10.1002/cssc.201601244.

КОМПЛЕКСНАЯ БЕЗОТХОДНАЯ СХЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ БИОМАССЫ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

К.Г. Боголицын, П.А. Каплицин, А.С. Дружинина, Д.В. Овчинников, А.Э. Паршина

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163000 (Россия), e-mail: platonkaplicin@yandex.ru

Как известно, бурые водоросли характеризуются высоким содержанием полисахаридов, в связи с чем широко используются в качестве сырья для производства маннита, фукоидана, ламинарана и различных солей альгиновой кислоты. Данные компоненты составляют основную часть биомассы бурых водорослей. Большинство применяемых технологий их переработки в основном направлены на извлечение полисахаридной составляющей. При этом многие ценные компоненты, содержащиеся в меньших количествах, в частности водорослевая целлюлоза, жирные кислоты, полифенолы, становятся отходами производства или претерпевают химические изменения вследствие действия реагентов.

Задача разработки комплексной схемы выделения малоизмененных компонентов арктических бурых водорослей предполагает использование приемов мягкого химического или физического воздействия на растительное сырье. Избежать деградации компонентов позволяет использование метода СКФЭ как одной из стадий обработки бурых водорослей.

Таким образом, целью данного исследования является разработка комплексной схемы выделения БАВ из арктических бурых водорослей с применением метода сверхкритической флюидной экстракции.

В качестве объектов исследования использовали бурые водоросли вида *Fucus vesiculosus*, отобранных в ходе научно-исследовательской экспедиции «Арктический плавучий университет» июле 2015 г. в акватории острова Б. Соловецкий Белого моря. Пробы сушили до достижения воздушно-сухого состояния. Процесс СКФЭ проводили в проточной системе SFE-5000 (Thar Technologies). В ходе исследования изучалось влияние типа сорастворителя и его содержания на выход ЛПК. Этерификацию жирных кислот (ЖК) осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 514886-99 [1]. Хроматографический анализ выполнялся с использованием газового хроматографа Agilent Technologies 7820A GC System Maestro с пламенно-ионизационным детектором. Определение содержания пигментов в экстрактах проводилось с использованием ВЭЖХ системы LC-30 «Nexera» (Shimadzu), оснащенной диодно-матричным спектрофотометрическим детектором. Суммарное содержание полифенолов (ПФ) определяли колориметрическим методом с применением реактива Folin-Ciocalteu по [2]. В качестве стандарта использовали флороглюцин. Влажность, содержание альгиновых кислот и маннита было определено стандартным методом по ГОСТу [3].

Экспериментальная часть. По результатам проведенных исследований, анализа литературы и с учетом компонентного состава исходного сырья предложена следующая схема разделения водорослевой биомассы (рис. 1).

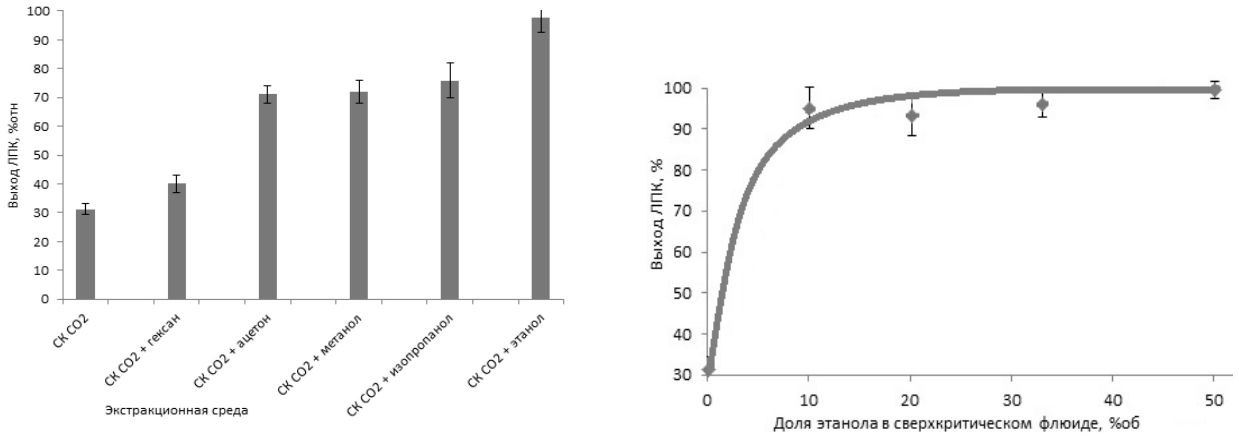
В качестве первой стадии схемы предлагается СКФЭ диоксидом углерода с сорастворителем. На данной стадии происходит извлечение ЛПК, содержащего ЖК, хлорофилл и каротиноиды. Предварительные исследования (рис. 2) и литературные данные [4, 5] позволили определить параметры СКФЭ, обеспечивающие высокий выход экстракта: влажность сырья 9%масс. (воздушно сухое сырье), температура 60°С, давление 300 атм, время экстракции 60 мин, состав флюида: сверхкритический CO_2, (расход 5,65 г/мин) + сорастворитель этанол с расходом 10%об. от флюида (0,47 г/мин).

Показано, что использование сорастворителя (метанола, этанола, изопропанола, ацетона и гексана) значительно увеличивает выход экстракта с 31% отн. без использования сорастворителя до 95% отн. При этом наибольший эффект извлечения компонентов наблюдается для системы СК CO_2 – этанол (рис. 2а) с долей сорастворителя во флюиде 10%об. (рис. 2б).

Выход экстракта составил 6,4% масс. от массы водоросли, в т.ч. выход ЖК 2,2% масс. от массы водоросли (100% от содержания ЖК при экстракции органическими растворителями). Выход компонентов в СК экстракте представлен в таблице.



Рис. 1. Предлагаемая схема комплексной переработки бурых водорослей



а *б*

Рис. 2. Зависимость выхода ЖК от вида (*а*) и доли сорастворителя (*б*) в СК флюиде

Таблица 1. Характеристика состава СК экстракта водоросли *F.vesiculosus*

Компонент	Выход от массы водоросли, мг/г водоросли
Жирные кислоты	21,9
Хлорофилл α	0,01
β-Каротин	0,03
Феофитин	2,2
Полифенолы	20,2
Маннит	7,2

На второй стадии схемы извлекается комплекс водорастворимых веществ (маннит, ламинаран, фукоидан, ПФ, белки и аминокислоты). Для этих целей подходит несколько растворителей или систем: вода, раствор слабой минеральной кислоты, водно-спиртовые смеси и раствор ферментов. Наибольшего выхода экстракции удалось добиться при кислотной обработке биомассы 0,1 н HCl при 60 °С в три стадии по 1 ч, гидромодуль 1 : 20. Выход компонентов относительно их содержания в водоросли составляет: маннит – 96% отн., полифенольные вещества – 85,0% отн., легкогидролизуемые полисахариды – 59,7% отн.

На третьей стадии из остатка после кислотной экстракции проводится выделение альгиновых кислот обработкой щелочью (1,5% $NaHCO_3$) при 50°С в две стадии, каждая стадия по 3 ч, гидромодуль 1 : 20.

При проведении экстракции бурых водорослей по предлагаемой нами комплексной схеме переработки образуется волокнистый остаток – водорослевая целлюлоза, содержащая остаточные количества компонентов, содержащихся в биомассе водоросли (нерастворимые белки, альгиновые кислоты, нерастворимые формы ламинарана и фукоидана, низкомолекулярные продукты деструкции водорослевых компонентов).

Выводы. Разработана комплексная схема выделения биологически активных веществ из арктических бурых водорослей, позволяющая получать помимо углеводной составляющей химически не измененные препараты липидно-пигментного комплекса, полифенолы и перспективный энтеросорбент – водорослевую целлюлозу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках научного проекта №4.3273.2017/ПЧ и гранта РФФИ №16-33-00243. С использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

Список литературы

1. ГОСТ Р 51486-99. Получение метиловых эфиров жирных кислот. М., 2001. 8 с.
2. ГОСТ ИСО 14502-1-2010. Чай. Метод определения общего содержания полифенолов М., 2012. 14 с.
3. ГОСТ 26185-84. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа. М., 2010. 34 с.
4. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. М., 1963. 1168 с.
5. Reverchon E., De Marco I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter // Journal of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 38. Pp. 146–166.

ИЗМЕНЕНИЕ КЛЕТОЧНОЙ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

О.И. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: lomov@solid.nsc.ru

Размеры большинства клеток растений изменяются от 30 до 100 мкм. Число клеток в тканях растения, как правило, очень велико, более чем 100 млн в одном листе. Клетки различных органов растения существенно отличаются, в том числе по содержанию биологически активных веществ. Еще в большей степени различается содержание веществ в различных частях клеток растения. Выделим особенности строения, наиболее важные для фитохимиков, занимающихся созданием препаратов с высоким содержанием биологически активных веществ и повышенными скоростями их растворения.

Живое содержимое клетки – органеллы и ядро расположены в вязкой цитоплазме. Продукты жизнедеятельности и отложения конечных продуктов обмена веществ локализуются на внешней стороне клетки в виде клеточной стенки и внутри цитоплазмы в виде вакуолей с клеточным соком. Перечисленные части клетки разделены частично проницаемыми липидными мембранами. Существование таких мембран является причиной использования для экстракции преимущественно органических растворителей. Желание избавиться от технологических, экологических проблем при использовании органических растворителей, их денатурирующего действия на некоторые биологически активные вещества является одной из движущих сил развития альтернативных механохимических методов экстракции и получения препаратов из растительного сырья. При механическом воздействии мембраны, состоящие из бимолекулярных липидных слоев, разрушаются и не создают препятствий транспорту веществ в водных растворах.

Наиболее прочным элементом растительной клетки является клеточная стенка, состоящая из целлюлозы и гемицеллюлозы. С возрастом в состав клеточных стенок включается лигнин, композитный материал клеточных стенок приобретает повышенную механическую прочность. К сожалению, при интенсивных механических воздействиях большая часть минорных биологически активных веществ сложного строения при интенсивной механической обработке денатурируется или разрушается [1].

Локализация биологически активных веществ в клетках. С точки зрения локализации лекарственных веществ наибольшее внимание привлекают вакуоли, поскольку именно в клеточном соке находятся низкомолекулярные биологически активные вещества – метаболиты растений. В растительных клетках, как правило, располагается одна вакуоль с размерами 40–60 мкм. В клеточном соке, в водном растворе с общей концентрацией компонентов порядка 10% растворены сахара, органические кислоты, разнообразные гликозиды, дубильные вещества, алкалоиды, витамины, пигменты, растворимые белки и ферменты. В клеточном соке растворены также неорганические соединения. Микроскопически наблюдаются и включения неорганических веществ, образующие характерные кристаллы. В некоторых случаях неорганические вещества, например, диоксид кремния, составляют до 20% сухой массы растения и образуют отдельную фазу.

Цитоплазма представляет собой густой прозрачный коллоидный раствор, имеет щелочную реакцию среды и на 60–90% состоит из воды, в которой растворены до 10–20% белков, 2–3% жироподобных веществ, 1,5% органических и 2–3% неорганических соединений.

Клеточная стенка выполняет защитную роль, предохраняя клетку от деформации и препятствуя разрыву клетки. Первичная клеточная стенка образуется сразу после деления клеток и состоит в основном из целлюлозы и гемицеллюлозы.

Обнаружено, что в процессах при механической обработке растительного сырья могут принимать участие полимерные соединения, входящие в состав клеточной стенки – целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнины. Представлены экспериментальные данные, касающиеся увеличения растворимости и скорости растворения индивидуальных лекарственных веществ путем механохимического формирования дисперсий, молекулярных дисперсий с участием нерастворимых полимеров кристаллической и аморфной целлюлозы и частично растворимых полимеров гемицеллюлозы.

Изменения в растительном сырье при высушивании. После сушки растительного сырья в условиях, предусмотренных различными Фармакопеями, в сырье остается 6–12 мас. % воды. Жидкое содержимое цитоплазмы и вакуолей теряет примерно 75–85% массы и распределяется тонким слоем по внутренней поверхности клеточной стенки. Толщина такого слоя примерно составляет 10 мкм. Микроскопически и ренгенографически кристаллизация органического содержимого не обнаруживается. По-видимому, органическое содержимое присутствует в виде аморфных твердых растворов или в нанокристаллической форме.

Большая часть видов растительного сырья содержит ткани со средней степенью лигнификации, где содержание лигнина – 10–20%. Высушенные части растений становятся более твердыми, но хрупкими. Микроскопические исследования показывают, что участки лигнифицированных и нелигнифицированных клеток группируются. К внешней части растения, принимающего на себя внешние воздействия, концентрация лигнина повышается.

Разрушение клеточной структуры растительного сырья при механической обработке. Трещины при разрушении тканей проходят по границам лигнифицированных клеток, так как отложение в межклеточном пространстве лигнина делает эти области более хрупкими. Образующиеся при разрушении частицы с размерами до 50 мкм преимущественно представляют собой группы лигнифицированных или нелигнифицированных клеток. Нелигнофицированные клетки сминаются и образуют слоистые частицы. Форма клеток в лигнифицированных частицах до определенной интенсивности обработки сохраняется [2]. Увеличение времени или интенсивности обработки в условиях хрупкого разрушения при комнатной или пониженной температурах приводит к фрагментации клеточной стенки на частицы с размерами 2–3 мкм [3]. Исследования такого типа к настоящему времени проведены применительно к задаче получения порошковых топлив и биотехнологической переработки растительной биомассы и касаются преимущественно соломы злаковых культур [4].

Механическая аморфизация целлюлозы клеточных стенок и превращения аморфных гемицеллюлоз. Клеточные стенки растительного сырья построены в основном из полисахаридов. Кроме полисахаридов в состав клеточной стенки могут входить лигнины, белки, липиды, пигменты, минеральные соли. Только содержание лигнина в одревесневших склеренхимных тканях может быть сравнимо с содержанием полисахаридов, содержание других компонентов обычно не выходит за рамки нескольких весовых процентов.

При механической обработке целлюлозы происходят разупорядочение и аморфизация кристаллических участков, разрыв межмолекулярных водородных связей, разрыв цепей по гликозидным связям, изменение молекулярно-массового распределения. Все эти изменения приводят к модификации химических свойств целлюлозы. Аморфизация приводит к увеличению доступности образцов для различных реагентов и повышению реакционной способности полимеров в гетерогенных реакциях.

Микрофибриллы и макрофибриллы целлюлозы погружены в пластичный гель, являющийся сложной смесью полимеров, среди которых преобладают полисахариды различной молекулярной массы – гемицеллюлозы и пектиновые вещества – окисленные сахара. Полисахариды гемицеллюлозы кристаллической структуры не имеют, аморфная структура сохраняется и после сушки растительного сырья.

В состав гемицеллюлоз входит очень широкий круг полисахаридов: арабаны, ксиланы, глюканы, ксилоглюканы, маннаны, арабиногалактаны, глюкоманнаны, галактоглюкоманнаны, полиуроновые кислоты. Полисахариды гемицеллюлоз отдельных видов растений различаются по составу элементарных звеньев основной и боковых цепей, строением, степенью разветвления. Механохимическая обработка гемицеллюлоз приводит к изменению состава полисахаридов по сравнению с исходным растительным сырьем. Увеличивается содержание более растворимых полисахаридов.

Повышение активности препаратов из растительного сырья за счет взаимодействия активных веществ с компонентами клеточных стенок. Рассмотрен вопрос о взаимном влиянии компонентов при механической обработке растительного сырья. Показано, что высокая скорость растворения малорастворимых активных веществ растительного сырья в механохимических препаратах может определяться их взаимодействием при механической обработке с нерастворимыми целлюлозными и неорганическими компонентами сырья. Существенное повышение скорости растворения активных веществ может достигаться и в результате образования дисперсий с участием растворимых гемицеллюлозных компонентов.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10200).

Список литературы

1. Lomovsky O.I., Lomovsky I.O. Mechanochemically assisted extraction. Contemporary Food Engineering Series. Enhancing Extraction Processes in the Food Industry. Ed. by N.Lebovka et al. CRS Press. Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York, 2012. Pp. 361–398.
2. 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.
3. Bychkov A.L., Ryabchikova E.I., Korolev K.G., Lomovsky O.I. Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw // Biomass and Bioenergy. 2012. Vol. 47. Pp. 260–267.
4. Lomovsky O., Bychkov A., Lomovsky I., Logvinenko V., Burdukov A. Mechanochemical production of lignin-containing powder fuels from biotechnical industry waste: A review // Thermal Science. 2015. Vol. 19, N1. Pp. 219–229.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

А.Л. Бычков[1], В.Д. Тихова[2], А.П. Бурдуков[3], О.И. Ломовский[1]

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)
[2]Институт органической химии СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)
[3]Институт теплофизики СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 1, 630090, Новосибирск (Россия),
e-mail: bychkov.a.l@gmail.com

В работе показаны возможности механохимии в переработке возобновляемого лигноцеллюлозного сырья в твердые (порошковое топливо) и жидкие (биоэтанол) виды биотоплива. Предложена схема, согласно которой низкомолекулярные углеводы – продукты ферментативного гидролиза – перерабатываются в биоэтанол, а остаток биомассы, содержащий повышенное количество лигнина, используется в качестве порошкового топлива [1, 2].

Проведен обзор перспективного для нашей страны лигноцеллюлозного сырья, представляющего собой отходы сельского и лесного хозяйства, биомассу быстрорастущих растений, образующих обширные плантации [3]. При помощи искусственных смесей соломы пшеницы и рассчитанного количества чистой целлюлозы (или лигнина) промоделированы физико-химические свойства лигноцеллюлозных материалов с различным содержанием лигнина (табл.). Изучены энергетические аспекты механохимического получения порошкового топлива с различной степенью дисперсности. Выбраны эмпирические формулы, позволяющие из данных элементного состава рассчитывать теплоту сгорания как исходных, так и модифицированных лигноцеллюлозных материалов.

В области механической активации лигноцеллюлозного сырья проиллюстрированы процессы, протекающие при механической обработке растительного в полупромышленной центробежно-роликовой мельнице [4]. Приведены данные, иллюстрирующие влияние морфологии, супрамолекулярной структуры клеточных стенок, удельной площади поверхности, степени кристалличности целлюлозы на реакционную способность обработанного материала. Например, в случае соломы кукурузы 2,9-кратное увеличение реакционной способности полимерных углеводов и 2-кратное увеличение выхода низкомолекулярных углеводов при последующем ферментативном гидролизе активированного материала. Сделан ряд предложений, касающихся модификации существующих и создания новых центробежно-роликовых мельниц, предназначенных для переработки растительного сырья.

Характеристики растительного сырья (в пересчете на сухое вещество)

Образец	Зола, %	C, %	H, %	N, %	Теплота сгорания, МДж/кг
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Модельные образцы с различным содержанием лигнина					
0 % лигнина	0,26 (±0,03)	45,09 (±0,17)	5,28 (±0,07)	-	17,44 (±0,05)
10 % лигнина	6,60 (0,41)	45,68 (±0,43)	5,02 (±0,15)	0,21 (±0,00)	18,13 (±0,06)
20 % лигнина	8,56 (±0,57)	46,80 (±0,09)	4,56 (±0,64)	0,45 (±0,01)	18,55 (±0,10)
40 % лигнина	7,91 (±0,45)	48,72 (±0,20)	5,20 (±0,29)	0,55 (±0,03)	19,74 (±0,05)
60 % лигнина	6,63 (±0,42)	54,27 (±0,77)	4,85 (±0,21)	0,64 (±0,05)	22,24 (±0,08)
80 % лигнина	5,35 (±0,19)	59,35 (±0,41)	4,92 (±0,07)	0,61 (±0,07)	24,34 (±0,11)
100 % лигнина	4,07 (±0,04)	65,54 (±0,03)	5,21 (±0,09)	0,48 (±0,01)	26,87 (±0,09)
Соломенные отходы растениеводства					
Солома пшеницы	6,35 (±0,06)	46,74 (±0,39)	5,44 (±0,03)	0,55 (±0,06)	18,50 (±0,07)
Солома овса	10,21 (±0,07)	45,50 (±0,24)	4,92 (±0,03)	0,65 (±0,00)	17,87 (±0,06)
Солома кукурузы	7,18 (±0,06)	46,24 (±0,04)	5,20 (±0,06)	0,87 (±0,00)	18,14 (±0,03)
Солома ячменя	8,85 (±0,06)	45,71 (±0,01)	5,15 (±0,05)	0,86 (±0,05)	17,87 (±0,02)
Костра льна	3,01 (±0,04)	49,70 (±0,10)	5,41 (±0,03)	0,67 (±0,04)	19,75 (±0,06)

Окончание таблицы

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Различная шелуха, лузга					
Шелуха риса	17,82 (±0,02)	41,55 (±0,04)	4,45 (±0,02)	0,67 (±0,00)	16,20 (±0,18)
Шелуха гречки	2,05 (±0,03)	51,23 (±0,39)	4,91 (±0,26)	0,87 (±0,19)	19,87 (±0,09)
Лузга подсолнечника	2,92 (±0,04)	58,93 (±0,02)	7,25 (±0,15)	0,71 (±0,06)	25,73 (±0,12)
Лузга тыквенная	5,38 (±0,09)	49,79 (±0,10)	5,69 (±0,13)	2,92 (±0,10)	20,05 (±0,14)
Лузга кедровых орехов	0,83 (±0,05)	52,76 (±0,25)	5,16 (±0,09)	0,53 (±0,08)	20,94 (±0,02)
Шелуха кедровых шишек	1,98 (±0,03)	56,13 (±1,69)	5,34 (±0,01)	0,88 (±0,15)	22,36 (±0,06)
Початки кукурузы	4,89 (±0,06)	46,54 (±0,16)	5,31 (±0,03)	1,08 (±0,10)	18,10 (±0,05)
Дикорастущие растения, образующие плантации					
Тростник	8,85 (±0,03)	46,02 (±0,20)	5,20 (±0,20)	1,60 (±0,01)	18,18 (±0,09)
Осока	6,97 (±0,13)	47,83 (±0,05)	5,26 (±0,15)	1,76 (±0,13)	18,77 (±0,08)
Ветки облепихи	2,89 (±0,03)	51,67 (±0,44)	5,38 (±0,10)	2,17 (±0,08)	20,74 (±0,08)
Отходы лесозаготовок					
Затопленная древесина сосны	2,02 (±0,01)	50,52 (±0,21)	5,46 (±0,18)	-	19,92 (±0,08)
Сосновые ветки	2,13 (±0,01)	52,56 (±0,04)	5,88 (±0,11)	0,57 (±0,06)	21,09 (±0,07)
Березовые ветки	2,72 (±0,03)	51,09 (±0,49)	5,95 (±0,07)	0,40 (±0,06)	20,42 (±0,08)
Кора сосны	2,90 (±0,07)	53,82 (±1,27)	4,74 (±0,01)	0,39 (±0,03)	20,71 (±0,02)
Кора лиственницы	3,05 (±0,01)	57,35 (±0,14)	5,27 (±0,03)	0,36 (±0,01)	22,73 (±0,05)

При помощи биотехнологической обработки ферментами и механической активации получены экспериментальные образцы порошкового топлива с различной степенью дисперсности (средневесовые размеры частиц от 46 до 141 мкм) и различным содержанием лигнина (от 18,3 до 70%). Полученные образцы были испытаны на огневых стендах ИТ СО РАН и в силу их свойств, признаны перспективными для использования в энергоустановках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-10200).

Список литературы

1. Lomovsky O., Bychkov A., Lomovsky I., et al. Mechanochemical production of lignin-containing powder fuels from biotechnology industry waste: A review // Thermal Science. 2015. Vol. 19, N1. Pp. 219–229.
2. Бурдуков А.П., Попов В.А., Чернецкий М.Ю., и др. Использование мелкодисперсного лигноцеллюлозного сырья в качестве твердого топлива // Ползуновский вестник. 2013. №4/3. С. 16–27.
3. Бычков А.Л., Денькин А.И., Тихова В.Д., и др. Расчет теплоты сгорания лигноцеллюлозы на основании данных элементного анализа // Химия растительного сырья. 2014. №3. С. 99–104.
4. Bychkov A.L., Buchtoyarov V.A., Lomovsky O.I. Mechanical pretreatment of corn straw in a centrifugal roller mill // Cellulose Chemistry and Technology. 2014. Vol. 48, N5-6. Pp. 545–551.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: podgorbunskikh@bk.ru

Важным аспектом в изучении воздействия механической активации на эффективность ферментативной переработки лигноцеллюлозного сырья является установление влияния физико-химических факторов на степень и скорость конверсии лигноцеллюлозного субстрата. Одной из основных характеристик лигноцеллюлозного сырья, оказывающей влияние на его реакционную способность, является площадь поверхности, доступная для сорбции ферментов. Увеличение количества посадочных мест для действия ферментов на поверхности лигноцеллюлозного субстрата должно приводить к увеличению скоростей ферментативной конверсии [1].

Применение предварительной механической активации приводит к изменению степени кристалличности целлюлозы, площади поверхности и разупорядочению супрамолекулярной структуры клеточных стенок [2, 3].

Цель данной работы – изучение процессов, протекающих при механической активации α-целлюлозы и лигноцеллюлозного сырья (соломы пшеницы), и исследование реакционной способности продукта для последующей ферментативной переработки в низкомолекулярные углеводы.

Механическую активацию образцов проводили в лабораторном планетарном активаторе периодического действия АГО-2 (ударно-сдвиговый режим) и в проточном центробежно-роликовом активаторе РМ-20 (сдвиговый режим) (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск).

Механическая активация α-целлюлозы на планетарном активаторе АГО-2 приводит к возрастанию удельной площади поверхности ($S_{уд}$) и к закономерному уменьшению как степени кристалличности, так и среднего размера частиц (табл. 1).

Из таблицы 1 следует, что после 20 мин активации α-целлюлозы на данном оборудовании не происходит значительного изменения площади поверхности. Для соломы пшеницы характер измельчения схож с обработкой α-целлюлозы (табл. 1), но спустя 20 мин активации площадь поверхности снижается и наблюдается возрастание среднего размера, что говорит об образовании агрегатов частиц, а также о достижении предела измельчения.

Таблица 1. Характеристики α-целлюлозы и соломы пшеницы, активированной на планетарном активаторе АГО-2

Время активации, мин	α-целлюлоза		Солома пшеницы	
	$S_{уд}$, $м^2/г$	Средний размер частиц, мкм	$S_{уд}$, $м^2/г$	Средний размер частиц, мкм
0 (исходный образец)	1,6±0,2	71±4	2,2±0,2	236±12
2	1,4±0,1	76±4	1,9±0,1	189±10
5	2,0±0,2	56±3	2,4±0,2	54±3
10	2,4±0,3	37±2	4,3±0,4	15±1
20	3,0±0,3	30±2	4,5±0,5	18±1
30	2,8±0,3	29±1	3,4±0,3	21±1

Таблица 2. Характеристики α-целлюлозы и соломы пшеницы, активированной на проточном центробежно-роликовом активаторе РМ-20

Режим активации, об/мин	α-целлюлоза		Солома пшеницы	
	$S_{уд}$, $м^2/г$	Средний размер частиц, мкм	$S_{уд}$, $м^2/г$	Средний размер частиц, мкм
0 (исходный образец)	1,6±0,2	71±4	2,2±0,2	236±12
600	2,0±0,1	90±5	2,0±0,2	165±8
900	0,9±0,1	99±5	2,3±0,2	47±2
1200	0,9±0,1	89±4	2,7±0,3	38±2

Обработка α-целлюлозы на проточном центробежно-роликовом активаторе РМ-20 со сдвиговым типом воздействия (табл. 2) привела к значительному снижению значений $S_{уд}$ при увеличении интенсивности активации. Визуально наблюдается образование крупных слоистых агломератов, которые разбиваются только после более интенсивного воздействия (при 1200 об/мин). При активации соломы пшеницы на проточном центробежно-роликовом активаторе РМ-20 (табл. 2) не наблюдается достижения предела измельчения или образования агломератов, как в случае α-целлюлозы. Площадь поверхности растет с увеличением интенсивности активации.

Влияние механической активации на характер сорбции целлюлозолитических ферментов («ЦеллоЛюкс 2000») на лигноцеллюлозный субстрат, активированный на планетарном активаторе АГО-2, проверяли на линейном участке кинетической кривой ферментативного гидролиза.

В случае α-целлюлозы количество доступных посадочных мест на поверхности субстрата для сорбции фермента линейно зависит от времени активации, то есть от подведенной энергии к веществу. Увеличение концентрации фермента приводит к пропорциональному увеличению начальной скорости гидролиза.

Для соломы пшеницы наблюдается обратная ситуация: при достижении предела измельчения (табл. 2) происходит насыщение доступной площади поверхности субстрата ферментом. Увеличение концентрации фермента не приводит к дальнейшему увеличению начальной скорости гидролиза.

Таким образом, можно заключить, что механическая активация приводит к значительному изменению площади поверхности лигноцеллюлозного сырья, доступной для сорбции ферментов. Механическая активация α-целлюлозы в условиях ударно-сдвигового воздействия в планетарном активаторе АГО-2 приводит к увеличению площади поверхности практически в два раза. В случае сдвигового воздействия в проточном центробежно-роликовом активаторе РМ-20 происходит образование крупных слоистых агломератов. Стоит отметить, что реакционная способность (начальная скорость гидролиза) α-целлюлозы увеличивается пропорционально продолжительности воздействия. Для соломы пшеницы на планетарном активаторе АГО-2 был достигнут предел измельчения (20–30 мин активации). В случае обработки соломы пшеницы на проточном центробежно-роликовом активаторе РМ-20 для достижения более глубокого разупорядочения структуры и достижения предела измельчения необходимо увеличивать энергонапряженность механической активации. Увеличение реакционной способности будет происходить до тех пор, пока не будет достигнут предел разупорядочения структуры.

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

Список литературы

1. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия целлюлозных материалов. М., 1995. 224 с.
2. Taherzadeh M.J., Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review // Int. J. Mol. Sci. 2008. Vol. 9. Pp. 1621–1651.
3. Yuan L., Chen Z., Zhu Y., Liu X., Liao H., Chen D. One step conversion of wheat straw to sugars by simultaneous ball milling, mild acid, and fungus penicillium simplicissimum treatment // Appl. Biochem. Biotechnol. 2012. Vol. 167. Pp. 39–51.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ГУМИНОВЫМ КИСЛОТАМ

Т.С. Скрипкина, Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: urazovatanya@mail.ru

Способность лигноцеллюлозных материалов к связыванию гуминовых кислот может быть использована не только для выведения гуминовых кислот из растворов, но и для создания частиц состава «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка», которые могут быть использованы в сельском хозяйстве или в области очистки окружающей среды [1].

Связывание гуминовых кислот лигноцеллюлозными материалами обусловлено двумя факторами: пористой структурой с развитой поверхностью и наличием лигнина, который характеризуется высокой степенью сродства к гуминовым кислотам, объясняемой присутствием в гуминовых кислотах и лигнинах групп сходной природы, например ортофенольных фрагментов. Подобное сходство эволюционно обосновано, гуминовые кислоты являются продуктами глубоких превращений лигнинов и флавоноидов [2]. Связывание гуминовых кислот с фрагментами лигнина осуществляется за счет полярных взаимодействий, катионных мостиков, ван-дер-вальсовых сил и водородных связей. Спиртовые гидроксильные группы гуминовых кислот могут взаимодействовать с лигнином за счет образования р-гидроксибензил-эфирных химических связей [1].

Цель данной работы – разработка механохимического метода модификации лигноцеллюлозного сырья, приводящей к увеличению его способности к связыванию гуминовых кислот.

Для оценки вклада физической и химической сорбции в связывание лигноцеллюлозными материалами гуминовых кислот были проведены эксперименты с использованием растительных материалов различного состава и структуры.

Было установлено, что сорбционная емкость по отношению к гуминовым кислотам линейно повышается при увеличении в сырье доли лигнина. Увеличение удельной площади поверхности ($S_{уд}$) не приводит к значительному увеличению материалов к связыванию гуминовых кислот (табл. 1).

Распределение лигнина на поверхности частиц играет важную роль в увеличении сорбционной емкости по отношению к гуминовым кислотам. Для увеличения доли лигнина на поверхности провели механохимическую обработку материала в лабораторном механохимическом активаторе типа «аттритор» (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) при температуре расстекловывания лигнина. При данных условиях обработки лигнин растительного сырья претерпевает фазовый переход в высокоэластичное состояние и покидает структуру клеточной стенки, концентрируясь на поверхности образовавшихся частиц [3].

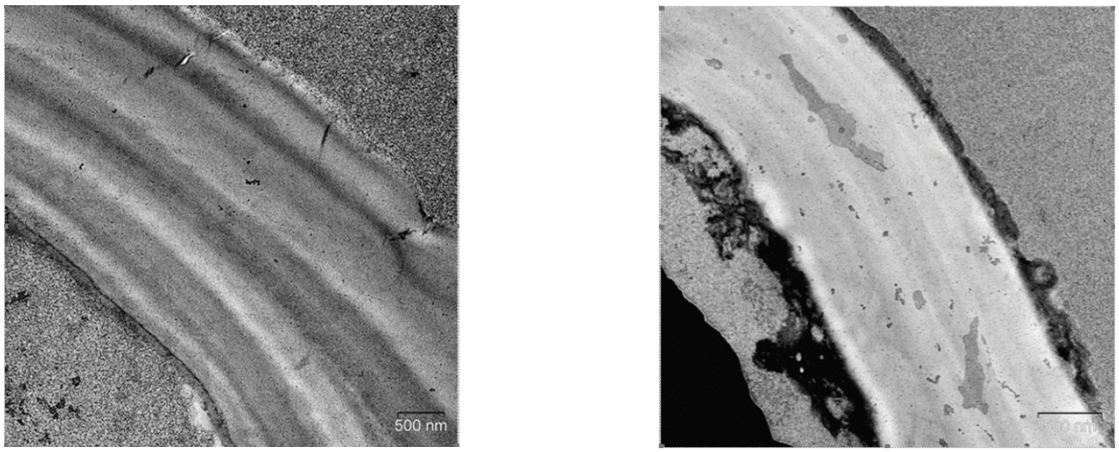
На электронно-микроскопическом снимке (рис. 1а) представлена ультраструктура клеточных стенок исходного растительного сырья. Отчетливо видно, что клеточные стенки состоят из упорядоченных слоев: электронно-плотные слои обогащены лигнином, электроно-прозрачные – целлюлозой.

Механическая обработка при высокой температуре приводит к значительным изменениям ультраструктуры частиц (рис. 1б). Наблюдаются поры, а также электронно-плотное вещество на поверхности структуры, являющееся лигнином и продуктами его разложения. Электронно-плотные слои лигнин-гемицеллюлозного матрикса становятся менее четкими, чем в структуре исходной биомассы тростника.

Таблица 1. Удельные площади поверхности, содержание лигнниа и сорбционная емкость исследуемых материалов

Материал	$S_{уд}$, $м^2/г$	Содержание лигнина, %	Емкость, мг (ГК)/г (сорбента)
Микрокристаллическая целлюлоза	6,5±0,3	<0,05	0,2
Частично делигниф. солома пшеницы	16,0±0,9	3,0±0,1	0,9
Сосна – топляк	8,6±0,5	11,9±0,7	1,4
Рисовая шелуха	13,1±0,7	21,0±2,0	1,3
Гидролизный лигнин	9,9±0,5	80,0±0,9	3,3

Высокое содержание лигнина на поверхности в сочетании с большим количеством пор должны обеспечивать растительному сырью повышенную сорбционную способность по отношению к гуминовым кислотам. В случае соломы пшеницы было установлено повышение сорбционной емкости сырья на 52%, однако в случае тростника наблюдался противоположный эффект: в экспериментах по сорбции гуминовых кислот из раствора лигнин сам смывался с поверхности частиц и переходил в раствор, что привело к кажущемуся повышению концентрации гуминовых кислот в растворе (табл. 2).



а б

Рис. 1. Ультраструктура клеточных стенок: а – исходной биомассы тростника; б – после механической обработки при 180 °С

Таблица 2. Сорбционная емкость соломы пшеницы и тростника до и после механохимической обработки

Материал	Сорбция, мг (ГК)/г (сорбента)	Десорбция, мг (ГК)/г (сорбента)	Емкость, мг (ГК)/г (сорбента)
Солома пшеницы исходная	2,0	0,9	1,1
Солома пшеницы после модификации	2,4	0,8	1,6
Тростник исходный	5,25	0,72	4,53
Тростник после модификации	0,08	0,38	-0,31

Таким образом, был найден способ механохимической обработки растительного сырья, приводящий к увеличению содержания лигнина на поверхности частиц. Лигнин обладает высокой степенью сродства к гуминовым кислотам и хорошо с ними связывается. При этом связанный с гуминовыми кислотами лигнин может оставаться на частицах и тем самым увеличивать сорбционую способность растительного сырья по отношению к гуминовым кислотам (как в случае соломы пшеницы), а может смываться в раствор, что приводит к ее уменьшению (как в случае тростника).

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

Список литературы

1. Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovskii O.I. Sorption capacity of lignocellulosic materials toward humic acids // Russian chemical Bulletin. 2015. Vol. 64, N5. Pp. 1183–1188.
2. Попов А.И. Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование. СПбГУ, 2004. 248 с.
3. Подгорбунских Е.М., Рябчикова Е.И., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Изменения структуры полимеров клеточной стенки при термомеханическом воздействии на высоколигнифицированное растительное сырье // Доклады Академии наук. 2017. Т. 473, №2. С. 181–184.

ПРЯМОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭКСТРАКЦИИ И КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ 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, 630128 (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:

1. Рациональный подбор растворителей;
2. Оптимизация температурных параметров;
3. Ускорение пропитки сырья экстрагентом [3];
4. Оптимальное измельчение сырья и преобразование его пористой структуры.

Если по первым трем пунктам в настоящее время существуют достаточно серьезные, как экспериментальные, так и обобщающие работы, то работ по исследованию оптимального измельчения сырья и преобразованию его пористой структуры очень мало. Известны сообщения по оптимизации размера частиц конкретного сырья при экстракции конкретным растворителем. При этом обобщающей теории не существует.

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 слабоконтролируемых параметров, затрудняющих исследование кинетики экстракции из растительного сырья:

1) полидисперсность растительного сырья, значительно усложняющая модель и повышающая вариативность формы частиц (Bi-фактор);

2) кинетическая неравномерность пор (различия в коэффициенте диффузии в порах с различным диаметром);

3) возможность взаимодействия извлекаемых веществ друг с другом;

4) неопределенность соотношения внешней и внутренней диффузии и гидродинамической обстановки на краю капилляра (критерий Рейнольдса);

5) удержание воздуха в порах, влияющее на кинетику экстракции.

Только при соблюдении постоянства перечисленных факторов извлечение будет происходить в регулярном режиме, в котором кривые кинетики экстракции спрямляются в полулогарифмических координатах, возможно корректное сравнение вычисляемых коэффициентов диффузии и контроль критерия Bi (форм-фактора частиц).

В данной работе будет представлена методическая часть, позволяющая проводить эксперименты по исследованию кинетики экстракции в строго контролируемых условиях, а также результаты экспериментов, проведенных на модельных системах.

В качестве модельного сырья 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 сохраненной структурой исходного растительного сырья. Структура сырья контролировалось микроскопическими (оптическая и просвечивающая электронная микроскопия) 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. Получен-

ная константа $2\pm1 \cdot 10^{-3}$ $см^2/с$ 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. Исходя из прямых микроскопических исследований, 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.

Разработанная методика исследования кинетики экстракции в дальнейшем будет развиваться по двум направлениям. Первое – разработка на основе полученных данных моделей экстракции из реального растительного сырья, обладающего как полидисперсностью, так и усложненным строением. Второе – исследование процессов диффузии через клеточную стенку для определения степени ее разупорядочения и предсказания реакционной способности лигноцеллюлозы.

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 прикладной химии. 1994. Т. 67, №3. С. 419–422.
4. Lomovsky O., Bychkov A., Lomovsky I. Mechanical Pretreatment // Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery, Elsevier, 2016. Pp. 23–55.
5. Бабенко Ю.И., Иванов Е.В. Экстрагирование. Теория и практические приложения. СПб., 2009. 336 с.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ *POPULUS TREMULA* ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ

Н.А. Мамлеева[1], С.А. Аутлов [2], Ю.Д. Ивакин[1], Н.Г. Базарнова[2], В.В. Лунин[1]

[1]Московский государственный университет имени Ломоносова, химический факультет, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119992 (Россия)

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

Разработка новых методов получения целлюлозы и продуктов на ее основе относится к современному направлению науки и технологии. Озон не образует токсичных продуктов превращения; реакции озона идут при комнатной температуре и атмосферном давлении, что обусловливает его перспективы с экологической точки зрения. Интерес к озону возрастает и в связи с наметившейся тенденцией к снижению его стоимости.

Озонирование является одним из способов делигнификации лигноцеллюлозных материалов и используется для предварительной обработки растительной биомассы в процессе получения целлюлозы. Изучение озонирования растительных субстратов показало, что эффективность поглощения озона и степени делигнификации растительной биомассы зависит от содержания воды в образце [1–3].

В данной работе представлены результаты исследования превращений древесины с различным содержанием воды под действием озона. Цель работы – изучить превращения древесины под действием озона, установить взаимосвязь между условиями обработки древесины озоном и свойствами целлюлозы, полученной из озонированной древесины.

Исследовали опил древесины осины (*Populus tremula*) с размером частиц от 0,315 до 0,63 мм с содержанием воды (moisture content – MC) 8–160% относительно массы абсолютно-сухой древесины (а.с.д.).

Обработку образцов озоном проводили в проточной системе в реакторе с неподвижным слоем. Из кинетических кривых зависимости концентрации озона на выходе из реактора определяли значения удельного расхода озона (Q_r) [2]. Содержание лигнина (ЛГ), выходы озонированной древесины (ОД), целлюлозосодержащего продукта (ЦП), растворимых в воде соединений, холоцеллюлозы (ХЦ) и целлюлозы в исходном образце и образцах ОД определены относительно а.с.д. [3] (табл.).

Превращения древесины под воздействием озона исследовали с помощью различных методов (УФ-, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, турбидиметрического титрования, вискозиметрии, ВЭЖХ, электронной микроскопии, методов химического анализа). На рисунке 1 представлены основные этапы работы и экспериментальные методы исследования.

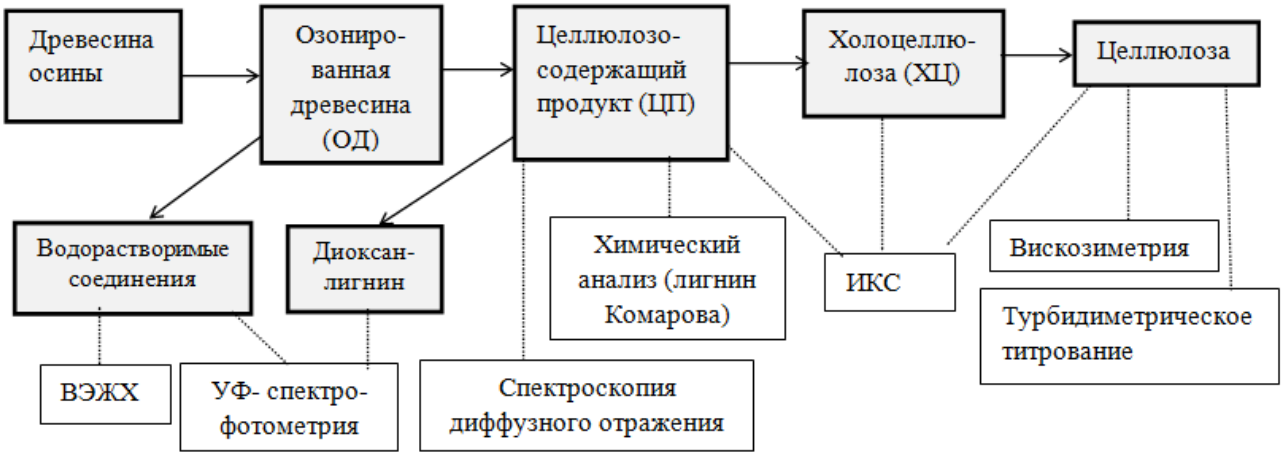


Рис. 1. Схема исследования

Выход озонированной древесины Y1, целлюлоза-содержащего продукта (ЦП) Y2, растворимых в воде соединений (Y3), ХЦ (Y4) целлюлозы (Y5), pH контактного раствора, содержание целлюлозы и ЛГ в ЦП для различных значений удельного расхода и степени превращения озона при озонировании древесины с различным содержанием воды)

№	МС, %	Q_r, ммоль/$г_{а.с.д.}$	□, %	Y1, %	Y2, %	Y3, %	pH	Y4, %	Y5, %	Целл, %	ЛГ, %
1	8	0	-	100	98±1	2±1	5,6	69±1	42±1	44±1	25,3
2	8	1,0±0,1	3	99±1	97±1	2±1	4,6	69±1	43±1	44±1	21,5
3	28	1,9±0,2	11	98±1	80±1	15±1	3,9	64±1	43±1	52±1	6,2
4	55	3,8±0,4	20	102±1	63±1	39±1	2,0	54±1	41±1	65±1	3,8
5	160	7,6±0,8	12	106±1	66±1	40±1	1,9	58±1	46±1	70±1	1,7

Из таблицы следует, что при высоких значениях удельного расхода озона выход ОД превышает 100%. Увеличение массы образцов древесины после озонирования объясняется окислением функциональных групп древесины озоном, часть низкомолекулярных продуктов окисления адсорбируется на поверхности ОД. Содержание растворимых в воде соединений достигает 39–40%, заметно снижаясь при низких значениях Q_r. В составе растворимых в воде продуктов обнаружены муравьиная, щавелевая, уксусная глиоксалевая кислоты [3]. Образование кислот подтверждается и значениями pH контактных растворов (табл. 1).

Содержание остаточного ЛГ в ЦП уменьшается по мере увеличения расхода озона (табл. 1), и при высоких расходах озона достигается степень делигификации 93%.

Методом УФ-спектроскопии диффузного отражения показано, что под действием озона в первую очередь в древесине разрушаются сопряженные ароматические и хиноидные структуры; по мере увеличения Qr наблюдается деструкция S и G структур.

Исследования диоксанлигнина методом УФ-спектроскопии во вторых производных показали, что помимо деструкции ароматических систем ЛГ, при озонировании древесины происходит образование карбонил- и карбоксилсодержащих производных гваякола и вератрола [2].

Из таблицы следует, что с содержанием целлюлозы в ЦП с увеличением Q_r возрастает от 44 до 70%. Этот результат показывает, что озонирование древесины сопровождается деструкцией гемицеллюлоз (ГЦ), что подтверждается данными ИК-спектров поглощения ХЦ из озонированной древесины [3].

Среднее значение степени полимеризации (СП) целлюлозы из исходной древесины составляет 700. По мере увеличения удельного расхода озона СП уменьшается до СП 220 (Q_r =7,6 ммоль/$г_{а.с.д.}$) (рис. 2). На рисунке 2 также приведены данные по содержанию остаточного ЛГ при различных значениях удельного расхода O_3. Видно, что деструкция ЛГ происходит при более низких значениях Q_r, а на начальном этапе озонирования является преобладающим процессом.

Результаты работы свидетельствуют о том, что под воздействием озона деструкция основных структурных компонентов древесины осины осуществляется в последовательности лигнин – гемицеллюлозы – целлюлоза, что согласуется с современными представлениями о строении лигноуглеводной матрицы древесины [4].

Окисление ЛГ приводит неизбежно к разрушению ГЦ, ковалентно связанных с ароматическими структурами. Деструкция ГЦ становится вторым этапом разрушения древесной матрицы. Этот процесс включает и разрушение водородных связей между полисахаридами, а также превращения целлюлозного волокна, которое начинается с аморфизации и уменьшения СП целлюлозы.

Данные турбидиметрического титрования, определения СП, а также анализ ИК-спектров поглощения целлюлозы из озонированной древесины показывают, что в зависимости от условий озонирования физико-химические свойства целлюлозы различаются [3]. При оптимальных условиях озонирования (МС = 55%), которым в данной системе соответствует степень превращения озона 20%, процесс сопровождается снижением выхода ЦП, а также выхода целлюлозы. В этих условиях из ОД получен целлюлозосодержащий материал с содержанием лигнина 3,8% и содержанием целлюлозы 65%. Целлюлоза из ОД наиболее полидисперсна, по данным ИКС, характеризуется наиболее аморфной структурой, СП составляет 280. Степень кристалличности целлюлозы из ОД, полученной озонированием при МС 160%, возрастает; молекулярно-массовое распределение целлюлозы более однородно.

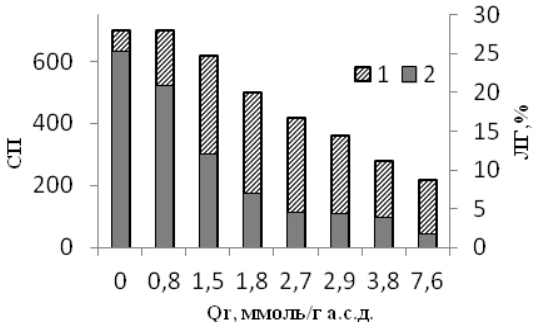


Рис. 2. Средняя степень полимеризации целлюлозы (1) и содержание лигнина (2) в зависимости от удельного расхода озона

Исследование процесса поглощения озона древесиной с различным содержанием воды показало, что, помимо структурообразующей роли, определяющей размер доступной реагенту поверхности, вода является средой, обеспечивающей транспорт реагента и продуктов реакции, и ее присутствие имеет принципиальное значение [2, 3]. Озон растворяется в воде; взаимодействие O_3 с молекулами воды приводит к генерации $OH^{\bullet}$- радикалов и супероксид-радикалов $O_2^{\bullet-}$ [5]. В реакциях с функциональными группами древесины участвует как молекулярный озон, так и радикалы, образующиеся при взаимодействии озона с водой [5], присутствующей в клеточной структуре субстрата.

Результаты работы показали, что озонирование древесины вызывает окислительную деструкцию лигнина и полисахаридов. Выход, средняя степень полимеризации и надмолекулярная структура целлюлозы зависят от содержания воды в древесине, подвергнутой обработке озоном. Варьирование содержания воды позволяет регулировать свойства целлюлозы из озонированной древесины.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №16-08-00876.

Список литературы

1. Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodriges S. Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited // Bioresource Technology. 2016. Vol. 199, January. Pp. 2–12.
2. Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V. Delignification of softwood by ozonation // Pure Appl. Chem. 2009. Vol. 81, N11. Pp. 2081–2091.
3. Мамлеева Н.А., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г, Лунин В.В. Превращение полисахаридов и лигнина в древесине при озонировании // Химия растительного сырья. 2015. №4. С. 5–13.
4. Bogolitsyn K., Chukhchin D., Zubov I., Gusakova M. Ultramicroscopic composition and supramolecular structure of wood matrix // Russ. J. Boorg. Chem. 2013. Vol. 39, no. 7. Pp. 671–676.
5. Staehelin J., Hoigné. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide // Environ. Science Technol. 1982. Vol. 16, N12. Pp. 666–681.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНИНА В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ, ОБРАБОТАННОЙ ОЗОНОМ И ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ, НА СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ДИОКСИДОМ ХЛОРА

К.С. Мухрыгин[1], В.А. Демин[1,2]

[1]Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 (Россия)
[2]Сыктывкарский лесной институт (филиал) «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова», ул. Ленина, 39, Сыктывкар, 167000 (Россия),
e-mail: bumblepc@mail.ru

Применение озона в процессах делигнификации целлюлозы по ECF- и TCF-технологиям на предприятиях, перерабатывающих растительное сырье, дает возможность снизить экологическую нагрузку на природные объекты. Как правило, схемы ECF-отбелки с использованием озона, пероксиреагентов и диоксида хлора включают большее число ступеней обработок, чем схемы на основе кислородсодержащих соединений хлора. Это происходит из-за низкой реакционной способности остаточного лигнина по отношению к озону и пероксиреагентам, осо-

бенно при «неудачных» по характеру реакционной частицы (нуклеофил – электрофил) и pH среды (условий кислотного или основного катализа) последовательностях ступеней, влияющих на глубину делигнификации пероксисоединениями [1, 2]. Между тем влияние процесса предварительного озонирования сульфатной целлюлозы на скорость реакций диоксида хлора (и интермедиатов разложения ClO_2) с остаточным лигнином изучено слабо. Поэтому исследование реакционной способности остаточного лигнина сульфатной целлюлозы, подвергнутой озонированию, в реакции с диоксидом хлора представляет не только теоретический, но и практический интерес.

В данной работе получены образцы озонированной в газовой фазе целлюлозы, различающиеся по содержанию остаточного лигнина, и проведено изучение скорости поглощения диоксида хлора небеленой сульфатной целлюлозой, частично делигнифицированной озоном (схема Z–E или «озон – щелочь») потенциометрическим методом [3].

В качестве исходного сырья для озонирования использовали небеленую лиственную сульфатную целлюлоза 16 ед. Каппа, отобранную на АО «Монди СЛПК». Целлюлозу промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Образец 1 (табл.) представляет собой исходную целлюлозу, декатионированную обработкой 0,1 н HCl в течение 60 мин при 20 °C. Образцы 2–4 (табл.) получены озонированием декатионированной сульфатной целлюлозы в газовой фазе при ее массовой концентрации 33% (30 мин, 20 °C).

Методика эксперимента. Перед озонированием исходную целлюлозу пропитывали 0,1 н HCl (с добавлением и без солей металлов переменной валентности $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ – образец 3; $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ – образец 4), обезвоживали на пористом фильтре водоструйным насосом до содержания целлюлозы 33%, измельчали на «лепестки» длиной до 5 мм, помещали в реактор с газоотводными трубками и подавали озоно-воздушную смесь (ОВС). Скорость подачи ОВС – 2,0 дм^3/мин. Средняя концентрация озона – 2,67 мг/дм^3. После этого целлюлозу обрабатывали гидроксидом натрия (расход 2% от массы абсолютно сухой целлюлозы) в течение 30 мин при 70 °C (массовая концентрация целлюлозы – 10%) и декатионировали 0,1 н HCl в течение 60 мин при 20 °C. После каждой обработки целлюлозу промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной воды, а после декатионирования – промывали и сушили на воздухе.

Для декатионирования образцов целлюлозы использована соляная кислота (как наиболее эффективная для этой цели). Известно, что термодинамически возможного в результате реакции озона с ионом Cl^- образования молекулярного хлора (далее в результате гидролиза – хлорноватистой кислоты) в растворах, содержащих хлорид-ионы, не наблюдается даже при озонировании физиологических растворов, что может быть следствием сложного пути разложения озона [4].

Относительное содержание остаточного лигнина (D/D_0) исходной и озонированной целлюлозы определяли фотометрическим методом с 14%-ной азотной кислотой [5].

После обработки небеленой целлюлозы озоном в газовой фазе и последующего щелочения содержание остаточного лигнина снизилось от 2,4 до 1,5%, а после аналогичных обработок с добавлением катализаторов на стадии озонирования – до 1,1% (Cr^{3+}) и 0,9% (Mn^{2+}).

Содержание лигнина рассчитывали по формуле $L = \frac{D}{D_0} \cdot n \cdot 0{,}15$, где L – содержание остаточного лигнина, %; D_0 – оптическая плотность азотнокислых экстрактов исходной целлюлозы; D – оптическая плотность азотнокислых экстрактов целлюлозы, обработанной озоном и гидроксидом натрия; n – число Каппа; 0,15 – коэффициент для пересчета числа Каппа в содержание лигнина. D_0 = 0,720 при 16 ед. Каппа принимали за 1,000.

Таким образом, на первом этапе эксперимента был получен ряд однородных по характеру предшествующих обработок [1, 2] декатионированных образцов лиственной сульфатной целлюлозы, отличающихся только содержанием лигнина.

На втором этапе исследований проводили обработку образцов 1–4 диоксидом хлора при pH = 4,3±0,1 с потенциометрическим контролем аналогично методике, описанной в работе [3]. Условия потенциометрии: навеска целлюлозы – 0,1001–0,1005 г; концентрация исходного промышленного (АО «Монди Сыктывкарский ЛПК») раствора диоксида хлора – 7,50 г/л; объем разбавленного в 10 раз исходного раствора ClO_2 на опыт – 0,100 мл; общий объем пробы – 100 мл; температура – 25 °C. Экспериментальные значения (точки) линейных участков зависимости окислительно-восстановительного потенциала ClO_2/ ClO_2^- от времени представлены на рисунке 1.

Результаты фотометрического и потенциометрического исследования целлюлозы

№ образца	D	D/D_0	L, %	$k_{эф(I)}$, с$^{-1}$
1	0,720	1,000	2,4	0,437±0,001
2	0,462	0,642	1,5	0,267±0,001
3	0,331	0,460	1,1	0,160±0,001
4	0,271	0,376	0,9	0,115±0,001

Значения эффективных констант скорости первого порядка $k_{эф(I)}$ рассчитывали по тангенсу угла наклона линейных участков (рис. 1). Наибольшее значение $k_{эф(I)}$ характерно для реакции ClO_2 с остаточным лигнином небеленой целлюлозы – 0,437±0,001 $с^{-1}$. По мере снижения содержания лигнина в образцах целлюлозы значения эффективных констант скорости первого порядка $k_{эф(I)}$ равномерно уменьшаются до ≅ 0,115±0,001 $с^{-1}$ (см. табл.).

По данным фотометрического и потенциометрического исследований была получена линейная зависимость скорости поглощения диоксида хлора от содержания остаточного лигнина в целлюлозе: $y = 0{,}2145x - 0{,}0717$, величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0{,}994$ (рис. 2).

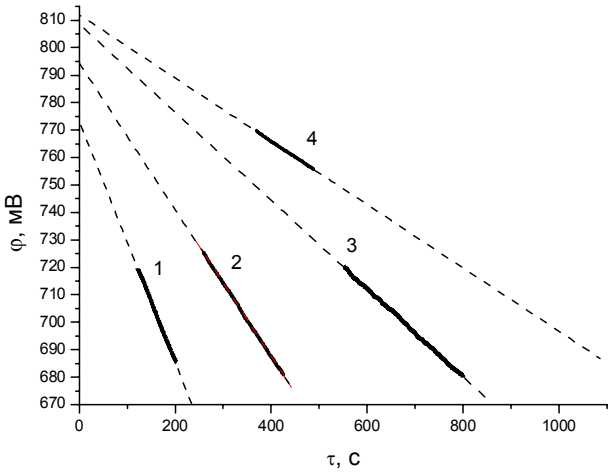


Рис. 1. Зависимость «φ – τ«. Обозначения соответствуют нумерации образцов в таблице и описанию в тексте

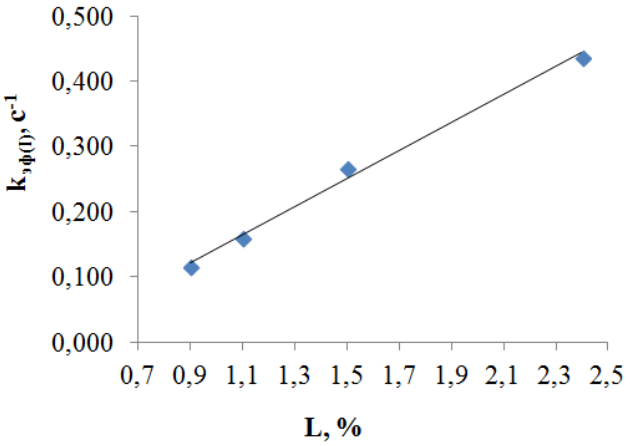


Рис. 2. Зависимость $k_{эф(I)}$ диоксида хлора от содержания лигнина в целлюлозе

Выводы

1. По мере уменьшения содержания остаточного лигнина в озонированной по схеме Z-E целлюлозе скорость его реакции с диоксидом хлора равномерно снижается. Значения эффективных констант скоростей реакций первого порядка изменяются от 0,437±0,001 до 0,115±0,001 $с^{-1}$.

2. Получена эмпирическая линейная зависимость скорости поглощения диоксида хлора озонированной лиственной сульфатной целлюлозой от содержания в ней остаточного лигнина: $y = 0{,}2145x - 0{,}0717$.

Список литературы

1. Демин В.А. Теоретические основы отбелки целлюлозы. СПб., 2013. 100 с.
2. Demin V.A., Shereshovets V.V., Monakov J.B. Reactivity of lignin and problems of its oxidative destruction with peroxy reagents // Russ. Chem. Rev. 1999. Vol. 68. Pp. 937–956.
3. Мухрыгин К.С., Демин В.А. Потенциометрия реакции диоксида хлора с остаточным лигнином лигноцеллюлозного порошкового материала // Химия растительного сырья. 2016. №3. С. 11–17.
4. Конторщикова К.Н., Обухова Л.М., Сибиркин А.А. Молекулярные продукты разложения в водных растворах // Биорадикалы и Антиоксиданты. 2015. Т. 2, №1. С. 45-53.
5. Власова Т.Е., Нехайчук А.Д. Определение содержания лигнина в целлюлозе фотометрическими методами // Целлюлоза, бумага, картон. 1974. Вып. 9. С. 9.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КОМПЛЕКСА ZN(II) С 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

В.Н. Демидов[1], А.М. Михаилиди[2], Н.Е. Котельникова[3]

[1]ООО «Про-Брайт», ул. Софийская, 93, Санкт-Петербург (Россия), e-mail: vndemidov@mail.ru

[2]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Б. Морская 18, Санкт-Петербург (Россия), e-mail: amikhailidi@yahoo.com

[3]Институт высокомолекулярных соединений РАН, пр. Большой В.О. 31, Санкт-Петербург (Россия), e-mail: nkotel@mail.ru

Новый биологически активный, объемный $C(sp^2)$-конъюгированный *электрон-избыточный* биядерный 1,10-фенантроцианин Zn(II): (phen)Zn^{2+}(μ-phencyanine')Zn^{2+}(phen) $(CH_3CO_2^-)_4 \cdot CH_3CO_2H$ (μ-phencyanine' – мостиковый 1,10-фенантроцианиновый лиганд, производное дигидро-би-1,10-фенантролина, phen = 1,10-

фенантролин) (далее – функционально-активный комплекс 1,10-фенантроцианина Zn(II) или комплекс 1,10-фенантроцианина Zn(II)), сложный по структуре, получен методом недегидрогенативного $C(sp^2)H$-сочетания 1,10-фенантролина в ионном расплаве соответствующего 1,10-фенантролинового предшественника [1].

1,10-Фенантроцианины Zn(II) обладают выраженным антибактериальным (*Mycobacterium tuberculosis*), противовирусным (*Herpes virus*), фунгицидным (*Candida albicans*) и противоопухолевым действием *in vitro*. Ранее было показано, что эти соединения образуют с ДНК *ионные ассоциаты* [2] и, по-видимому, способны к внешнему связыванию (по типу *внешнего* «наслаивания») с ДНК с образованием π-стекинговых структур, как это установлено для *электрон-избыточных* биядерных 2,9-диметил-1,10-фенантроцианинов Pd(II) [3].

Структурно-химическая модификация растительных полимеров и получение биокомпозитов на их основе является постоянно развивающимся направлением в области химии высокомолекулярных соединений. Биополимеры и производные на их основе, как правило, нетоксичны и биологически совместимы с организмом человека, что делает их наиболее перспективными. Учитывая современные тенденции в этой области, нами проведены исследования, связанные с поиском новых путей и систем для получения композитов природного полимера целлюлозы.

Новые материалы в морфологической форме гидрогелей были получены нами из растворов лиственной, хлопковой и льняной целлюлоз в растворителе ДМАА/LiCl. Гидрогели, полученные путем регенерации целлюлозных цепей из растворов, охарактеризованы по степени химической «чистоты», величине равновесного набухания и сорбционной способности. Морфологическую структуру и химический состав гидрогелей исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), функциональный состав – методами ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии ^{13}C ЯМР высокого разрешения в твердой фазе, надмолекулярную структуру – с помощью рентгенофазового анализа (РФА) [4].

Регенерированные образцы имели высокие величины равновесного набухания. Наибольшее набухание в воде наблюдали для гидрогелей лиственной целлюлозы (~2500 вес.%). Полученные величины свидетельствуют о высокой способности гидроксильных групп регенерированных образцов удерживать растворы (до 16 молей раствора на ОН-группу). Сорбционная способность по отношению к красителю метиленовому голубому также являлась высокой.

Представляло интерес впервые изучить возможность синтеза гибридных композитов на основе гидрогелей целлюлозы, полученных из растительного сырья и играющих роль скаффолдов, и нового функционально-активного комплекса 1,10-фенантроцианина Zn(II). Стратегическая цель исследования – в случае положительного результата изучить физико-химические свойства композитов, в том числе с применением ИК-Фурье и ^{13}C ЯМР спектроскопии, РФЭС и СЭМ, и на основе полученных результатов определить возможность использования гибридных композитов в биомедицинских целях.

Синтез гидридных композитов был выполнен диффузионно-сорбционным методом. Диффузию комплекса 1,10-фенантроцианина Zn(II) в гидрогели целлюлозы проводили из его водных растворов, при этом концентрация комплекса в реакционном растворе составляла 0,48 масс.%, целлюлозы – 0,24 %, т.е. весовое соотношение равнялось 2/1, при этом молярное соотношение комплекс/целлюлоза составляло 0,3/1. Синтез проводили при комнатной температуре, варьировали время синтеза от 5 мин до 2 сут. По истечении 2 сут. окрашенные в темный желто-коричневый цвет образцы вынимали из раствора и помещали для промывки в дистиллированную воду.

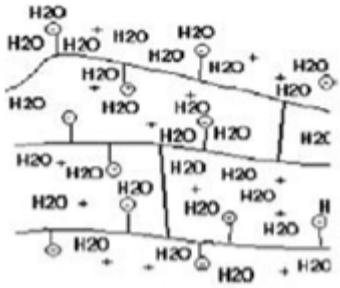
На рисунке 1 представлены фотографические изображения исходного гидрогеля лиственной целлюлозы и гибридного композита комплекс 1,10-фенантроцианина Zn(II) – целлюлоза в гидрогеле. Видно, что полученный в результате синтеза композит имеет равномерную окраску, присущую комплексу, и ту же морфологическую структуру, что и исходный гидрогель. Это свидетельствует о равномерном диффузионном интеркалировании комплекса в объем гидрогеля целлюлозы.

Химическая структура 1,10-фенантроцианинового комплекса Zn(II) и элементный состав композита (в высушенном состоянии) 1,10-фенантроцианиновый комплекс Zn(II) – целлюлоза в гидрогеле представлены в таблице.



Рис. 1. Дигитальные изображения гидрогеля лиственной целлюлозы (1), композита комплекс 1,10-фенантроцианина Zn(II) – целлюлоза в гидрогеле (2) и оптическое изображение этого композита при увеличении 500× (3)

Химическая структура 1,10-фенантроцианинового комплекса Zn(II) и элементный состав композита 1,10-фенантроцианиновый комплекс Zn(II) – целлюлоза и гидрогеля целлюлозы

Образец	Химическая структура образцов	Элементный состав*		
		C,%	N, %	S,%
Комплекс 1,10-фенантроцианина Zn(II)	(phen)Zn^{2+}(μ-phencyanine')Zn^{2+}(phen) $(CH_3CO_2^-)_4 \cdot CH_3CO_2H$ или $[Zn^{2+}{}_2(C_{24}H_{16}N_4)(C_{12}H_8N_2)_2(CH_3CO_2^-)_4 \cdot CH_3CO_2H]$	–	–	–
Композит комплекс 1,10-фенантроцианина Zn(II) – целлюлоза в высушенном гидрогеле	$[Zn^{2+}{}_2(C_{24}H_{16}N_4)(C_{12}H_8N_2)_2(CH_3CO_2^-)_4 \cdot CH_3CO_2H]$ – целлюлоза	38,74	0,44	0
Гидрогель лиственной целлюлозы. Схематическое изображение целлюлозных цепей с включенными в целлюлозные цепи молекулами воды		42,16	0	0

*Определен с помощью элементного анализа.

ИК-Фурье спектры гидрогеля лиственной целлюлозы и композита комплекс 1,10-фенантроцианина Zn(II) – целлюлоза представлены на рисунке 2. Анализ спектров показал, что функциональные составы гидрогеля целлюлозы и композита существенно различаются. Так, в спектральной части 600–2000 $см^{-1}$ происходят изменения как области колебаний целлюлозного кольца (900–1200 $см^{-1}$), так и области колебаний функциональных групп O-C-O, C=O и COO- (1200–1700 $см^{-1}$). Еще более значительные изменения происходят в области колебаний OH-групп (3000–3600 $см^{-1}$). Характерная для целлюлозы форма полосы поглощения полностью меняется с появлением выраженных максимумов в области поглощения 3188, 3308 и 3396 $см^{-1}$. Указанные изменения требуют дальнейшего изучения, тем не менее по результатам анализа спектров можно заключить, что синтезированный композит является результатом не только диффузионного интеркалирования 1,10-фенантроцианинового комплекса Zn(II) в объем гидрогеля целлюлозы, но и химического взаимодействия комплекса и целлюлозы.

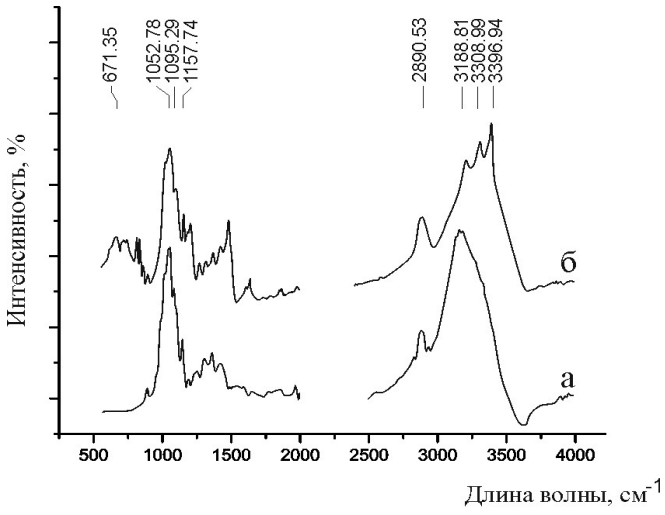


Рис. 2. ИК-спектр гидрогеля целлюлозы (а) и композита комплекс 1,10-фенантроцианина Zn(II) – целлюлоза

Список литературы

1. Демидов В.Н., Симанова С.А., Савинова А.И., Пахомова Т.Б. Реакции металлопро-мотируемого C–C-сочетания координированных 1,10-фенантролинов в синтезе электрон-избыточных 1,10-фенантроцианинов d-элементов // Российский химический журнал. 2009. Т. 53, №1. С. 128–134.
2. Пастон С.В., Бакулев В.М., Демидов В.Н. Николаев А.И., Касьяненко Н.А. Исследование взаимодействия ДНК с новым 1,10-фенантроцианиновым комплексом цинка специальными методами // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2015. №2 (60). С. 299–304.
3. Демидов В.Н., Касьяненко Н.А., Антонов В.С. и др. Взаимодействие с ДНК и фармакологическая активность 1,10-фенантролиновых и электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых комплексов d-элементов // Российский химический журнал. 2010. Т. 54. С. 120–135.
4. Котельникова Н.Е., Михаилиди А.М., Мартакова Ю.В. Получение целлюлозных гидрогелей при самоорганизации из растворов в ДМАА/LiCl и их свойства // Высокомол. соед. Серия А. 2017. Т. 59, №1. С. 76–87.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И МЕТАЛЛОВ

А.М. Михаилиди[1], В.Н. Демидов[2], Н.Е. Котельникова[3]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Б. Морская 18, Санкт-Петербург (Россия), e-mail: amikhailidi@yahoo.com

[2]ООО «Про-Брайт», ул. Софийская, 93, Санкт-Петербург (Россия), e-mail: vndemidov@mail.ru

[3]Институт высокомолекулярных соединений РАН, пр. Большой В.О. 31, Санкт-Петербург (Россия), e-mail: nkotel@mail.ru

Гибридные нанокомпозитные материалы, содержащие органические и неорганические компоненты, являются идеальными объектами для использования в качестве функциональных материалов. В последние десятилетия в качестве органической составляющей применяют полимеры, в том числе природные, такие как целлюлоза, крахмал, декстран, каррагинан, хитозан и др., а в качестве неорганических составляющих – металлы и их производные. Свойства нанокомпозитных материалов зависят не только от свойств индивидуальных компонентов, но и от морфологических характеристик на разделе органических и неорганических фаз, зависящих от комбинаций отдельных составляющих. Комбинация целлюлозы с различными неорганическими составляющими («филлеров») способствует приобретению целлюлозой новых функциональных свойств и расширяет области ее применения.

Данная статья посвящена использованию природного полимера целлюлозы в морфологической форме порошков в качестве матричных компонентов нанокомпозиционных материалов, содержащих металлическую функциональную составляющую. Введение частиц металлов в полимерные матрицы осуществлялось в основном в растворах или гелях синтетических полимеров. В отличие от синтетических полимеров целлюлоза является высокопористой системой сопряженных волокон, что позволяет применять ее в качестве матрицы, не требующей дополнительных обработок для увеличения пористости и/или дисперсности. Особенностью исследования явилось проведение интеркалирования в гетерогенных условиях. Среди широкого спектра неорганических наполнителей мы изучали интеркалирование благородных металлов (серебра, золота, платины, палладия) и других металлов (натрия, лития, кобальта, никеля). Главная цель работы – показать альтернативные методы синтеза нанокомпозитов целлюлозы и металлов, обладающих большой потенциональной функциональностью.

Для исследования механизмов металлизации целлюлозы и свойств получемых гибридных композитов необходимо применение рентгеновских методов: широкоуглового рентгеновского рассеяния (рентгеновского фазового анализа – РФА), малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР), спектроскопических методов: ИК-Фурье и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии и микроскопических методов: сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии.

В наших исследованиях в качестве матрицы для интеркалирования металлов использовали образцы микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), а также порошковых целлюлоз, полученные из природных образцов целлюлозы различного происхождения и гидратцеллюлозных пленок. В данной статье мы приводим краткий обзор исследований, проведенных только с использованием микрокристаллической целлюлозы в качестве матрицы для интеркалирования некоторых металлов, на примере платины, палладия и серебра. Источниками МКЦ были нативные древесные (из хвойной и лиственной древесины) и травянистые (из хлопка, льна, отходов риса, конопли) целлюлозы. Образцы микрокристаллических целлюлоз выделяли из нативного сырья с помощью мягкого кислотного гидролиза в водных растворах неорганических кислот.

Методология введения металлических наночастиц в целлюлозные матрицы очень разнообразна и широко описана в литературе. Мы разработали альтернативные доступные методы, основанные на *in situ* синтезе гибридных композитов целлюлоза-наночастицы металлов путем восстановления ионов металлов из солей в водных или водно-органических суспензиях целлюлозы. Принципиально метод включал диффузионно-адсорбционное взаимодействие металла в ионной форме с матрицей и его химическое восстановление в ней [1]. Интеркалирование металла в целлюлозную матрицу проводили в два этапа:

1 – диффузия и хемосорбция соли металла в матрицу целлюлозы из растворов, приводящую к якорному связыванию ионов металлов на поверхности и в объеме волокон;

2 – восстановление ионов металла до нульвалентного состояния непосредственно в целлюлозной матрице и их агрегация на поверхности и в некоторых случаях – в объеме.

Оба этапа проводили в различных экспериментальных условиях, варьируя при диффузии концентрацию растворов комплексов металлов, температуру, соотношение реагентов и применяя различные растворители, а при восстановлении – концентрацию растворов восстановителей и температуру. Целлюлоза может выступать в качестве восстановителя, однако использование специфических восстановителей: боргидрида натрия, гипо-

фосфита калия, сульфата гидразина, глицерина и других приводит к восстановлению металов до нульвалентного состояния с большей скоростью и в большем количестве.

Получение гибридных композитов наноагрегатов платины или палладия в целлюлозной матрице [2].

Этапы интеркалирования платины или палладия в МКЦ:

1 – хемосорбция комплексов металлов $K_2[PtCl_6]$ или $K_2[PdCl_4]$ из растворов;

2 – прямое восстановление ионов металлов комплекса с помощью восстановителей сульфата гидразина, глицерина или солей металлов.

На рисунке 1 представлены рентгеновская дифрактограмма полученного композита МКЦ-Pt с применением восстановительной системы KOH и K_2CO_3. Для композитов, полученных с применением других восстановителей, дифрактограммы аналогичны, что свидетельствует о том, что композиты являются двухкомпонентными кристаллическими системами, состоящими из целлюлозы структурной модификации I и агрегатов нульвалентной платины (показано методом РФЭС, рис. 1б).

Синтезированные гибридные композиты МКЦ-Pt и МКЦ-Pd содержат нульвалентные наночастицы металлов, которые имеют глобулярную форму на поверхности и в объеме композитов. Их размеры варьируют от 0,1 до 0,2 мкм на поверхности волокон целлюлозы и от 0,05 до 0,07 мкм в объеме. Наночастицы образуют агрегаты различных размеров, при этом распределение агрегатов на поверхности и в объеме не является равномерным (рис. 2).

Данное исследование явилось первым, посвященным интеркалированию нульвалентных наночастиц платины и палладия в целлюлозную матрицу.

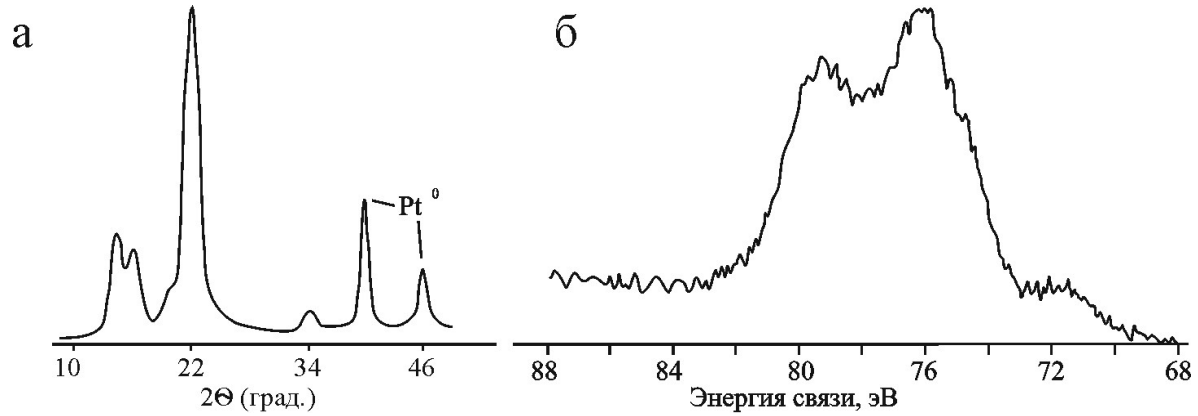


Рис. 1. РФА дифрактограмма гибридного композита МКЦ-Pt, содержание платины 2.5 масс. % (а), РФЭС спектр композита МКЦ-Pt (б)

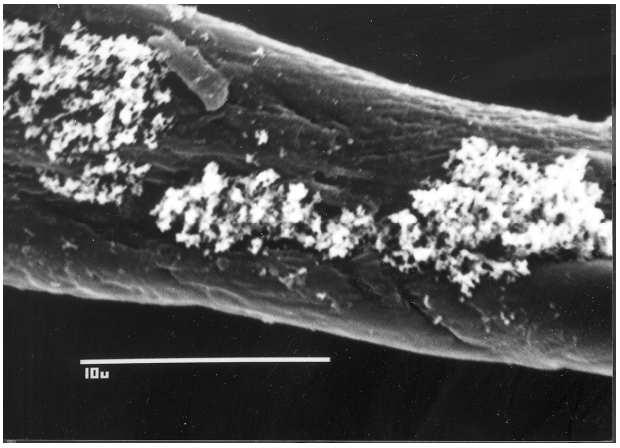


Рис. 2. СЭМ микрофотография гибридного композита МКЦ-Pd (3,5 масс. % палладия в объеме). Агломераты на поверхности волокон состоят из сферических наночастиц палладия, образующих огромные агрегаты

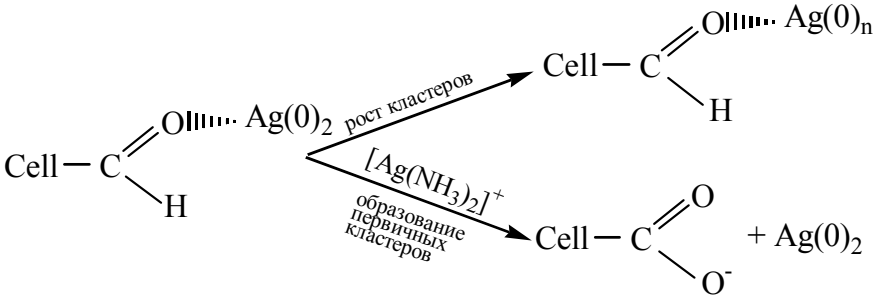
Интеркалирование нульвалентного серебра в целлюлозную матрицу [1].

В отличие от вышеприведенного исследования, интеркалирование наночастиц нульвалентного серебра в полимерные матрицы имеет давнюю историю, и по этой теме опубликованы тысячи работ. Существенно меньше исследований посвящено введению наночастиц серебра в целлюлозные матрицы. Метод интеркалирования серебра при синтезе *in situ* гибридных композитов целлюлоза-Ag из раствора $AgNO_3$ отличался от предыдущего применением большого количества восстановителей, кроме боргидрида натрия, гипофосфита калия, глицерина, 1,10-фенантролина. Взаимодействие водных растворов солей серебра с целлюлозной матрицей

(Cell) является многостадийным процессом (схема), включающим комплексообразование и химическое связывание ионов серебра, их восстановление до Ag(0) и рост наночастиц серебра, и приводит к образованию гибридных композитов Cell-Ag. Исследование показало, что восстановление ионов серебра до Ag (0)происходит как в среде аммиака, так и в кислой среде (в присутствии ортофосфорной кислоты), а в отсутствие восстановителей – благодаря редуцирующим свойствам самой целлюлозы.

На рисунке 3 представлена ПЭМ микрофотография поперечного среза волокна гибридного композита целлюлоза-Ag (6,1 масс. % – в объеме, 12,6 масс. % – на поверхности волокон).

На примере *in situ* синтеза гибридных композитов микрокристаллической целлюлозы и наночастиц платины, палладия или серебра показана доступная альтернативная возможность получения композитов биополимера и функциональных частиц, которые могут быть использованы в биомедицинских целях.



Механизм восстановления ионов серебра до Ag(0), роста наночастиц до кластеров и образования гибридных композитов целлюлоза-Ag

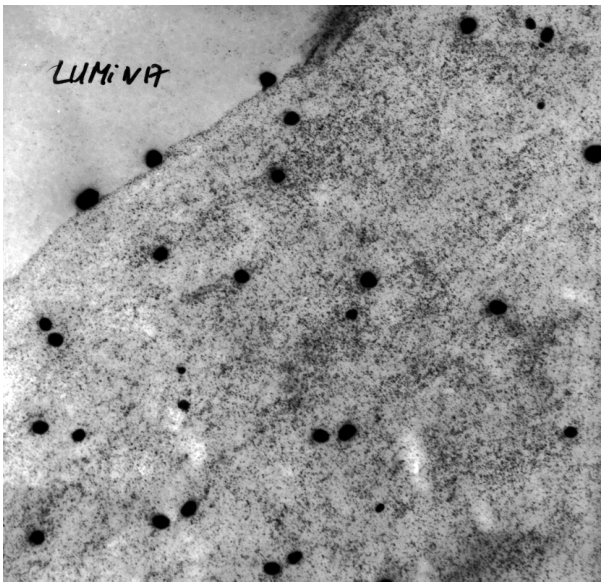


Рис. 3. ПЭМ микрофотография наночастиц серебра в объеме волокон МКЦ. Восстановление в аммиачной среде, восстановители целлюлоза и глицерин. Кластеры серебра образованы как небольшим количеством наночастиц (от 3 до 11), так и огромным (~ 1000)

Список литературы

1. Kotelnikova N.E., Paakkari T., Serimaa R. *et al.* Study of metal clusters intercalation into cellu-lose by WAXS, spectroscopic, and microscopic methods // Macromol. Symp. 1997. N1. Pp. 165–171.
2. Kotelnikova N.E., Paakkari T., Serimaa R. *et al.* Study of platinum and palladium aggregates intercalation into cellulose by WAXS, spectroscopic, and microscopic methods // Macromol. Symp. 1999. Vol. 138, iss. 1. Pp. 175–180.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

М.В. Канева[1,2], Л.А. Кувшинова[1], Е.В. Удоратина[1]

[1]Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982, Республика Коми (Россия), e-mail: skt94@bk.ru

[2]Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Октябрьский проспект, 55, Сыктывкар, 167001, Республика Коми (Россия)

В настоящее время большое количество работ посвящено созданию новых гибридных материалов на основе полисахаридов. Наиболее перспективным направлением является получение гибридов целлюлозы с неорганическими компонентами, например, оксидами металлов. Такие продукты, сочетающие в себе качества органического субстрата и неорганического модификатора, позволяют расширить области применения традиционных материалов. К одному из известных способов модифицирования относится способ воздействия кислот Льюиса на целлюлозу. Реакции целлюлозы с кислотой Льюиса, в частности тетрахлоридом титана, способствуют модифицированию поверхности полимера и снижению его молекулярной массы, получая при этом неорганоорганические гибриды – титансодержащие биополимерные порошковые материалы [1]. Применяя известный способ получения таких композитов к различным целлюлозосодержащим материалам, можно производить продукты с новыми потребительскими свойствами.

Наибольший интерес среди производных целлюлозы представляют смешанные эфиры, содержащие в макромолекуле различные функциональные группы, поскольку варьирование заместителей позволяет изменять их свойства в широких пределах. На основе модифицированных целлюлоз получают загустители, лаки, пленки, пластики, фармацевтические и медицинские компоненты. Их используют для создания «smart»-полимеров, чувствительных к незначительным изменениям свойств среды, создания гибридных полимерных композитов.

В данной работе исследовано модифицирующее действие тетрахлорида титана в органических средах (в среде этанола, гексана) на различные модификации целлюлозы, а именно волокнистые, в том числе простые эфиры (карбоксиметил-, гидроксиэтилцеллюлозу), а также порошковые (микрокристаллическую целлюлозу) и регенерированные из раствора диметилацетамид-хлорид лития формы целлюлозы. Свойства продуктов модифицирования были изучены методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии. Проведена оценка измерения массовой доли рентгеноаморфного титана в модифицированных материалах фотоколориметрическим методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН, проект №15-21-3-11 с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Список литературы

1. Патент 2478664 (РФ). Способ получения порошковой целлюлозы / С.В. Фролова, Л.А. Кувшинова, А.В. Кучин. 2013.

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЕКТИНОВОГО ПОЛИСАХАРИДА *HERACLEUM SOSNOWSKYI* MANDEN

Е.Г. Казакова, Е.Г. Шахматов, Е.В. Удоратина

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000, Республика Коми (Россия), e-mail: egkazakova@mail.ru

Биомакромолекулярные композиционные материалы являются востребованным продуктом и широко применяются в качестве мембран, ионообменных композиций, сорбентов для аналитических и препаративных целей, ранозаживляющих покрытий и т.п. Однако при их создании важны тщательные исследования базовых продуктов этих материалов, выступающих в качестве матрицы и наполнителей, варьированием характеристик которых можно регулировать структуру и свойства композитов. Наиболее перспективным и актуальным в данном направлении является использование в качестве полимерных матриц гомо- и гетерополисахаридов (целлю-

лозы, пектиновых веществ и гемицеллюлоз и др.), составляющих основную часть биомассы растений до ~40−50 и ~25−35% соответственно.

В последнее время в химии полисахаридов развивается направление, связанное с модификацией и функционализацией пектиновых веществ, что увеличивает их практическую ценность, поскольку дает возможность синтеза производных с комплексом разнообразных свойств. Благодаря наличию в макромолекулах пектиновых соединений реакционно-способных функциональных групп на их основе синтезируют разнообразные производные с использованием ряда химических реакций классической органической химии. Кроме того, химическая модификация полисахаридов способствует получению материалов на их основе, в том числе полимерных композитов, которые формируют в водных системах гидрогели. Гидрогели на основе полисахаридов широко применяются в качестве мембран, ионообменных композиций, сорбентов для аналитических и препаративных целей, ранозаживляющих покрытий и т.п. Известно, что для получения гидрогелевых композиций используются различные гидроксилсодержащие полимеры, ионногенные полимеры с кислотной группой, например полимеры акриловой и метакриловой кислот, полимеры, содержащие амидные группы, например полиакриламид. Эпоксидные соединения используются в качестве сшивающих агентов при синтезе гидрогелей [1].

В данной работе основная по выходу фракция пектинсодержащих полисахаридов, выделенная из борщевика Сосновского экстракцией оксалатом аммония, HS_O (суммарный выход ~17% от массы возд. сух. обезжиренного сырья) с хорошо изученной структурой [2], была химически модифицирована с целью получения функциональных производных. Для модификации пектина использовали акрилсодержащие (акриловая кислота, акриламид) и эпоксидсодержащие (эпихлоргидрин, фенилглицидиловый эфир, 1,4-бутандиол диглицидиловый эфир) соединения.

Привитой сополимер пектина с акриловой кислотой получали методом инициированной сополимеризации в водной среде в присутствии аммоний-церий (IV) сульфата при мольном соотношении реагентов 1 : 6 (45 °С, 3 ч), согласно описанной методике [2]. Реакцию с амидом акриловой кислоты в присутствии аммоний-церий (IV) сульфата в серной кислоте проводили в среде аргона при температуре 23 °С, 17 ч по методу [3]. Об образовании сшитого сополимера свидетельствует присутствие амидных групп на ИК-спектре производного.

Осуществлена реакция с эпихлоргидрином в водной среде и среде ДМФА в присутствии катализаторов – сульфата натрия и триэтиламина при мольном избытке реагента 2–3 М / М HS_O, 40 °С, 2−4 ч. Синтезированные в указанных условиях продукты не содержат окисных групп и реакция развивается, вероятнее всего, по пути замещения свободных ОН-групп пектинового полисахарида с образованием моно- и дизамещенных эфиров глицерина, которые связывают соседние углеводные кольца. О сшивке свидетельствует потеря растворимости в воде некоторых производных полисахарида, которые получены при мольном избытке эпихлоргидрина более 2 М.

Проведено взаимодействие макромолекулы полисахарида с 1,4-бутандиолом диглицидилового эфира (3 М / 1 М HS_O) в водной среде в присутствии щелочного (NaOH) и кислотного (фосфорно-вольфрамовая кислота) катализатора (40 °С, 4−8 ч). Известно, что в кислой среде диэпоксиды формируют эфирные связи между карбоксильными группами макромолекулы полисахарида, в то время как в щелочной среде эфирные связи формируются между ОН-группами. Реакция пектинового полисахарида с фенилглицидиловым эфиром (3 М / 1 М HS_O) проведена в среде ДМФА, в качестве катализатора использовали триэтиламин (99 °С, 6 ч) [4].

Структурные изменения пектиновых производных охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта УрО РАН №15-21-3-11.

Список литературы

1. Нурпеисова Ж.А. Привитые системы и гидрогели на основе гидроксилсодержащих полимеров : дис. … докт. хим. наук. Алматы, 2015. 114 с.
2. Makarova E.N., Shakhmatov E.G., Belyy V.A. Structural characteristics of oxalate-soluble polysaccharides of Sosnowsky's hogweed (Heracleum sosnowskyi Manden) // Carbohydrate Polymers. 2016. Vol. 153. Pp. 66–77.
3. Sutar P.B., Mishra R.K., Pal K., Banthia A.K. Development of pH sensitive polyacrylamide grafted pectin hydrogel for controlled drug delivery system // J Mater Sci : Mater Med. 2008. N19. Pp. 2247–2253.
4. Норавян А.О., Карамян Р.А., Ерицян М.Л. Водостойкая композиция на основе поливинилацетатной водной дисперсии // Химический журнал Армении. 2003. №3. С. 106–110.

СТРОЕНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЕЛИ ОБЫКНОВЕННОЙ

Е.Г. Шахматов, Е.Н. Макарова

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 (Россия), e-mail: shachmatow-eg@yandex.ru

Основным природоформирующим фактором в России, дающим различные виды полезной продукции, являются лесные ресурсы, большую часть из которых составляют хвойные растения. Анализ литературы в области структурной химии полисахаридов показал, что наименее изученными по структуре являются полисахариды древесных растений, в особенности хвойных (за исключением целлюлозы и связующих гликанов), несмотря на востребованность и экономическую значимость этого сырья.

Ель обыкновенная – крупное вечнозеленое хвойное дерево, один из видов рода Ель (*Picea*) семейства Сосновые (*Pinaceae*), является одной из главных лесообразующих пород таежной зоны европейской части России, Западной и Восточной Сибири. Возможность круглогодичного использования и достаточная обеспеченность сырьевой базой делают древесную зелень хвойных растений перспективным сырьевым ресурсом для получения биологически активных веществ лечебно-профилактического назначения. Целенаправленное изучение структурных особенностей компонентов древесной зелени *P. abies* и их химических характеристик могут помочь разработать научные основы ее переработки, что имеет решающее значение для определения перспектив ее применения.

В качестве исходного материала использовали образцы древесной зелени (охвоенные концы ветвей (лапка) диаметром в отрубе не более 8 мм) ели, собранные в окрестностях Сыктывкара (Республика Коми, Россия) помесячно. Образцы отбирали с >>20 растущих деревьев. Для исследования хвои срезали ветви из верхней, средней и нижней частей кроны деревьев в четырех геодезических направлениях. Свежесобранную древесную зелень ели, заготовленную в первой декаде каждого месяца (Сыктывкар, Республика Коми), измельчали и последовательно экстрагировали этилацетатом и хлороформом для удаления экстрактивных веществ. Выход воздушно-сухого обезжиренного остатка составил 32–47%. Методом последовательной экстракции растительного сырья получили полисахариды: PA_W (H_2O, 70 °C); PA_A (водный раствор HCl, pH 4,0, 70 °C); PA_O (0,7% раствор $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, 70 °C); PA_K (7,0% раствор KOH, 25 °C) и PA_N (14,0% раствор NaOH, 25 °C).

Показано, что водой, водным раствором HCl и водным раствором оксалата аммония экстрагируются главным образом пектиновые и галактансодержащие полисахариды, в т.ч. арабиногалактаны. Выходы полисахаридов PA_W и PA_O, варьируют от 0,9 до 3,1%. Пектиновый полисахарид PA_A, экстрагируемый водным раствором соляной кислоты, является минорным по выходу (выход 0,5–2%). Установлено, что водными растворами гидроксида калия PA_K и гидроксида натрия PA_N, экстрагируются, главным образом, связующие гликаны классов глюкуроноксиланов (PA_K) и глюкоманнанов (PA_N). Выходы полисахаридов PA_K и PA_N варьируют от 5 до 11% [1].

Цель настоящей работы – установление структуры – полисахаридов древесной зелени ели *Picea abies* (экстрагируемых водой).

Для исследования структуры использовали полисахарид PA_W, выделенный из древесной зелени ели (заготовленной в январе месяце) экстракцией водой. Главными компонентами его углеводной цепи являются остатки GliA (34%), Gal (11,5%) и Ara (11,7%).

С помощью методов ионообменной хроматографии, частичного кислотного и ферментативного гидролизов, распада по Смиту, спектроскопии ЯМР установлены главные элементы строения полисахарида PA_W.

Установлено, что линейная область полисахарида PA_W представлена главным образом участками частично метилэтерифицированного галактуронана, а разветвленная область состоит из участков рамногалактуронана I, кор которого представляет собой 1,2-α-L-рамно-1,4-α-D-галактуронан. Боковые углеводные цепи разветвленной области присоединены 1,4-гликозидной связью к остаткам α-L-Rha*p* кора и образованы главным образом остатками 1,5-связанной α-L-Ara*f*, 2,5-ди-*O*-, 3,5-ди-*O*-, 2,3,5-три-*O*-замещенной α-L-Ara*f*, свидетельствующими о наличии участков разветвленного 1,5-α-L-арабинана.

Кроме того, совместный анализ одномерных и двумерных спектров ЯМР позволил установить интенсивные сигналы, характерные для остатков терминальной, 1,3-, 1,6-, 1,3,6- β-D-Gal*p* и 1,4-связанной β-D-Glc*p*A, которые являются характерными компонентами AG-II. Остатки терминальных α-L-Ara*f*, α-L-Rha*p* и α-L-Fuc*p* находятся на невосстанавливающих концах боковых цепей AG-II.

Таким образом, полисахарид PA_W характеризуется значительным содержанием AG-II, часто являющегося углеводной частью макромолекулы арабиногалактановых белков, а также содержит пектиновые полисахариды.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН №15-21-3-11 и с использованием оборудования ЦКП «Химия».

Список литературы

1. Makarova E.N., Shakhmatov E.G., Belyy V.A. Seasonal dynamics of polysaccharides in Norway spruce (*Picea abies*) // Carbohydr. Polym. 2017. Vol. 157. Pp. 686–694.

ОТХОДЫ ЛИСТВЕННИЦ СИБИРСКОЙ (*LARIX SIBIRICA*) И ГМЕЛИНА (*LARIX GMELINII*) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДА АРАБИНОГАЛАКТАНА

В.Г. Шелепов[1], В.А. Мельников[1], Л.П. Сунцова[2], Н.Э. Поляков[3], Т.Г. Толстикова[4]

[1]Сибирский федеральный научный центр агробиотехнологий РАН, р.п. Краснообск, Новосибирский район, Новосибирская область, 630501 (Россия), e-mail: vshelepov@yandex.ru

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

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

[4]Новосибирский институт органической химии им Н.И. Ворожцова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

Благодаря значительному содержанию в растительном сырье и уникальным свойствам водорастворимый арабиногалактан (АГ) занимает особое место среди полисахаридов.

Арабиногалактан лиственницы сибирской отличается от других АГ тем, что обладает невысокой молекулярной массой (среднемассовая м.м. 9000–13000) и небольшой степенью полидисперсности (1,9–2,3) [1, 2].

Многолетние исследования полисахаридов высших растений показали, что они обладают биологической активностью, благодаря чему могут найти широкое применение [3, 4]. Большинство представителей галактансодержащих полисахаридов высших растений являются иммуномодуляторами, активирующими ретикулоэндотелиальную систему (РЭС), увеличивают фагоцитарный индекс. Биологическая активность во многом зависит от особенностей тонкой структуры макромолекул, т.е. от строения всех боковых цепей, их расположения вдоль главной цепи, конформации макромолекул, механизма образования агрегатов. Определенная роль в проявлении биологической активности принадлежит локализации полисахарида в растительной клетке [5].

В последние годы исследования биологической активности АГ значительно расширились. Этому способствуют такие его свойства, как высокая растворимость в воде, уникально низкая вязкость растворов, узкое молекулярно-массовое распределение, а также биоразлагаемость.

Известно, что АГ из сибирской лиственницы может служить целенаправленным носителем для доставки терапевтических агентов [6–8], а также ферментов, нуклеиновых кислот, витаминов или гормонов, к определенным клеткам, в частности, к гепатоцитам (паренхимным клеткам печени). При этом образуется комплекс между доставляемым агентом и арабиногалактаном, способным взаимодействовать с асиалогликопротеиновым рецептором клетки. Причина взаимодействия арабиногалактана с этими рецепторами может заключаться в высокой разветвленности структуры макромолекул АГ и в наличии в них многочисленных концевых галактозных и арабинозных групп [4].

Все известные способы получения арабиногалактана из древесины лиственницы ставят перед собой задачу извлечения из сырья дигидрокверцитина, а вторичным этапом идет выделение арабиногалактана и очистку его от фенольных примесей.

Наиболее применяемым способом для получения арабиногалактана является технология, согласно которой на первом этапе проводят экстракцию ДГК этилацетатом, промывка щепы от этилацетата, а затем арабиногалактан извлекают из измельченной технологической щепы лиственницы водной экстракцией при температуре 80-90 °С в режиме непрерывной циркуляции в течение 2 ч. Водный экстракт, не охлаждая, обрабатывают при перемешивании водным раствором флокулянта, фильтруют, концентрирование экстракта осуществляют методом ультрафильтрации с использованием ацетатцеллюлозных мембран, а выделение из концентрата порошкообразного целевого продукта – распылительной сушкой [9].

В связи с этим требуются высокие энергозатраты на получение экстракта арабиногалактана, связанные с нагревом воды до температуры 80–90 °С, происходит значительное загрязнение экстракта фенольными и смолистыми веществами, экстрагируемыми из древесины при нагревании, быстрое загрязнение и невысокая эффективность работы ацетатцеллюлозных мембран.

Наши исследования базировались на разработке экономичной технологии получения арабиногалактана с определенно заданной молекулярной массой, высокой степени комплексообразования и его безопасности.

Выполнение работы предполагало использование хроматографических методов исследования (ВЭЖХ, БХ, ТСХ), ЯМР. Для исследования комплексообразования был применен метод динамической ^{1}Н ЯМР-спектроскопии.

В Лаборатории фармакологических исследований ФГБУН НИОХ СО РАН, согласно Госфармакопее XII (ч. 1, с. 124), было проведено исследование по определению параметров острой токсичности предоставленного образца арабиногалактана.

Проведенные исследования показали, что при экстрагировании растительного сырья (технологической щепы лиственницы) рекомендуется предварительное замачивание, длительность которого зависит от скорости вытеснения воздуха из клетки. Однако многие капилляры заканчиваются в пачках и фибриллах, не выходя наружу.

Процесс смачивания веществ тесно связан с проникновением экстрагента в сырье и зависит от их сродства. Поступая в сырье по макро- и микротрещинам, межклеточным ходам, диффузией через поры клеточной оболочки, экстрагент проникает внутрь клетки и контактирует с высохшим клеточным соком. Используя ультразвук в период замачивания, создается звукокапиллярный эффект, который не только ускоряет вытеснение пузырьков воздуха из экстрагируемого сырья, но и создает условия для растворения его в жидкостях.

Результаты исследования по определению гидромодуля показали, что технологическая щепа достигает естественной влажности (свежее спиленное дерево – 80–82%) при гидромодуле 1 : 1 за 30–40 мин под действием ультразвука.

Предложен экономичный способ получения арабиногалактана, который отличается от известных тем, что экстракцию древесины лиственницы осуществляют водой при комнатной температуре (20–30 °С) в ультразвуковой установке (УЗ) с частотой волны – ν = 27 кГц и длиной волны – λ см – 7250 в течение 30–40 мин при температуре 20–30 °С, с гидромодулем 1 : 5 к массе сухого сырья.

Очищение экстракта от примесей осуществляли методом ультразвукового распыления, который циклично осаждают в последовательно соединенных колонках. Экстракт из каждой полученной фракции концентрировали в вакуумно-ротационном испарителе до концентрации сухого вещества в экстракте в пределах 20–40%.

Согласно полученным данным, ГА, осажденный в колонках 2 и 3, близок по молекулярной массе к фармакопейному 14,45 Да и содержанию дигидрокверцитина –0,3 мг/г, что позволяет отнести его к фармакопейному АГ. Измерения коэффициентов диффузии показало, что ДГК имеет коэфицент диффузии на порядок меньше, чем свободная молекула в растворе, но на порядок больше, чем АГ, т.е. он находится внутри полимера, но не связан с ним ковалентной связью.

Полученный очищенный АГ обладает высокими комплексообразующими свойствами, время релаксации протонов составляет в комплексе с ибупрофеном 100–170 миллисекунд (AG-s). Импортный АГ (AG-c) работает значительно хуже – 1400–1500 миллисекунд.

На основании полученного комплекса результатов исследований мы пришли к выводу, что для полной идентификации продукта показатель молекулярной массы и степени полидисперсности макромолекул АГ необходимо добавить в существующий стандарт качества.

На основании проведенных токсикологических исследований сделано заключение о том, что по параметрам острой токсичности АГ можно отнести к 4-му классу малоопасных соединений согласно ГОСТ 12.1.007-76.

Заключение. Таким образом, суть технологии переработки отходов древесных отходов лиственницы заключается в активации экстракции АГ из древесного сырья путем интенсивной ультразвуковой обработки и последующей селекции фракций методом ультразвукового распыления. К преимуществам предложенного способа по сравнению с использующимися промышленными процессами относится возможность его проведения в условиях комнатной температуры, благодаря чему продукт содержит меньше примесей и упрощается его очистка, а также снижаются энерготраты; за счет применения ультразвука процесс извлечения АГ многократно ускоряется.

Замкнутый цикл позволяет снизить расход растворителя, воды и объемы сточных вод.

Предложенная технология защищена патентом (заявка №2015129156, положительное решение от 10.01.2017), а предложенная технология получения АГ проходит производственную апробацию.

Список литературы

1. Медведева С.А., Александрова Г.П., Сайботалов М.Ю. Арабиногалактан лиственницы сибирской – природный иммуномодулятор // Актуальные проблемы создания новых лекарственных препаратов природного происхождения : материалы 5 Междунар. съезда. СПб., 2001. С. 104–105.
2. Медведева С.А., Александрова Г.П., Танцырев А.П. Гельпроникающая хроматография арабиногалактана // Известия вузов. Лесной журнал. 2002. №6. С. 108–114.
3. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Биоорганическая химия. 1998. Т. 24, №7. С. 483–501.
4. PCT Int. Appl. WO 2000024858 A1. Fabric color care method and active ingredient application to fabric to restore worn and faded colored fabric / T. Trinh, M.V. Barnabas, J.W. Smith, H.B. Tordil. 2000.
5. Арифходжаев А.О. Галактаны и галактансодержащие полисахариды высших // Химия природных соединений. 2000. Т. 36. №3. С. 185–197.
6. Ляхов Н.З., Душкин А.В., Толстикова Т.Г. Эффективные и безопасные лекарства от сибирских ученых // Известия РАН. 2013. №1. С. 233–239.
7. Dushkin A.V., Tolstikova T.G., Khvostov M.V., Tolstikov G.A. Complexes of polysaccharides and glycyrrhizic acid with drug molecules. mechanochemical synthesis and pharmacological activity // The Complex World of Polysacchraids. Ed. D.N. Karunaratn.2012, InTech. Pp. 573–602.
8. Grieshop C.M., Flickinger E.A., Fahey G.C. Oral administration of arabinogalactan affects immune status and fecal microbial populations in dogs // Journal of Nutrition. 2002. Vol. 132, no. 3. Pp. 478–482.
9. Pat. 6406686 US. Conditioning shampoo containing arabinogalactan / Chun Ho-Ming. 2002.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ВЕЩЕСТВА ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ: ОСОБЕННОСТИ СЕЗОННОГО ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ

Е.В. Алаудинова, П.В. Миронов, В.В. Тарнопольская, А.С. Саволайнен

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: alaudinovaev@yandex.ru

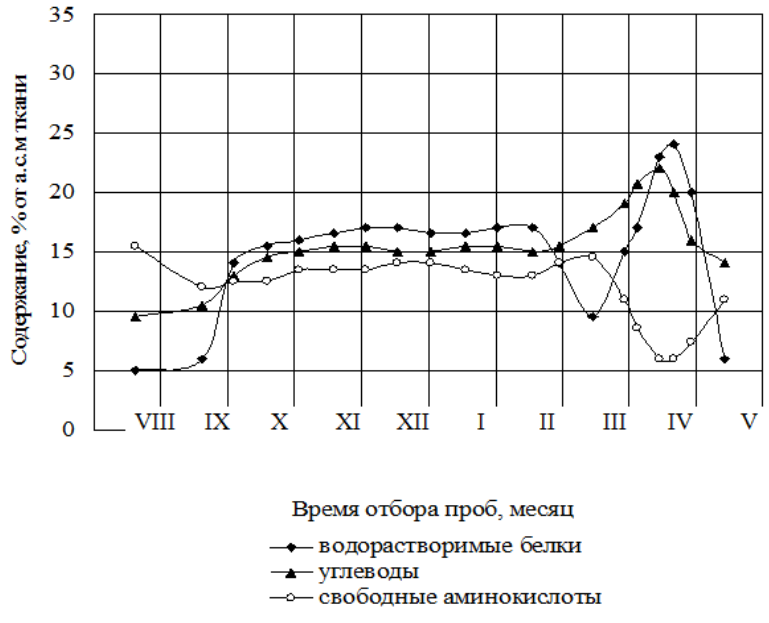
Ранее нами было показано, что в меристемах почек сосны обыкновенной и ели сибирской содержание водорастворимых веществ возрастает осенью и остается неизменно высоким зимой [1]. Эти результаты вполне согласуются с представлением о том, что метаболизм растительных клеток в условиях гипотермии обеспечивает направленный синтез веществ-криопротекторов. Более того, считается, что изменение содержания этих компонентов в клетках является одной из основных реакций на действие низких температур. Однако неодинаковая способность водорастворимых веществ цитоплазмы связывать воду в условиях равновесия со льдом [2], позволяет предполагать существование определенных особенностей химического состава водорастворимых веществ и содержания их основных групп у различных хвойных пород. На то же указывают и отличия низкотемпературного поведения воды в почках хвойных разного строения. В связи с этим становится очевидной необходимость продолжения исследования состава водорастворимых веществ меристем почек хвойных пород, в частности лиственницы сибирской, и его сезонных изменений.

Установлено, что в течение периода исследования (август–май) водорастворимые вещества на 80–90% состояли из водорастворимых белков цитоплазмы (ВРБЦ), водорастворимых углеводов (ВУ) и свободных аминокислот (СА) (рис.).

Кроме указанных соединений среди водорастворимых веществ в меньшем количестве обнаружены органические кислоты, фенольные соединения и др. Особенностью состава водорастворимых веществ лиственницы является высокое содержание в зимний период ВРБЦ – около 33% от суммы водорастворимых веществ. В августе содержание ВРБЦ в сформированных почках было низким – около 5%.

С наступлением осени количество ВРБЦ начинало интенсивно увеличиваться и достигало максимального уровня в октябре – около 17%. Полученные результаты не согласуются с представлениями о том, что процессы низкотемпературной адаптации живых растительных тканей сопровождаются деградацией белоксинтезирующего аппарата клеток [3]. Напротив, у лиственницы формирование устойчивости живых тканей сопровождалось интенсивным ростом содержания этого важнейшего класса биополимеров, а значит усилением синтетических процессов.

Некоторое снижение содержания ВРБЦ в тканях наблюдалось уже в конце февраля. Ко второй половине марта, с началом роста содержания воды в меристемах [5], содержание водорастворимых белков опускалось по сравнению со среднезимним уровнем примерно на 40%. Затем содержание ВРБЦ (как и общее содержание водорастворимых веществ) резко возрастало, достигая максимума ко второй декаде апреля. Весенний максимум, в отличие от зимнего, продолжался менее недели, однако в количественном отношении содержание ВРБЦ в этот период превышало среднезимнее на 5–8%. Затем содержание ВРБЦ быстро снижалось и уже к началу мая (перед распусканием хвои) в меристемах вегетативных почек водорастворимых белков оставалось не более 6–8%.



Сезонная динамика водорастворимых веществ цитоплазмы

Сезонная динамика содержания водорастворимых углеводов (ВУ) имела сходство с динамикой ВРБЦ (рис. 1). Минимальный уровень ВУ отмечался в конце августа (в формирующихся почках) и составлял около 8% от а.с.м. ткани. Осенью, в период активной подготовки дерева к зиме, их содержание, как и содержание ВРБЦ, увеличивалось практически в два раза. Однако максимальное содержание ВУ достигалось на месяц раньше (конец октября) и составляло 17–

18%. В течение четырех последующих месяцев оно оставалось постоянным. Начало марта отмечено ростом содержания ВУ, коррелирующим с ростом влажности [5]. Весенний максимум содержания наблюдался на 8–10 дней раньше, чем у ВРБЦ и почти на 30% превышал среднезимнее значение. Затем содержание ВУ начинало снижаться; в мае оно уже составляло около 14% от а.с.м. ткани, что почти вдвое ниже апрельского максимума.

Среди основных групп водорастворимых веществ у лиственницы в несколько меньшем количестве, в сравнении с белками и углеводами, содержались свободные аминокислоты (СА). Особенностью лиственницы было наличие августовского максимума количества СА, что, вероятно, связано с подготовкой к листопаду. Столь высокий уровень СА у лиственницы, по-видимому, объясняется тем, что пожелтение хвои сопровождалось распадом белков, и СА, выносящие азот из хвои перед опаданием, перемещались в почки. Сентябрь характеризовался небольшим снижением содержания СА – до 12–13%. С конца сентября вплоть до второй половины февраля уровень СА в тканях меристем практически не менялся. В конце февраля их содержание вновь начинало возрастать и во второй половине марта достигало максимума. Наблюдающееся в этот же период времени снижение содержания ВРБЦ позволяет предположить, что увеличение пула СА в основном происходило за счет распада водорастворимых белков.

В период подготовки к активной вегетации интенсивный рост, а затем снижение содержания ВРБЦ также были согласованы с динамикой содержания СА (коэффициент парной корреляции составил $R^2 = -0{,}80$). Данный факт не исключает одновременного поступления СА в меристемы набухших почек и с ксилемным соком из прилегающих тканей луба.

Итак, для лиственницы сибирской при формировании низкотемпературной устойчивости осенью характерно существенное (почти в три раза) повышение содержания в цитозоле меристематических клеток высокомолекулярных соединений – водорастворимых белков. В зимующих почках их количество оставалось стабильно высоким – 17–18% от а.с.м. ткани.

Одновременно в процессе адаптации на фоне общего увеличения содержания водорастворимых веществ в меристемах почек увеличивалось содержание и их низкомолекулярных компонентов – до 36% от а.с.м. ткани. Содержание основных групп низкомолекулярных соединений – водорастворимых углеводов и свободных аминокислот, в зимующих почках лиственницы составляло примерно 30–31%. Данный факт позволяет говорить о том, что в процессе адаптивной эволюции у лиственницы сибирской сформировалась система криозащиты, связанная с физико-химическими свойствами как высоко-, так и низкомолекулярных водорастворимых соединений.

Список литературы

1. Алаудинова Е.В., Симкина С.Ю., Миронов П.В. Водорастворимые вещества меристем почек *Picea obovata* L. и *Pinus sylvestris* L.: содержание, состав и свойства при формировании состояния низкотемпературной устойчивости // Сибирский экологический журнал. 2010. №2. С. 227–333.
2. Алаудинова Е.В., Симкина С.Ю., Миронов П.В. Сезонные изменения содержания воды в меристематических тканях почек *Picea obovata L.* и *Pinus sylvestris L.* и ее распределение в клетках // Хвойные бореальной зоны. 2007. №4-5. С. 487–491.
3. Бочарова М.А., Клячко Н.Л. Влияние низких температур на содержание полисом в тканях растений, различающихся по холодоустойчивости // Физиология растений. 1988. Т. 35, №6. С. 1182–1188.
4. Алаудинова Е.В., Миронов П.В. Сравнительная характеристика водорастворимых белков меристем почек *Larix sibirica* L., *Picea obovata* L. и *Abies sibirica* L. // Химия природных соединений. 2010. №3. С. 364–358.

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ УГЛЕВОДЫ ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНОВ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

Е.В. Алаудинова, П.В. Миронов, В.В. Тарнопольская, Д.В. Сировецкая

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: alaudinovaev@yandex.ru

Низкомолекулярные углеводы являются физиологически важной группой водорастворимых соединений, участвующих в многообразных процессах жизнедеятельности растений. В климатических условиях Сибири нельзя недооценивать участие углеводов в формировании состояния низкотемпературной устойчивости живых тканей многолетних хозяйственно ценных древесных видов. Несмотря на то, что углеводы – это наиболее изученный в связи с морозоустойчивостью класс биомолекул, в литературе имеются противоречивые сведения об их роли в механизмах адаптации растений [1, 2]. Кроме того, имеются данные о значительном влиянии сезонных и климатических условий на состав и содержание водорастворимых углеводов у одних и тех же видов растений [3]. Ранее объектом исследования становились и различные органы и ткани хвойных древесных растений. В то же время соотношение различных форм водорастворимых углеводов (в первую очередь моно- и олигосахаридов), характер их сезонного перераспределения в меристемах почек хвойных прежде не исследовались.

В настоящее время такие исследования необходимы по ряду причин: во-первых, установлено, что динамика общего содержания водорастворимых углеводов в меристемах почек имеет ярко выраженный сезонный ха-

рактер, а уровень их содержания изменяется весьма значительно (примерно в 2–2,5 раза); во-вторых, эти соединения обладают высокими водоудерживающими свойствами, которым ранее нами была дана количественная оценка [4, 5]. Кроме того, сезонность физиологических ритмов, присущая всем древесным растениям в условиях Сибири, дает основание полагать, что состав низкомолекулярных водорастворимых углеводов также подвержен сезонным изменениям.

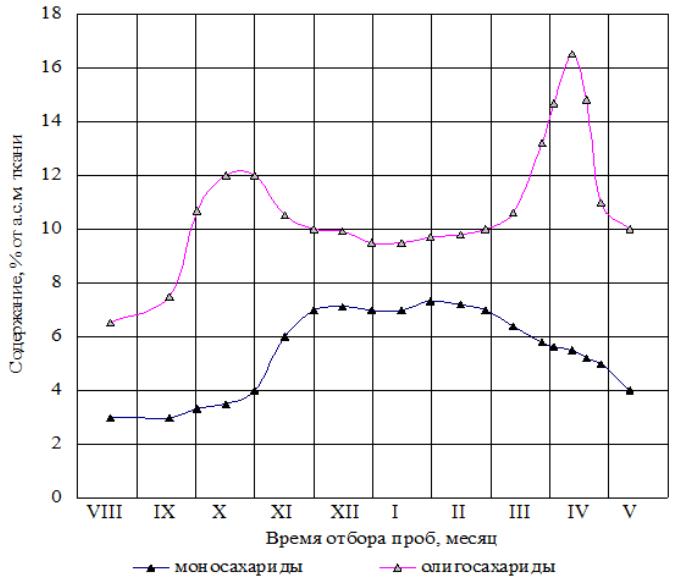
Объект исследования – меристематические ткани почек лиственницы сибирской. Содержание моно- и олигосахаридов в меристемах и их состав определяли методом ГЖХ.

Результаты изучения сезонных изменений содержания моно- и олигосахаридов (рис.) показывают, что в меристемах сформированных почек (середина августа) содержание моносахаридов составляло около 3% от а.с.м. ткани; в конце августа их количество начинало увеличиваться и ко второй половине ноября устанавливалось максимальное среднезимнее содержание – 7–7,5% от а.с.м. ткани. На протяжении периода низкотемпературной устойчивости (зима) уровень содержания моносахаридов оставался стабильно высоким. В начале весны (март) содержание начинало понижаться и к моменту распускания почек было уже почти вдвое ниже среднезимнего уровня.

Главное отличие характера динамики олигосахаридов от моносахаридов состояло в том, что в течение периода исследования (август-май) в содержании олигосахаридов наблюдалось два выраженных максимума – осенний и весенний (см. рис.). Причем в количественном отношении осенний был значительно ниже весеннего, но продолжался вдвое дольше.

С начала осени и до конца октября шло интенсивное накопление олигосахаридов; в течение двух месяцев их количество возрастало практически вдвое. В этот период процессы накопления моно- и олигосахаридов шли параллельно, при том что темпы роста олигосахаридов были гораздо выше. Однако в конце октября содержание олигосахаридов в меристемах начинало уменьшаться и к декабрю становилось примерно на 25% ниже максимального (в это время возрастали темпы накопления моносахаридов). В течение зимы содержание олигосахаридов (как и моносахаридов) оставалось относительно стабильным. Примерно с середины марта уровень их содержания начинал увеличиваться быстрыми темпами. Весенний максимум олигосахаридов (апрель) составлял 16–16,5% от а.с.м. ткани. Во второй половине апреля содержание олигосахаридов также начинало резко снижаться и к началу мая составляло не более 9% от а.с.м. ткани.

Таким образом, установлено, что в меристемах почек лиственницы сибирской с августа по май присутствуют и моно-, и олигосахариды. Количество обеих групп низкомолекулярных углеводов зимой в состоянии низкотемпературной устойчивости в тканях значительно выше, чем в сформированных (август) и распускающихся (май) почках. В то же время характер количественных изменений моно- и олигосахаридов в меристемах почек существенно различается. Объяснение этого факта может заключаться в следующем: меристемы почек – гетеротрофная ткань, метаболизм которой обеспечивается поступлением углеводов извне, при этом основной транспортной формой углеводов является дисахарид сахароза [6]. Приток сахарозы обеспечивает опережающий темп роста содержания олигосахаридов над моносахаридами в начале осени, когда олигосахариды, высвобождаясь из процессов синтеза древесной биомассы, активно поступали в сформированные почки из других органов и тканей. В дальнейшем часть олигосахаридов превращается в моносахариды, о чем свидетельствует обратная зависимость между содержанием моно- и олигосахаридов в меристемах с конца октября до начала апреля. Весенний максимум олигосахаридов (см. рис. 1), совпадающий по срокам с увеличением содержания воды в меристемах [4], вероятно, связан с притоком сахарозы к набухающим почкам в основном из луба – запасающей ткани. Показано, что именно в лубе лиственницы сибирской, ели сибирской, сосны обыкновенной и сосны кедровой сибирской (кедра) в мае содержание водорастворимых углеводов снижается до минимума [3]. Необходимо подчеркнуть, что весенний пик суммарных водорастворимых углеводов в меристемах почек обеспечивается исключительно увеличением количества олигосахаридов, но не моносахаридов, количество которых в этот период продолжает убывать.



Сезонная динамика моно- и олигосахаридов

Некоторые исследователи считают повышение содержания олигосахаридов в тканях растений

приспособительной реакцией к неблагоприятным условиям и связывают с этим торможение ростовых процессов, другие – убеждены в отсутствии такой связи [7, 8]. В нашем случае увеличение содержания олигосахаридов в начале вегетационного периода можно рассматривать в качестве подтверждения того, что у лиственницы сибирской эти соединения не являются ингибиторами ростовых процессов.

Список литературы

1. Климов С.В. Пути адаптации растений к низким температурам // Успехи современной биологии. 2001. Т. 121, №1. С. 3–22.
2. Sakai A., Larcher W. Frost Survival of Plants. Berlin; N.Y.: Springer, 1987. 338 p.
3. Судачкова Н.Е. Метаболизм хвойных и формирование древесины. Новосибирск, 1977. 230 с.
4. Алаудинова Е.В., Симкина С.Ю., Миронов П.В. Сезонные изменения содержания воды в меристематических тканях почек *Picea obovata L.* и *Pinus sylvestris L.* и ее распределение в клетках // Хвойные бореальной зоны. 2007. №4-5. С. 487–491.
5. Алаудинова Е.В., Миронов П.В. Водоудерживающие свойства меристематических клеток зимующих хвойных: роль низкомолекулярных водорастворимых соединений // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. Всерос. конф. Барнаул, 2009. Ч. 2. С. 284–288.
6. Соколова С.В. Изучение кинетики поступления и превращения моносахаридов в клетках проводящих пучков *Beta vulgaris.* // Физиология растений. 1972. Т. 19, №6. С. 1282–1291.
7. Сергеева К.А. Физиологические и биохимические основы зимостойкости древесных растений. М., 1971. 174 с.
8. Осетрова Г.В. Годичная динамика углеводов у сосны обыкновенной в различных условиях произрастания // Метаболизм хвойных в связи с периодичностью их роста. Красноярск, 1973. С. 68–89.

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОДУКТЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ПРЕПАРАТОВ ЛИГНИНА

Н.Р. Попова, Т.В. Торцева

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
ул. Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: n.popova@narfu.ru

Цель данной работы – исследование образования низкомолекулярных продуктов при окислении препаратов лигнина надуксусной кислотой (НУК) с использованием полиокосметаллатов (ПОМ) в качестве катализаторов.

В качестве объектов исследований использовали диоксанлигнин, выделенный из древесины ели (1), березы (2) по методу Пеппера; технический сульфатный лигнин, выделенный из полуупаренного черного щелока Архангельского ЦБК (3), Соломбальского ЦБК (4) методом дробного осаждения (табл. 1). В качестве катализатора использовались пероксованадомолибдофосфат натрия (ПК1) и пероксокомплекс марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия (ПК2),которые образуются соответственно при взаимодействии $Na_7[PMo_7V_5O_{40}]$ и $Na_{11}[PMo_6V_5O_{39}Mn(OH)]$ с надуксусной кислотой [1].

Каталитическое окисление лигнина (1 г/л) осуществляли в реакционной ячейке при постоянном перемешивании и термостатировании; pH в растворе создавали путем добавления 0,1 н растворов HCl и NaOH в определенных количествах и контролированием с помощью pH-метр-иономера «Эксперт-001-3-0.1». Наблюдение за процессом окисления лигнинных веществ осуществляли по содержанию в высокомолекулярных продуктах окисления массовой доли карбоксильных групп, как групп, являющихся концевыми в цепи окислительных превращений. Выделение высокомолекулярной фракции продуктов окисления лигнина осуществляли путем подкисления HCl (конц.) с последующим отделением от раствора на центрифуге, промывки водой до нейтральной реакции и высушивании под вакуумом. Образующийся фугат анализировали на содержание низкомолекулярных продуктов окисления хромато-масс-спектрометрическим методом (Shimadzu QP-2010 Plus) по методике, описанной в работе [1].

Результаты исследований показали (табл. 2), что используемые катализаторы проявляют каталитическую активность, что отражается в увеличении карбоксильных групп в высокомолекулярных продуктах окисления и сопровождается образованием низкомолекулярных продуктов окисления (табл. 2, 3). Все это свидетельствует о протекании окислительных процессов, причем образование ванилина при каталитическом окислении хвойного технического лигнина (4) больше, чем при окислении диоксанлигнина ели (1) (табл. 3).

С целью оценки количества образующегося ванилина методом калибровочного графика была определена его концентрация в фугате. Согласно полученным данным наибольшее количество ванилина образуется в течение 10 мин, дальнейшее увеличение времени не оказывает существенного влияния (рис. *а*). Исследование влияния pH на образование ванилина показывает, что наибольший выход наблюдается при pH 2 (рис. *б*), что согласуется с результатами исследования каталитического окисления модельных соединений лигнина [1].

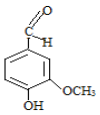
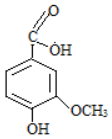
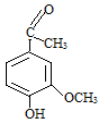
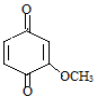
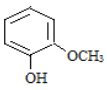
Таблица 1. Функциональный состав лигнинных веществ

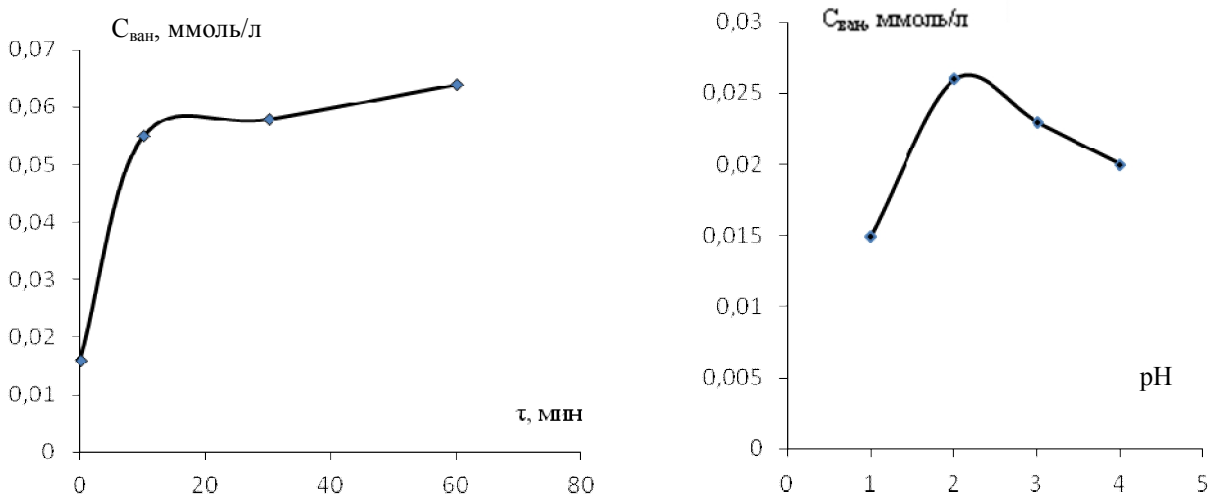
Препараты лигнина	Карбоксильные группы (COOH), %	Карбонильные группы (CO), %	Фенольные гидроксильные группы ($OH_ф$), %	Метоксильные группы (OCH_3), %
Диоксанлигнин ели (1)	0,58±0,01	2,48±0,04	3,10±0,05	15,32±0,05
Диоксанлигнин березы (2)	0,73±0,04	3,61±0,18	1,13±0,06	–
Технический хвойный сульфатный лигнин АЦБК (3)	1,23 ± 0,30	3,49 ± 0,35	5,2 ± 0,30	–
Технический хвойный сульфатный лигнин СЦБК (4)	1,86±0,02	2,95±0,04	4,92±0,05	10,21±0,04

Таблица 2. Содержание карбоксильных групп (%) в высокомолекулярных продуктах и образующиеся низкомолекулярные вещества при окислении препаратов лигнинов надуксусной кислотой

Условия проведения процесса	[COOH], %	Образующиеся мономолекулярные продукты
Диоксанлигнин ели (1)		
В отсутствии катализатора (pH 3, t=50 °C, τ=1 ч, $C_{НУК}$=1,72 ммоль/л)	0,67±0,03	
В присутствии катализатора (pH 3,t=50 °C, τ=1 ч, катализатор – ПК2, $C_{НУК}$=1,72 ммоль/л, $C_{ПОМ}$=0,043 ммоль/л)	0,95±0,05	ванилин; ванилиновая кислота; 4-гидрокси-3-метоксиацетофенон; 2-метокси-1,4-бензохинон
Диоксанлигнин березы (2)		
В отсутствии катализатора (pH 3, t=30 °C,τ=2,5 ч, $C_{НУК}$=2 ммоль/л)	1,00±0,05	
В присутствии катализатора (pH 3,t=30 °C, τ=2,5 ч, катализатор – ПК1, $C_{НУК}$=2 ммоль/л, $C_{ПОМ}$=0,1 ммоль/л)	1,66±0,08	ванилин;2,6-диметоксибензохинон; сиреневый альдегид
Технический хвойный сульфатный лигнин (3)		
В отсутствии катализатора (pH 3, t=30 °C, τ=1,0 ч, $C_{НУК}$=2 ммоль/л)	1,62±0,08	
В присутствии катализатора (pH 3, t=30 °C, τ=1,0 ч, катализатор – ПК1, $C_{НУК}$=2 ммоль/л, $C_{ПОМ}$=0,1 ммоль/л)	2,03±0,10	ванилин; 4-гидрокси-3-метоксиацетофенон
Технический хвойный сульфатный лигнин (4)		
В отсутствии катализатора (pH 3, t=50 °C, τ=1,0 ч, $C_{НУК}$=1,72 ммоль/л)	2,16±0,10	
В присутствии катализатора (pH 3, t=50 °C, τ=1,0 ч, катализатор – ПК2, $C_{ПОМ}$=0,043 ммоль/л, $C_{НУК}$=1,72 ммоль/л)	2,46±0,12	ванилин; ванилиновая кислота; 4-гидрокси-3-метоксиацетофенон; 2-метоксифенол

Таблица 3. Относительное содержание низкомолекулярных продуктов каталитического окисления диоксанлигнина (1) и технического сульфатного лигнина (4) надуксусной кислотой (pH 3, катализатор – ПК2, $C_{ПОМ}$=0,043 ммоль/л, $C_{НУК}$=1,72 ммоль/л, t=50 °C; τ=1,0 ч)

Продукты	Формула	Содержание, % отн.	
		1	4
4-гидрокси-3-метокси-бензальдегид (ванилин)		16,44	29,74
3-метокси-4-гидрокси-бензойная кислота (ванилиновая кислота)		3,97	4,00
4-гидрокси-3-метоксиацетофенон		16,44	22,56
2-метокси-1,4-бензохинон		1,56	-
2-метоксифенол		-	2,31



а *б*

Зависимость концентрации ванилина в низкомолекулярной фракции продуктов окисления диоксанлигнина (1) от времени отбора пробы (а) (t = 50 °C; pH 3, $C_{НУК}$ = 2 ммоль/л; $C_{ПОМ}$ = 0,1 ммоль/л) и pH (б) (t = 50 °C; $C_{НУК}$ = 0,75 ммоль/л; $C_{ПОМ}$ = 0,1 ммоль/л, τ = 1 ч)

Список литературы

1. Попова Н.Р., Белоглазова А.Л., Боголицын К.Г., Торцева Т.В., Верхоломова К.М., Покрышкин С.А. Окисление модельных соединений лигнина надуксусной кислотой в условиях гомогенного катализа полиоксометаллатами // Журнал общей химии. 2014. Т. 84, №11. С. 1794–1799.

СОСТАВ ФРАКЦИЙ ЛИГНИНА, ВЫДЕЛЕННЫХ ПРИ ОБРАБОТКЕ УЛЬТРАЗВУКОМ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ В СРЕДЕ ХЛОРИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

Хоанг Куанг Кыонг, С.Н. Евстафьев

Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 (Россия), e-mail: hqc9189@gmail.com

Большое количество лигнина производится ежегодно в качестве побочного продукта при варке биомассы древесины. В ближайшем будущем внедрение новых технологий производства биотоплива второго поколения неизбежно приведет к увеличению образования отходов, в том числе и лигнина, который может быть использован в качестве сырья для химической промышленности. Поиск эффективного и экономичного способа выделения лигнина из лигноцеллюлозы можно рассматривать в качестве первого шага на пути к промышленному использованию лигнина. Обработка лигноцеллюлозного сырья в среде ионной жидкости является перспективным методом для его фракционирования на отдельные фракции основных компонентов [1].

Цель работы – изучение влияния ультразвука на выход и состав лигнина при фракционировании соломы пшеницы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия ([Bmim][Cl]).

В качестве сырья в работе использованы образцы соломы пшеницы крупностью менее 0,5 мм, содержащие 42,85% целлюлозы, 25,72% лигнина и 30,1% гемицеллюлозы. Обработка соломы пшеницы ультразвуком в среде [Bmim][Cl] проведена с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т. Образец соломы массой 250 мг и [Bmim][Cl] (5 г) помещали в стеклянную пробирку, которую затем нагревали при температуре 100 °C в течение 10 мин для плавления ионной жидкости и равномерного смачивания соломы. Затем пробирку помещали в термостат с заданной температурой. Обработку осуществляли при рабочей частоте 44 кГц и мощности 10, 30 и 50 Вт. После ультразвукового облучения фракционирование полученной смеси на отдельные компоненты осуществляется по методике, описанной в работе [2].

Элементный анализ выполняли на анализаторе «Vario MICRO CUBE». ИК-спектры фракций снимали на спектрометре Cary 670 FTIR компании «Agilent Technologies» в режиме пропускания в области частот 400–4000 $см^{-1}$. Образцы для спектральных исследований готовили в виде спрессованных таблеток, состоящих из смеси сухого измельченного исследуемого образца и порошка KBr в отношении 1–2 мг/ 200 мг.

Согласно полученным данным (табл.) выход фракции лигнина из соломы без использования ультразвука с повышением температуры в интервале 100–150 °С и продолжительности обработки 1 ч увеличивается незначительно. Также малозаметно повышение продолжительности обработки с 1 до 7 ч при 120 °С. В этих условиях в состав фракции лигнина переходит не более 30% лигнина исходной соломы. Существенное увеличение выхода фракции (более 15% на а.с.м.) получено при 140 (7 ч) и 150 °С (2 ч). Использование более высоких температур и большей продолжительности нежелательно, так как сопровождается обугливанием соломы.

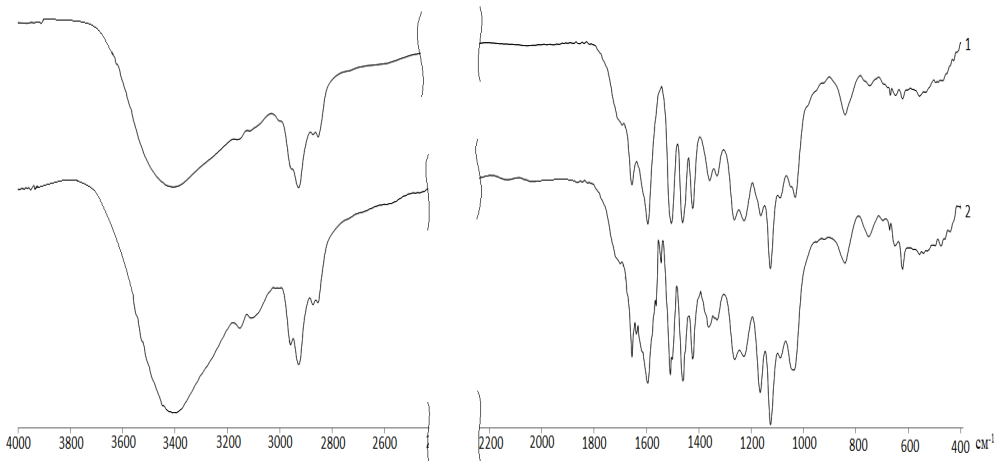
Использование ультразвука способствует как повышению выхода фракции лигнина, так и снижению продолжительности и температуры обработки. Так, если при обработке соломы при 100 °С без ультразвука в течение 1 ч извлекается около 22% исходного лигнина, то при использовании ультразвуковой обработки мощностью 10 Вт выход лигнина возрастает до 26% уже за 15 мин, а при повышении мощности до 50 Вт составляет более 30%. Наибольшее извлечение лигнина в исследуемых условиях, составляющее более 40% исходного лигнина, получено при 140 °С, продолжительности 15 мин и мощности излучения 50 Вт. Вероятно, увеличение выхода фракции лигнина при ультразвуковой обработке обусловлено более эффективным разрушением лигнин-углеводных связей в биомассе соломы, что согласуется с результатами, полученными в работах [3–5]. Возможно, также использование ультразвука, как и температуры более 140 °С, способствует извлечению высокомолекулярных компонентов лигнина.

По элементному составу фракции лигнина, выделенные с использованием ультразвука практически не отличаются от фракций, полученных без обработки. При анализе ИК-спектров фракций лигнина также не выявлено существенных отличий состава (рис.). ИК-спектры фракций содержат полосы поглощения, характерные для лигнина [6]. Относительно высокую интенсивность имеют полосы поглощения моноядерных арилпропановых структур: структурные фрагменты Н-типа при 1594 $см^{-1}$, G-типа при 1263 $см^{-1}$ и S-типа при 1358 $см^{-1}$. Соотношение интегральных интенсивностей фрагментов H : G : S составляет 1,5 : 1,3 : 1 и 1,3 : 1,2 : 1 для фракций лигнина, выделенных из соломы с ультразвуком и без ультразвука соответственно, свидетельствует о преобладающем содержании единиц Н-типа в макромолекулах лигнина.

Таким образом, установлено, что использование ультразвука при фракционировании соломы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия способствует увеличению выхода фракции лигнина, снижению температуры и продолжительности обработки. По данным ИК-спектроскопии и элементного анализа использование ультразвука практически не влияет на химический состав фракции, что возможно при условии, когда увеличение выхода фракции обусловлено извлечением более высокомолекулярных компонентов лигнина соломы.

Характеристика фракций лигнина

Температура, °С	Продолжительность, ч	Мощность, Вт	Выход, % на а.с.м.	Элементный состав, %			$O/C_{ат}$	$H/C_{ат}$
				C	H	O		
100	1	–	5,9	52,56	6,43	41,00	0,59	1,47
120	1	–	6,1	55,42	5,91	38,68	0,52	1,28
140	1	–	6,5	58,82	6,35	34,79	0,44	1,30
150	1	–	7,1	58,06	6,73	35,19	0,45	1,39
120	5	–	6,3					
120	7	–	6,4					
140	2	–	7,7	58,85	6,41	34,71	0,44	1,31
140	5	–	15,1					
150	2	–	15,8					
80	0,25	30	5,6	60,24	5,98	33,52	0,42	1,19
80	0,25	50	6,2	61,47	6,58	31,59	0,39	1,28
100	0,25	10	6,7					
100	0,25	30	6,8	57,76	6,21	35,75	0,46	1,29
100	0,25	50	7,8	57,90	6,12	34,29	0,44	1,27
120	0,25	30	8,8	58,77	6,29	34,61	0,44	1,28
120	0,25	50	9,2	58,80	6,75	33,47	0,43	1,38
140	0,25	30	9,6	56,75	6,46	36,52	0,48	1,37
140	0,25	50	10,8	56,43	6,64	35,27	0,47	1,41



ИК-спектры фракций лигнина: 1 – выделена при 100 °С (15 мин, 10 Вт); 2 – при 150 °С (1 ч)

Список литературы

1. Heinze T., Schwikal K., Barthel S. Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization // Macromolecular Bioscience. 2005. Vol. 5. Pp. 520–525.
2. Евстафьев С.Н., Хоанг К.К. Влияние условий обработки на выход и состав продуктов фракционирования соломы пшеницы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия // Химия растительного сырья. 2016. №4. С. 27–34.
3. Li M-F, Sun S-N, Xu F, Sun R-C. Ultrasound-enhanced extraction of lignin from bamboo (Neosinocalamus affinis): characterization of the ethanol-soluble fractions // Ultrasonics Sonochemistry. 2012. Vol. 19 (2). Pp. 243−249.
4. Sulman E.M., Sulman M.G., Prutenskaya E.A. Effect of ultrasonic pretreatment on the composition of lignocellulosic material in biotechnological processes // Catalysis in Industry. 2011. Vol. 3 (1). Pp. 28−33.
5. Li Q., Ji G-S., Tang Y-B., Gu X-D., Fei J-J., Jiang H-Q. Ultrasound-assisted compatible in situ hydrolysis of sugarcane bagasse in cellulase-aqueous–N-methylmorpholine-N-oxide system for improved saccharification // Bioresource Technology. 2012. Vol. 107. Pp. 251−257.
6. Евстафьев С.Н., Хоанг К.К. Состав продуктов фракционирования биомассы соломы пшеницы в среде ионной жидкости // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. №3 (14). С. 21–27.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫХ ЛИГНИНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТАХ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ $NiCuMo/SiO_2$

В.И. Шарыпов[1], Н.Г. Береговцова[1], С.В. Барышников[1], В.А. Яковлев[2], А.В. Мирошникова[1]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: miroshnikova35@gmail.ru

[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 (Россия)

Лигнин является одним из наиболее распространенных природных полимеров растительной биомассы, для которого отсутствуют высокотехнологичные методы переработки. Эффективным методом деполимеризации лигнина является его терморастворение в органических растворителях при температурах 250–400 °С. Показано, что использование в качестве растворителей низших алифатических спиртов, находящихся в сверхкритическом состоянии, позволяет увеличить выход экстрагируемых продуктов из лигнинов. Как правило, в качестве таких растворителей используют этанол и бутанол. Выбор этих спиртов обусловлен тем, что значения их критических температур ниже, либо близки к области оптимальных температур термической деструкции лигнина. Кроме того, первой стадией получения биоэтанола и биобутанола является гидролиз древесины, в результате которого остается лигнин в качестве отхода. Это позволяет организовать переработку лигнина на месте его образования без дополнительных транспортных расходов. Для процесса гидродеоксигенирования биомасел разработаны биметаллические катализаторы $NiCu/SiO_2$ с высоким содержанием активного компонента Ni (37–58 мас.%). Показано, что при 320 °С и начальном давлении водорода 17 МПа эти катализаторы промотируют реакции деоксигенирования гваякола и гидрирования ароматического кольца. Модифицирование катализаторов добавками молибдена приводит к снижению образования кокса в процессах гидродеоксигенирования гваякола.

Большинство препаратов лигнина, выделяемых в промышленности или в лабораторных условиях различными методами, не растворяются или частично растворяются в органических растворителях при нормальных условиях, поэтому при изучении свойств катализаторов в процессах превращения лигнина используют специально приготовленные органосольвентные препараты лигнина.

Цель данной работы – изучение термической конверсии, выделенных из древесины осины, ацетонлигнина и этаноллигнина в присутствии $NiCuMo/SiO_2$ катализаторов.

В работе использовали ацетонлигнин и этаноллигнин, выделенные из древесины осины по методикам [1, 2].

Термические превращения ацетонлигнина и этаноллигнина проводили во вращающемся автоклаве емкостью 0,25 л, в который загружали 3 г лигнина, 0,3 г катализатора и 15 мл *н*-бутанола или 15–30 мл этанола при температуре 300 °С. После охлаждения автоклава конденсированные продукты количественно выгружали вымыванием соответствующим спиртом. Твердый остаток на фильтре подвергали экстракции соответствующими спиртами до тех пор, пока реагент не станет прозрачным. Фильтрат и экстракт объединяли и отбирали аликвоту для определения ее состава.

В экспериментах с ацетонлигнином твердый продукт на фильтре в дальнейшем подвергался последовательной экстракции гексаном, диэтиловым эфиром и ацетоном. В экспериментах с этаноллигнином отфильтрованный твердый продукт экстрагировали этанолом. Затем этанольный экстракт экстрагировали бензолом.

Выделенные образцы органосольвентных лигнинов исследовали методами элементного, термогравиметрического анализов, ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах органосольвентных лигнинов из древесины осины присутствуют полосы поглощения, характерные для лигнинов лиственных пород деревьев. Широкая и интенсивная полоса в области 3428–3430 $см^{-1}$ указывает на наличие валентных колебаний ОН-групп, вовлеченных в водородную связь. Интенсивные полосы при 2935–2930 и 2851–2852 $см^{-1}$ принадлежат к С-Н валентным колебаниям в метильных и метиленовых группах, соответственно, а интенсивная полоса при 1462–1463 $см^{-1}$ – асимметричным деформационным колебаниям в метильных и метиленовых группах. Полоса при 1705–1710 $см^{-1}$ характерна для валентных колебаний связей С=О в кетонах, карбонилах и сложноэфирных группах; полоса при 1607 $см^{-1}$ – С-С- валентных колебаний ароматического кольца; при 1515 $см^{-1}$ – С-С- валентных ароматических скелетных колебаний; при 1424 $см^{-1}$ - С-С- валентных скелетных колебаний ароматического кольца, комбинированных с С-Н асимметричными плоскостными деформационными колебаниями в метоксильных группах.

Данные по элементному анализу и ИК-спектроскопии не имеют существенных различий для ацетонлигнина и этаноллигнина (табл.).

Исследование лигнинов методом термогравиметрии показало, что процесс их термического разложения в аргоне протекает в одну стадию, что иллюстрируется наличием только одного температурного пика интенсивной потери массы, что соответствует минимуму на дифференциальной кривой потери массы, с максимумом при 394 °С для ацетонлигнина и 390 °С для этаноллигнина (рис. 1).

Установлено, что в процессе термопревращения ацетонлигнина и этаноллигнина в среде сверхкритических спиртов при 300 °С в присутствии катализатора $NiCuMo/SiO_2$30 степень конверсии достигает 93 и 95 мас.%, соответственно. Максимальный выход жидких продуктов (79,9 мас.%) наблюдался в реакции с этаноллигнином в присутствии катализатора $NiCuMo/SiO_2$30 (рис. 2).

Исследование гексанрастворимых фракций жидких продуктов конверсии ацетонлигнина методом ХМС показало, что они преимущественно состоят из кислородосодержащих соединений, таких как фенолы, сложные эфиры карбоновых кислот, метоксибензолы.

Методом ХМС в бензолрастворимых продуктах было идентифицировано более 80 индивидуальных соединений, принадлежащих к различным классам органических веществ. Они относятся к типичным продуктам деполимеризации лигнина – производным бензола и фенола, а также содержат преимущественно этиловые эфиры карбоновых кислот.

Установлено, что выход ацетонлигнина составил 6,1 мас.%, а выход этанолигнина – 12,5 мас.%, что составляет 29,5 и 56 мас.% от содержания лигнина Класона в исходной древесине осины соответственно.

Элементный состав и зольность лигнинов из древесины осины

Образец	Содержание элементов, мас.% daf			Зольность, мас.%
	С	Н	О	
Ацетонлигнин	64,6	6,8	26,7	0,5
Этаноллигнин	67,2	6,7	25,1	0,4

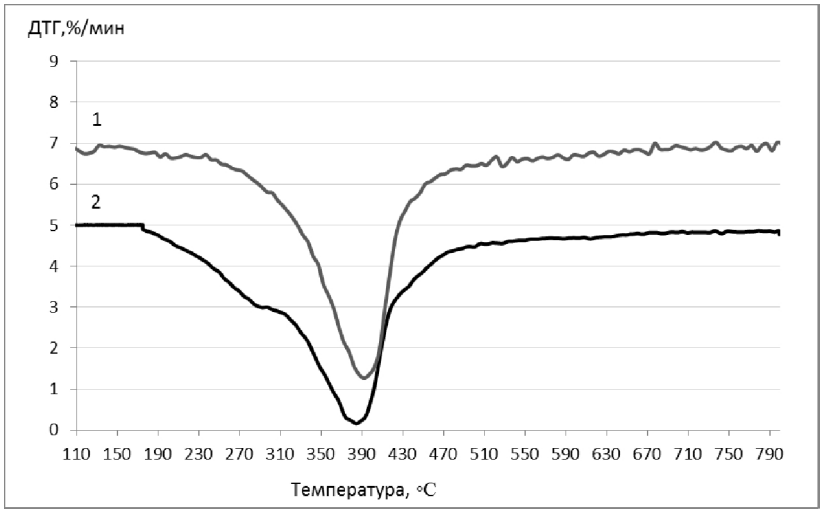


Рис. 1. Дифференциальные кривые потери массы ацетонлигнина (1) и этаноллигнина (2)

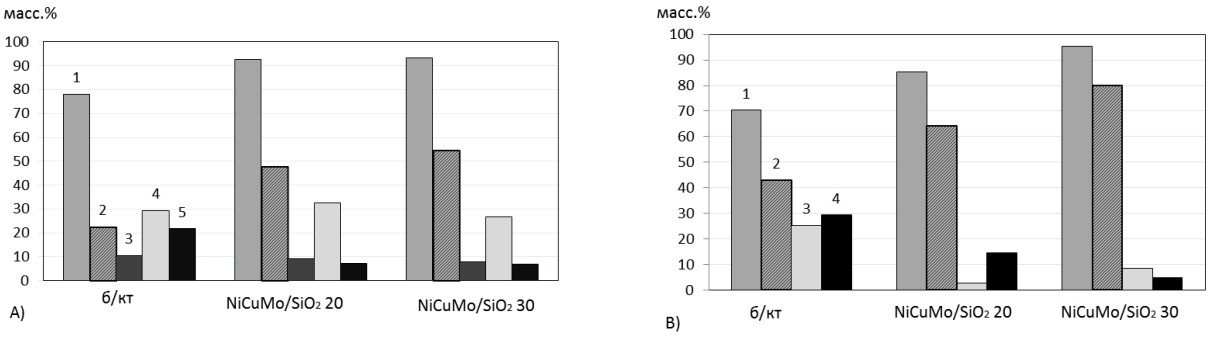


Рис. 2. А – влияние катализаторов на конверсию (1) и выход гексанрастворимых (2), растворимых в диэтиловом эфире (3), ацетонрастворимых (4), твердых (5) продуктов превращения ацетонлигнина; В – влияние катализаторов на конверсию (1) и выход бензолрастворимых (2), этанолрастворимых (3) и твердых (5) продуктов превращения этаноллигнина.

По данным элементного анализа и ИК-спектроскопии ацетонлигнин и этаноллигнин не имеют существенных различий.

Установлено, что в процессе термопревращения в среде сверхкритических спиртов при 300 °С в присутствии катализаторов $NiCuMo/SiO_2$30, конверсия ацетонлигнина и этаноллигнина в жидкие и газообразные продукты достигает 93 и 95 мас.%, соответственно.

Список литературы

1. Quesada-Medina J., López-Cremades F.J., Olivares-Carrillo P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the d-value theory // Bioresource Technology. 2010. Vol. 101. Pp. 8252–8260.
2. Arato C., Kendall Pye E., Gjennestad G. The Lignol Approach to Biorefining of Woody Biomass to Produce Ethanol and Chemicals // Applied Biochemistry and Biotechnology. 2005. Vol. 123. Pp. 871–882.

АЦИЛИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА СИСТЕМОЙ «КАРБОНОВАЯ (УКСУСНАЯ) КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

Д.Д. Ефрюшин, В.В. Коньшин

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул, 656038 (Россия), e-mail: daniluck@mail.ru

Создание новых способов комплексной химической переработки лигносодержащих материалов, таких как химическое модифицирование технических лигнинов с применением различных ацилирующих агентов, пред-

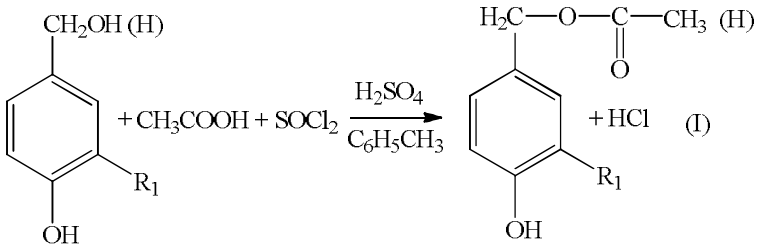
полагает глубокое изучение протекающих при этом химических процессов, что позволит расширить теоретические представления об их физико-химических свойствах.

Для понимания сущности происходящих при ацилировании лигнинов процессов нами были изучены реакции некоторых модельных соединений лигнина с системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота».

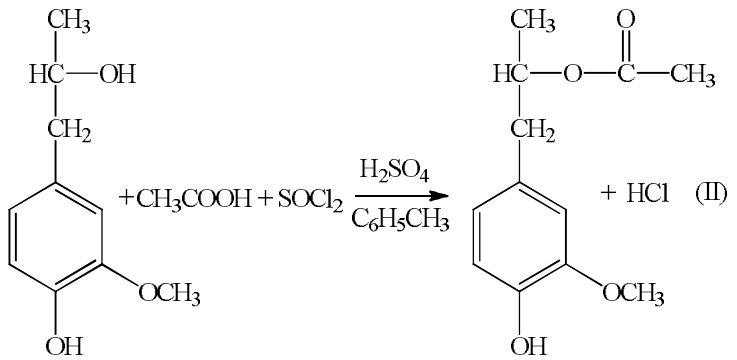
Проведенные ранее исследования [1] показали перспективность использования системы «карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» для получения ацилированных производных технических лигнинов.

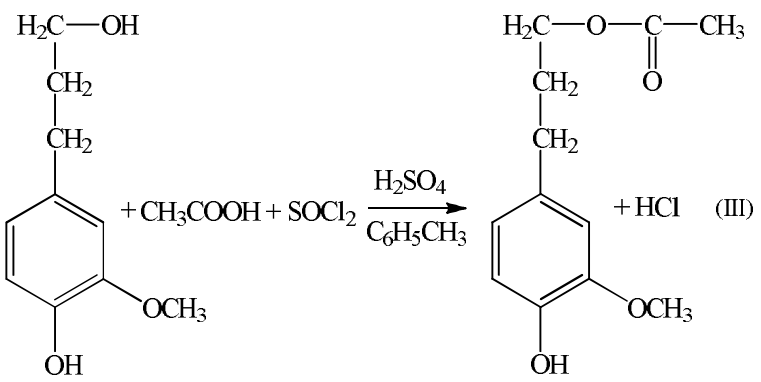
В качестве более доступного варианта ацилирующей системы нами была предложена смесь «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» [2]. В качестве теоретического обоснования применения данной системы в качестве ацилирующей для технических лигнинов был проведен квантово-химический расчет с использованием программы PC GAMESS. Для качественной оценки возможности направления реакции ацилирования рассчитаны заряды на атомах по Малликену с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в рамках базиса B3LYP/6-31G* для фенилпропановых, сирингилпропановых и гваяцилпропановых единиц лигнина, а также ΔH-реакции [3]. Следует отметить, что введение в расчет растворителя (толуола) несущественным образом влияет на конечные расчеты ΔH-реакции. На основании квантово-химических расчетов установлено, что модельные соединения лигнина вступают в реакцию ацилирования (ацетилирования) преимущественно по алифатическим OH-группам, находящимся в β- и γ-положении фенилпропановой единицы.

В качестве практической реализации применения системы «карбоновая кислота (уксусная кислота) – тионилхлорид – толуол – серная кислота» проведено ацилирование модельных соединений лигнина [4] на примере фенола, бензилового и ванилинового спиртов (I), гваяцилпропанола-2 (1-(3-метокси-4 оксифенил)-пропанол-2) (II), дигидрокониферилового спирта (1-(3-метокси-4 оксифенил)-пропанол-3) (III) по следующим схемам:



где R_1 = H – бензиловый спирт
R1 = OCH3 – ванилиновый спирт





Анализ ИК-спектров [5] (рис. 1, 2) ацилированных модельных соединений лигнина (фенола, бензилового, ванилинового, дигидрокониферилового спиртов, гваяцилпропанола-2) указывает на значительное уменьшение интенсивности полос в области 3600–3300 $см^{-1}$ (валентные колебания связанных и несвязанных ОН-групп). Полоса 1750–1715 $см^{-1}$ характерна для валентных колебаний групп С=О в сложноэфирной связи. Полосы поглощения в областях 1610–1450 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям ароматического кольца структурных единиц лигнина. Кроме того, для ацилированного ванилинового характерно большое количество непрореагировавших фенольных ОН-групп в области 3400 $см^{-1}$. Это свидетельствует о том, в реакцию ацилирования вступают преимущественно α-алифатические ОН-группы.

Анализ ацилированного ванилинового спирта методом твердофазной ЯМР ^{13}C-спектроскопии (рис. 3) позволяет выделить следующие области поглощения сигналов ядер углерода: 15-30 м.д. – интенсивные сигналы, соответствующие атомам ^{13}C групп CH_3-$(CH_2)_n$- ацильного радикала карбоновой кислоты (n = 0÷14); 50–155 м.д. – сигналы атомов углерода структурных единиц лигнина, 180 м.д. – сигнал карбонильного атома углерода сложноэфирной группы, 198 и 210 м.д. – сигналы группы –С=О связанной карбоновой кислоты.

Таким образом, на основании анализа ацилированных модельных соединений систему «карбоновая (уксусная) кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» можно рекомендовать к использованию для получения ацилированных продуктов технических лигнинов с целью получения практически значимых продуктов.

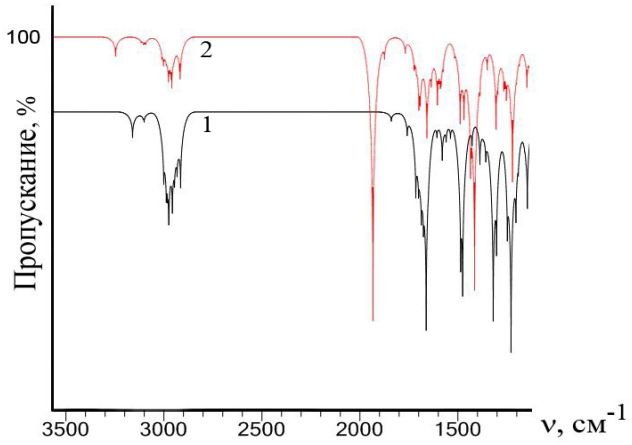


Рис. 1. ИК-спектр исходного гваяцилпропанола-2 (1) и ацилированного системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» (2)

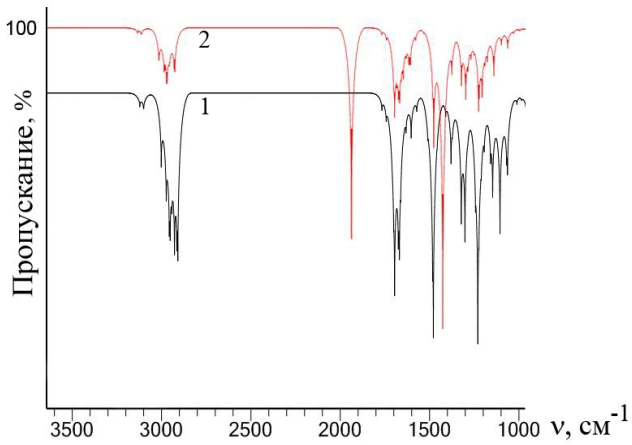


Рис. 2. ИК-спектр исходного дигидрокониферилового спирта (1) и ацилированного системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота»

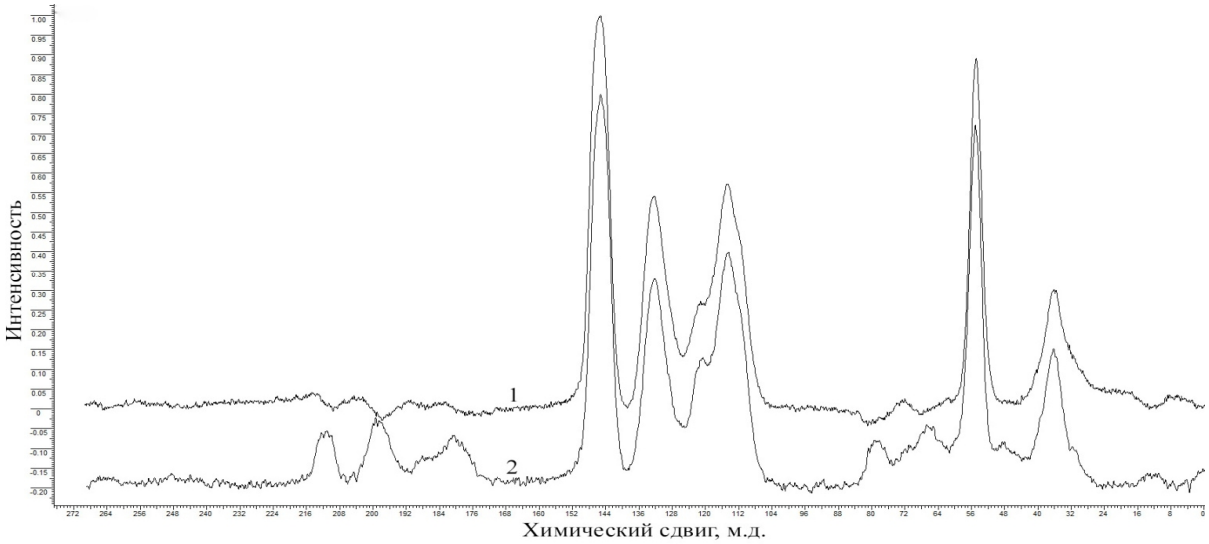


Рис. 4. ЯМР 13С-спектр исходного ванилинового спирта (1) и ацилированного системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» (2)

Список литературы

1. Ефрюшин Д.Д., Коньшин В.В., Зонова В.Ю. и др. Ацетилирование сульфатного лигнина и древесины осины системой «уксусная кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» // Ползуновский вестник. 2013. №1. С. 200–203.
2. Ефрюшин Д.Д., Коньшин В.В. Ацилирование технических лигнинов системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – серная кислота» в среде толуола // Наука и инновации-2014: материалы X Междунар. науч.-практ. конф. Вып. 10. Математика. Физика. Новые информ. технол. Строительство и архитектура. Химия и химическая технология: Пржемысл. Nauka i studia. 2014. С. 61–63.
3. Granovsky A.A. Introduction to the Firefly. – Liverpool, 1994-2011. [Electronic resource] URL: www: http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
4. Закис Г.Ф. Синтез модельных соединений лигнина. Рига, 1980. 288 с.
5. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектроскопии в органической химии. М., 1979. 240 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИБЕНЗОАТОВ ЛИГНИНА

А.В. Протопопов, С.А. Бобровская, А.В. Ворошилова, А.Н. Карпушина, С.К. Козлова, С.А. Бецина, О.В. Мясникова, Т.А. Фоминых

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул, 656038 (Россия), e-mail: a_protopopov@mail.ru

Лигнин является доступным и важным сырьем для органического синтеза, источник которого постоянно возобновляется в процессе фотосинтеза. Тем не менее возможности его использования изучены явно недостаточно и ограничиваются несколькими примерами. В России в результате переработки древесины на долю лигниновых отходов приходится более 1,5 млн тонн/год. Из этого количества используется примерно 20–25%, главным образом как топливо и в качестве удобрений. Незначительное количество лигнина подвергается химической переработке, в частности, для получения ванилина, нитролигнина, в производстве фенолформальдегидных смол. Исследование путей его модификации и применения является актуальным для использования в строительстве, в приготовлении лакокрасочных изделий, в производстве удобрений, сорбентов различных направлений и т.д.

Также большой интерес представляет собой химическая модификация лигнинов с целью получения продуктов с заданными свойствами, такими как биологическая активность, сорбционная активность. С целью придания подобных свойств лигнину нами было изучено ацилирование сульфатного лигнина *п-* и *о-* оксибензойными кислотами.

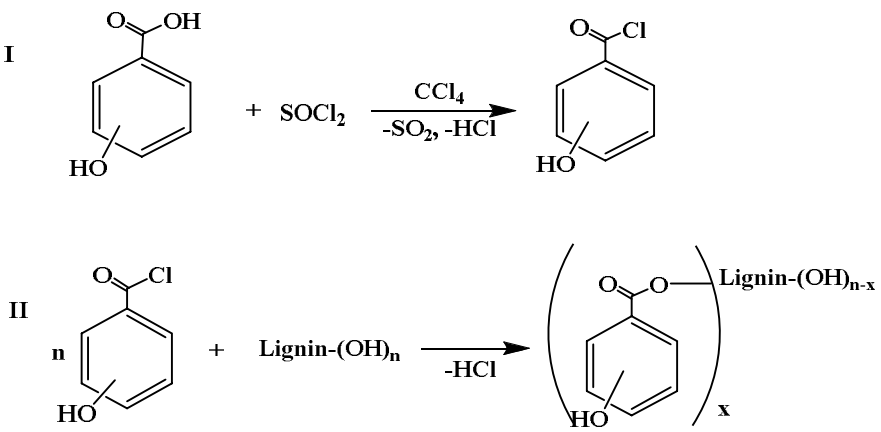
В ходе проделанной работы сульфатный лигнин обрабатывался хлорангидридом оксибензойной кислоты в среде четыреххлористого углерода. Процесс ацилирования можно представить следующими стадиями (рис.) [1]:

– добавление тионилхлорида к оксибензойной кислоте и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия (I);

– обработка сульфатного лигнина ацилирующей смесью с получением сложных эфиров лигнина с ароматической оксикислотой (II).

По окончании реакции ацилированный лигнин высушивали от четыреххлористого углерода, промывали до нейтральной среды от непрореагировавшей кислоты, высушивали и доводили до постоянной массы.

В полученных продуктах определяли выход (в %). В процессе ацилирования выход продукта составляет от 90 до 170%, что свидетельствует о приросте массы продуктов за счет присоединения оксибензойной кислоты.



Стадии процесса ацилирования лигнина оксибензойными кислотами

Количество прореагировавших гидроксильных групп в продуктах лигнина рассчитывали по отношению к гидроксильным группам в исходном лигнине на основании количества связанной кислоты. В ходе проведения анализа на содержание алифатических и ароматических гидроксильных групп было установлено, что общее количество гидроксильных групп в сульфатном лигнине равно 11,8, при этом первичных (алифатических) ОН – групп в среднем составляет 9,1, а ароматических гидроксильных групп – 2,7 (табл.).

Приведенные данные показывают, что с увеличением температуры и продолжительности синтеза возрастает количество связанных гидроксильных групп в ацилированном лигнине. Количество связанных гидроксильных групп не превышает экспериментально установленного максимального количества ОН – групп в сульфатном лигнине. Это свидетельствует о том, что ацилируются только алифатические группы лигнина.

Количество прореагировавших гидроксильных групп в продуктах ацилирования лигнина

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°С)							
	25	35	45	55	25	35	45	55
	при ацилировании *п*-оксибензойной кислотой				при ацилировании *о*-оксибензойной кислотой			
1	0,70	1,47	1,71	2,15	0,17	0,74	1,60	1,93
2	1,94	2,78	3,08	3,28	0,42	1,34	1,98	3,36
3	2,25	4,42	4,86	5,46	0,59	1,66	2,44	3,80
5	5,02	5,25	6,03	7,90	2,20	2,73	4,96	5,87

Список литературы

1. Протопопов А.В., Коньшин В.В. Модифицирование древесины осины с целью получения м-аминобензоатов целлюлозы // Ползуновский вестник. 2010. №3. С. 225–228.
2. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. 2006. №2. С. 129–131.
3. Протопопов А.В., Бобровская С.А., Ворошилова А.В., Клевцова М.В. Сложные эфиры целлюлозы с ароматическими оксикислотами из плодовой оболочки овса // Ползуновский вестник. 2016. №2. С. 171–176.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.И. Осовская, В.С. Антонова, Н.П. Новоселов

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: iraosov@mail.ru

Проведен поиск оптимальных условий термо-, влагообработки целлюлозной папки для восстановления ее бумагообразующих свойств, утратившихся при сушке. Объектом исследования служили целлюлозная папка из сульфатной беленой целлюлозы (СП 1650, степень упорядоченности 0,65, содержание α-целлюлозы 95,5%), комочки влажной производственной целлюлозы, не прошедшей стадию сушки, и модифицированные – обработанные водяным паром образцы из целлюлозной папки. Обработку воздушно-сухой целлюлозы проводили водяным паром в автоклаве в условиях постоянной относительной влажности 100% при температуре 438 К и времени воздействия 5–40 мин. В качестве методов исследования целлюлозы были использованы: калориметрический [1]; вискозиметрический (растворитель – железовиннонатриевый комплекс); рентгенографический; статический метод сорбции паров воды в широком диапазоне относительных давлений. Как показали экспериментальные данные, воздействие на сухой целлюлозный материал насыщенным паром высоких параметров состояния приводит к раскрытию сомкнувшихся при сушке пор и капилляров и к увеличению сорбирующей поверхности целлюлозы. Исследования выявили полное восстановление капиллярно-пористой структуры водяным паром при температуре 438 К и времени воздействия 4 мин, о чем свидетельствуют теплоты гидратации и равное содержание капиллярной влаги образца, обработанного в указанном режиме и образца производственной целлюлозы, не прошедшей стадию сушки. При воздействии более 4 мин гидрофильные свойства обработанной целлюлозы снижаются вследствие протекания процесса вторичной кристаллизации, типичной для полимеров в высокоэластичном состоянии. Следовательно, в условиях постоянной температуры и влажности может происходить как увеличение гидрофильных свойств целлюлозы, так и гидрофобизация полимера в зависимости от времени гидротермических воздействий.

Список литературы

1. Осовская И.И., Новоселов Н.П., Байкова В.С. Термодинамическое исследование взаимодействия с водой модифицированной целлюлозы // Материалы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 2016. С. 104.

ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ И ИК-СПЕКТРЫ ОЗОНИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.И. Осовская, В.С. Антонова, О.Ю. Деркачева, А.В. Авакумова

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: iraosov@mail.ru

Целью данного исследования является совершенствование ECF отбелки целлюлозы путем введения в схему отбелки стадии озонирования для выявления механизма влияния на свойства целлюлозного композита. В работе использованы следующие методы: калориметрический; спектральный для определения содержания функциональных групп. Объектом исследования служили промышленные образцы сульфатной небеленой целлюлозы из лиственных пород древесины. Параметры надмолекулярной структуры целлюлозы после различных стадий отбелки (после кислородно-щелочной обработки, озонирования, щелочения с пероксидом водорода, обработки диоксидом хлора) измерялись по данным ИК-Фурье-спектроскопии поглощения в области частот 1820–850, 1820–1520, 4000–400, 1820–1500 $см^{-1}$, пересчитанные из спектров отражения. Из полученных данных видно, что в процессе озонирования происходит переход гидроксогрупп в карбоксильные или карбонильные, о чем свидетельствует появившаяся полоса 1728 $см^{-1}$. Озон вызывает разрушение гексенуроновых кислот, являющихся центром заряженных частиц, часть из которых вымывается с промывными водами, что позволяет проводить отбелку без использования комплексонов. При этом уменьшение доли аморфной фазы целлюлозы незначительно. Полученные данные дополнены результатами калориметрических измерений взаимодействия целлюлозы с жидкой водой. Теплоты взаимодействия целлюлозы до и после озонирования выполнены на калориметре типа Кальве С80 (Setaram). Некоторое понижение теплот смачивания целлюлозы связано с процессом рекристаллизации целлюлозы при озонировании, что коррелирует с данными ИК-Фурье-спектроскопии.

Список литературы

1. Байкова В.С., Осовская И.И., Авакумова А.В. Исследование свойств сульфатной лиственной целлюлозы в процессе отбелки по новейшей технологии ECF «Light» // Современные проблемы науки о полимерах: тез. докл. научной конференции. СПб, 2014. С. 102.
2. Мандре Ю.Г., Аким Э.Л. Вступление России в ВТО и проблемы водосбережения на целлюлозно-бумажных предприятиях // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. №3. С. 66–71.
3. Jean-Christophe Hostachy. Ozone-enhanced bleaching of softwood kraft pulp // TAPPI JOURNAL. 2010. Pp. 14–21.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

О.А. Панченко[1], О.А. Напилкова[2]

[1]ООО «ВПК–инжиниринг», В.О. Средний проспект, 4, Литера А, Санкт-Петербург, 199004 (Россия), e-mail: oapanchenko@yandex.ru

[2]Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина 46, Барнаул, 656038 (Россия)

Способность формирования пространственной межмолекулярной структуры древесины в процессе фотосинтеза обеспечивает естественное возобновление этого уникального источника природных высокомолекулярных соединений, хотя и происходит довольно медленно. В этой связи также существенны перспективы недревесного растительного сырья – отходы сельского хозяйства, волокнистые культуры и т.п. Расширение возможности использования природных полимеров, полученных непосредственным модифицированием высокомолекулярных компонентов древесины и недревесного растительного сырья, определяются особенными свойствами изделий и материалов на основе таких природных полимеров.

Изучено влияние разных видов предварительной обработки растительного сырья: взрывной автогидролиз, ультразвуковая предобработка, предобработка трифторуксусной кислотой для получения частично замещенных нитратов целлюлозы, способных вступать в дальнейшие химические превращения.

В качестве источников природных полимеров использовали отходы древесины различных пород (сосны, осины, березы), а также однолетних растений (солома пшеницы, костра льна).

Известны способы получения нитратов целлюлозы с различной степенью замещения непосредственно из природного сырья, состоящего из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз [1]. Особенными свойствами обладают динитраты целлюлозы, которые получены из различных видов растительного сырья без предварительного разделения на компоненты, в результате предварительного воздействия взрывного автогидролиза. Взрывной автогидролиз включает кратковременную обработку древесной щепы, опилок и т.п. насыщенным водяным паром в интервале температур 180–250 °С с последующим резким сбросом давления – «выстрелом» обработанного материала в приемник. Для получения нитратов целлюлозы применяли двуметода нитрования. В первом случае использовали смесь азотной и трифторуксусной кислот (в соотношении 60 : 40) с различной продолжительностью реакции [2].

Следует отметить, что в результате последовательной обработки взрывным автогидролизом, а затем нитрующей смесью образуются высокозамещенные нитраты целлюлозы, содержащие от 13,1 до 13,9% азота, полностью растворимые в ацетоне, что характеризует их однородность по составу и структуре. При втором способе растительное сырье после активации взрывным автогидролизом предварительно обрабатывали трифторуксусной кислотой, а затем азотной кислотой [3]. Для исследования использовали опилки древесины лиственных и хвойных пород, а также отходы однолетних растений (соломы пшеницы). Показано, что полученные продукты нитрования содержат 11,3–11,6% азота, а их высокая растворимость в ацетоне (100%) и спирто-эфирной смеси (до 70%) свидетельствует о равномерности замещения гидроксильных групп нитрогруппами.

При воздействии трифторуксусной кислоты во втором способе происходит частичное разрушение морфологической структуры древесины и повышение доступности для действующего реагента гидроксильных групп основных компонентов лигноуглеводного комплекса. Предложенный способ модифицирования сопровождается также образованием продуктов нитрования полимера ароматического происхождения (лигнина) и продуктов его деструкции, которые растворимы в водных растворах кислот и органических растворителях.

Показано, что нитрование полимеров в растительном сырье серно-азотной нитрующей смесью (по первому способу) протекает в жестких условиях и способствует окислению, о чем свидетельствует увеличение содержания карбоксильных групп. При втором способе с использованием предобработки трифторуксусной кислотой нитрование протекает в мягких условиях, сводя к минимуму процесс окисления.

Установлено, что в результате последовательного модифицирования полимеров трифторуксусной, затем азотной кислотами и последующим омылением образуется динитрат целлюлозы с расположением нитрогрупп у второго и третьего атомов углерода и свободной гидроксильной группой у шестого углеродного атомамономерного звена макромолекулы целлюлозы [4]. Использование таких продуктов для дальнейшего модифицирования расширяет возможности получения полимеров с новыми свойствами. Для модифицирования полимерной композиции со свободной гидроксильной группой применяли пропионовый ангидрид в интервале температур 30–70 °С и продолжительностью реакции 15–45 мин.

Строение смешанного эфира установлено методами химического анализа и методом ИК-спектроскопии: в спектрах зафиксированы полосы поглощения в области 1380 $см^{-1}$, ответственной за деформационные колебания С–Н связей в ацетиле, и полосы в области 1280–1050 $см^{-1}$, характеризующие валентные колебания С-О-С-связей в эфирах. В таблице приведены физико-механические свойства пленок толщиной 0,5 мкм нитрата целлюлозы I (литературные данные) и модифицированного динитрата целлюлозы-II.

Испытания показали, что пленки смешанного эфира имеют пониженные показатели плотности, гигроскопичности и горючести по сравнению с пленками из нитратов целлюлозы, и могут значительно расширить область применения материалов на их основе.

Предложенные методы предобработки (взрывной автогидролиз, воздействие трифторуксусной кислотой) природных полимеров непосредственно в растительном сырье сопровождается получением нитратов целлюлозы, которые не содержат примеси продуктов деструкции гемицеллюлоз и лигнина, являются однородными по составу и структуре. Очевидно, что при изменении условий и продолжительности предобработки растительного сырья можно получать нитраты целлюлозы с различным замещением гидроксильных групп на нитрогруппы, а также смешанные эфиры, обладающие комплексом ценных свойств.

Физико-механические свойства динитрата целлюлозы (I) и смешанного азотнокислого эфира целлюлозы с пропионатными группами (II)

Показатели физико-механических свойств	Значения	
	I	II
Прочность при растяжении, $МН/м^2$	74	75
Число двойных изгибов при растяжении	–	35–40
Плотность, $г/см^3$	1,65	1,50
Гигроскопичность, %	3,5	2,8
Температура разложения, °С	150	162
Теплостойкость, °С	–	150

Необходимо особо подчеркнуть, что при такой обработке сохраняется полимерное состояние целлюлозы и получаемых продуктов – нитратов целлюлозы с различной степенью замещения.

Полученные продукты обладают более широким спектром свойств по сравнению с нитратами целлюлозы, полученными из выделенной целлюлозы. С точки зрения доступности исходного сырья отходы лесотехнического производства и сельского хозяйства по сравнению с целлюлозой вне конкуренции, что значительно удешевляет стоимость конечного продукта.

Показано, что подбирая условия предварительной обработки лигноцеллюлозного сырья перед нитрованием, можно провести деструкцию минимально направленно, получая однородные азотнокислые эфиры целлюлозы, обладающие широким спектром полезных качеств. Актуален, таким образом, поиск эффективных методов предобработки различных видов растительного сырья перед нитрованием, способствующих повышению реакционной способности природных полимеров.

Список литературы

1. Патент №2174984C2 (РФ). Способ получения нитрата целлюлозы / А.И. Галочкин, Н.С. Касько, И.Н. Ерыгина. Б.И. 1999. №28.
2. А.с. №883057 (СССР). Способ получения нитратов целлюлозы / Л.А. Першина, А.Г. Салина, Н.С. Касько, О.А. Анисимова. Б.И. 1981. №43. С. 104.
3. Патент №2339648 (РФ) Способ получения динитратов целлюлозы из лигно-целлюлозного сырья / О.А. Панченко, Н.Г. Базарнова, О.И. Титова, Т.Е. Чен. Б.И. 2008. №33.
4. Панченко О.А., Касько Н.С., Першина Л.А. Исследование структуры нитратов целлюлозы методом ИК- и ЯМР-спекроскопии // Химия и технология растительных веществ: тез. Всерос. конф. Сыктывкар, 2000. С. 243.

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГНИНА ДИСПЕРСНО-КАРБОНАТНЫХ И ГИДРОМЕТАМОРФИЗОВАННЫХ ЧЕРНОЗЕМОВ ЗАБАЙКАЛЬЯ

В.А. Красавцева, В.А. Белый, Э.О. Чимитдоржиева, Л.С. Кочева

Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Октябрьский пр., 55, Сыктывкар, Республика Коми, 167001 (Россия), e-mail: valeriacras@yandex.ru

Органическое вещество почвы представляет собой наиболее массивное звено в природном углеродном цикле из-за своих огромных запасов. Степные экосистемы Западного Забайкалья являются ландшафтообразующими и интенсивно использующимися в сельском хозяйстве. Сохранение и повышение их биопродуктивности зависит от понимания процессов их формирования [1]. Условия формирования забайкальских дисперсно-карбонатных черноземов (ДК) отличаются от восточноевропейских «эталонов» суровостью климата и крайне низким коэффициентом увлажнения. Черноземы гидрометаморфизованные (ГМ) характеризуются повышенной гумусностью. Их гидроморфизм обусловлен близким залеганием мерзлоты, поэтому теплообеспеченность и влагообеспеченность грунтовыми водами этих почв недостаточная [2]. Лигнин, как наиболее устойчивый к микробной деструкции компонент растений, является надежным молекулярным маркером трансформаций органического вещества в почвах. Цель работы состояла в установлении закономерностей в структуре лигнина почв в зависимости от районных особенностей, глубины горизонта, и растительности. Образцы почв ДК и ГМ были взяты с глубин 0-10 см и 10–20 см, смешанные образцы растительности отбирались на каждой экспериментальной площадке.

Термогравиметрией в атмосфере воздуха установлено, что в области температур 200–700 °С образцы почв ГМ теряют в среднем 11,2% массы, а образцы ДК – в среднем 6,7%. Этот эффект связан прежде всего с выгоранием органики. Данные результаты полностью согласуются с характеристикой ГМ, как содержащей большее количество гумуса по сравнению с ДК.

Метод селективного выделения лигнина из образцов почвы заключался в его экстракции смесью диоксан – вода 9 : 1 (+0,7% HCl) при температуре кипения 2 ч. Образцы почв перед выделением лигнина были проэкстрагированны холодной водой и спирто-бензольной смесью.

Лигнины почвообразующих растений содержат *п*-кумаровые, сирингильные и гваяцильные единицы с преобладанием последних (табл. 1), что характерно для травянистых растений, преобладающих в степи. Продукты НБО лигнинов почвенных горизонтов, в отличие от лигнинов почвообразующих растений, характеризуются значительным вкладом *п*-гидроксибензальдегида и фенола, производных *п*-кумаровых фрагментов лигнина. У Л-ГМ-10 и Л-ГМ-20 наблюдается резкое увеличение этих компонентов с ростом глубины. В самом нижнем горизонте ГМ (Л-ГМ-20) производные *п*-кумаровых единиц превалируют. У ДК (Л-ДК-10 и Л-ДК-20) эта тенденция менее выражена, но также наблюдается увеличение относительного содержания фенола в продуктах

НБО. Известно, что сирингильные единицы лигнина менее стойкие к микробной деструкции [3], вероятно, что их разложение и приводит к накоплению *n*-кумаровых производных с ростом глубины.

Также надо принять в качестве характеристики преобразований резкое снижение выхода продуктов НБО из лигнинов почв по сравнению с лигнинами растений. Суммарные выходы продуктов НБО в масс.% от навески лигнина: Л-ДК = 10,2%, Л-ДК-10 = 2,7%, Л-ДК-20 = 1,0%, Л-ГМ = 22,6%, Л-ГМ-10 = 0,4%, Л-ГМ-20 = 0,6%.

ИК-спектры лигнинов почв (рис. а, б) показывают значительное содержание карбоксильных групп (~1720 $см^{-1}$), в то время как четкий пик карбонильных групп, сопряженных с ароматическим кольцом (1650 $см^{-1}$), проявляющийся у лигнинов растений, отсутствует. В спектрах лигнинов почвы наиболее интенсивной полосой становится 1600 $см^{-1}$, тогда как 1510 $см^{-1}$ присутствует лишь в виде плеча в образцах Л-ДК-10, Л-ДК-20 (рис. а) и Л-ГМ-10 (рис. б). У Л-ГМ-20 она полностью пропадает. Известно, что с появлением дополнительных функциональных групп в бензольном кольце интенсивность 1510 $см^{-1}$ снижается. Следовательно, с увеличением глубины горизонта ароматическая структура лигнина ГМ меняется более значительно по сравнению с ДК.

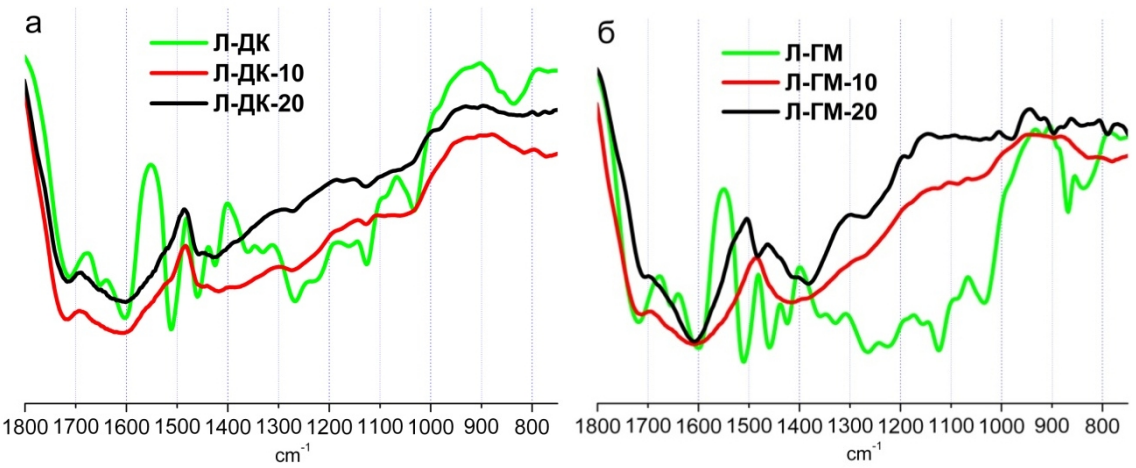
Различия в относительной интенсивности полосы 1460 $см^{-1}$ образцов Л-ДК и Л-ГМ обусловлены различным содержанием метоксильных групп. В спектрах почвенных лигнинов ДК эта полоса превращается в плечо. У Л-ГМ-20 она пропадает полностью, что соответствует данным НБО (табл. 1) о значительном снижении метоксилированных фрагментов в этом образце. В области 1400 $см^{-1}$ (деформационные колебания (ДК) -ОН, С-О валентные колебания (ВК) фенольных -ОН, ассиметричные колебания COO^- [4]), у Л-ГМ-10 и Л-ГМ-20 наблюдается относительный прирост полос 1417 и 1380 $см^{-1}$, соответственно, тогда как при переходе от Л-ДК-10 к Л-ДК-20, наоборот, наблюдается снижение. Элементный анализ (табл. 2) подтверждает возрастание показателя O/C в образцах ДК при увеличении глубины более чем в три раза, у образцов ГМ эта тенденция не столь сильна.

У образцов ГМ наблюдается снижение интенсивности поглощения около 1100 $см^{-1}$ с ростом глубины (1163 $см^{-1}$ – ВК С=О в сложноэфирных группах (типично для травянистых лигнинов); 1125 $см^{-1}$ – ДК С-Н (плоскостные) сирингильного кольца; 1136–1070 $см^{-1}$ – С-ОН в алифатике и С-О в алифатических эфирах [4]), которое значительно более выражено по сравнению с ДК. Возможно в результате окисления алифатических гидроксильных групп в боковых пропановых цепочках звеньев лигнина.

Эти закономерности указывают на структурные элементы лигнина, наиболее подверженные изменениям, в условиях формирования почв, которые уже были отмечены в литературе [5]. Соотношение H/C ≤ 1 (табл. 2) подтверждает ароматический характер образцов лигнина из почв. У образцов ДК ароматичность снижается с ростом глубины, в то время как у ГМ почти не меняется.

Таблица 1. Состав в мол.% основных продуктов нитробензольного окисления (НБО) лигнинов почвообразующих растений: Л-ДК (1), Л-ГМ (4), и почвенных горизонтов: Л-ДК-10 (2), Л-ГМ-10 (5), и Л-ДК-20 (3), Л-ГМ-20 (6), с глубин 0–10 и 10–20 см, соответственно

Продукт НБО	1	2	3	4	5	6
Фенол	1,7	10,6	16,0	0,5	15,3	16,7
Гваякол	0,5	21,0	2,6	0,1	–	–
n-гидроксибензальдегид	5,1	4,3	4,8	2,6	12,9	76,2
Ванилин	55,8	44,4	52,3	50,4	48,4	7,0
Ацетогваякон	0,4	–	–	0,5	–	–
Ванилиновая кислота	1,9	–	–	0,9	–	–
Сиреневый альдегид	32,8	19,7	24,2	43,2	23,4	–
Сирингильная кислота	0,6	–	–	0,7	–	–



ИК-спектры лигнинов ДК (а) и ГМ (б)

Таблица 2. Элементный состав лигнинов почв и почвообразующих растений ДК и ГМ

Образец	C, %	H, %	O, %	H/C	O/C
Л-ДК	63,70	5,20	31,10	0,98	0,37
Л-ДК-10	51,12	4,59	44,29	1,08	0,65
Л-ДК-20	46,66	4,77	48,57	1,23	0,78
Л-ГМ	61,09	5,42	33,49	1,06	0,41
Л-ГМ-10	45,75	3,75	50,51	0,98	0,83
Л-ГМ-20	31,37	2,84	65,79	1,09	1,57

Таким образом, можно констатировать, что в гидрометаморфизованных черноземах процессы микробной трансформации структуры лигнина проходят более активно, чем в дисперсно-карбонатных черноземах.

Исследования были выполнены на базе Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми НЦ.

Список литературы

1. Чимитдоржиева Э.О. Запасы углерода в черноземах и каштановых почвах Западного Забайкалья и эмиссия CO_2 : автореф. дис. … канд. биол. наук. Улан-Удэ, 2011. 21 с.
2. Герасимова М.И. География почв России. М., 2007. 333 с.
3. Buurman P., Schellekens J., Fritze H., Nierop K.G.J. Selective depletion of organic matter in mottled podzol horizons // Soil Biol. Biochem. 2007. Vol. 39, N2. Pp. 607-621.
4. Tinti A., Tugnoli V., Bonora S., Francioso O. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review // Journal of Central European Agriculture. 2015. Vol. 16, N1. Pp. 1-22.
5. Abelenda M.S., Buurman P., Camps Arbestain M., Kaal J., Martinez-Cortizas A., Gartzia-Bengoetxea N., Macías F. Comparing NaOH-extractable organic matter of acid forest soils that differ in their pedogenic trends: A pyrolysis-GC/MS study // Eur. J. Soil Sci. 2011. Vol. 62, Pp. 834-848.

НАБУХАНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДЕ, ПОДВЕРГШЕЙСЯ ВОЗДЕЙСТВИЮ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ УЛЬТРАВЫСОКИХ ЧАСТОТ

И.Е. Стась, А.В. Михейлис

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул (Россия), e-mail: sanyamihei1994@yandex.ru

Набухание – это процесс поглощения или сорбции низкомолекулярных жидкостей (или их паров) полимером. При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости проникают между элементами надмолекулярной структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы, – внутриструктурное набухание. Набухание сопровождается увеличением его массы, объема и изменением конформации макромолекул. Таким образом, на скорость и степень набухания полимера существенное влияние оказывает природа растворителя и его свойства [1, 2].

Вода – самый сильный природный растворитель: в воде растворяются в той или иной степени все вещества. В воде набухают полимеры, содержащие достаточно большое количество полярных групп, например, желатин, агар-агар и др. Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) также относится к этой группе полимеров, так как представляет собой производное целлюлозы, в которой карбоксилметильная группа ($-CH_2-COOH$) соединяется с гидроксильными группами глюкозных мономеров [3].

Воздействие электромагнитного поля (ЭМП) существенно изменяет свойства и, предположительно, структуру воды [4]. Об усилении когезионного взаимодействия в водной среде свидетельствует обнаруженное экспериментально увеличение поверхностного натяжения и теплоты испарения воды, а также замедление ее испарения при комнатной температуре. Изменяется также электропроводность и pH воды [5]. Следовательно, можно ожидать изменение скорости диффузии и характера сольватационных процессов в облученной воде, которые, в свою очередь, и определяют скорость и степень набухания полимера. Проведенные ранее исследования показали изменение степени набухания желатина в воде, подвергшейся воздействию ЭМП с варьируемой частотой радиочастотного диапазона [6].

В работе использованы образцы низкозамещенной КМЦ (4%) в Н-форме. Степень набухания α характеризует увеличение массы или объема полимера в результате набухания его в определенных условиях (форма и размеры образца, продолжительность, температура и др.).

Расчет α вели по формуле:

$$\alpha = \frac{V_{кон} - V_{нач}}{V_{нач}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $V_{кон}$ и $V_{нач}$ –объем образца полимера после и до набухания.

Константу скорости процесса набухания рассчитывали по уравнению:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_m}{V_m - V_\tau}, \quad (2)$$

где V_m – максимальный объем набухшей КМЦ, V_τ – объем КМЦ в момент времени τ. Данное уравнение линейно в координатах $\ln[V_m/(V_m - V\tau_t)] - \tau$. Константу скорости находили из наклона прямой в соответствующих координатах.

Воду облучали в течение 3 ч полем заданной частоты. Облученную воду выдерживали в герметично закрытой посуде в течение 3 дней. Затем в 6 градуированных пробирок насыпали по 0,1 г КМЦ, определяли ее объем, после чего в 3 пробирки наливали необлученную воду, а в остальные – облученную воду. Общий объем системы составлял 6 мл. Для изучения зависимости степени набухания от pH воду подкисляли или подщелачивали с помощью разбавленных растворов соляной кислоты или щелочи. Эксперименты проводили при температуре 18–19 °С. Каждые 30 с фиксировали объем набухшего полимера до прекращения видимых изменений. Из полученных данных рассчитывали степень набухания, а также константу скорости.

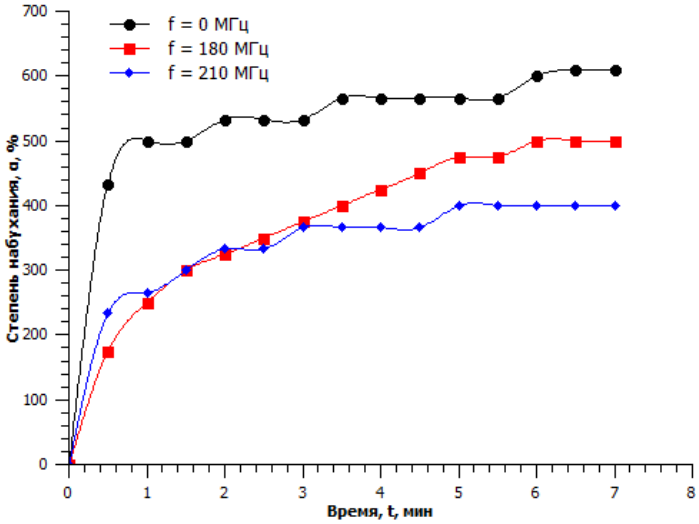
Определена степень набухания КМЦ в необлученной и облученной (f = 180 и 210 МГц) воде. Выбор частот обусловлен тем, что максимальное увеличение электропроводности воды наблюдалось в результате воздействия поля частотой 180 МГц, а максимальное увеличение pH – 210 и 230 МГц. Изучена кинетика процесса набухания. Процесс набухания полимера протекает быстро – увеличение его объема происходит в течение 5–6 мин (рис.). В облученной воде КМЦ набухает хуже – конечное значение степени набухания на 100–200% ниже.

По уравнению 2 рассчитаны константы скорости набухания КМЦ. Данные представлены в таблице 1. При набухании КМЦ в воде, облученной полем частотой 180 МГц, скорость процесса вдвое меньше по сравнению с необлученной водой. Данные, полученные для набухания КМЦ в необлученной воде и воде, облученной полем 210 МГц, свидетельствуют о равенстве скоростей процесса.

Поскольку в результате полевого воздействия на воду изменяется ее pH, то изменения в степени и скорости набухания могли быть следствием изменения pH воды и, соответственно, степени диссоциации карбоксиметильных групп, что, в свою очередь, изменяет силы межмолекулярного притяжения и степень сольватации ВМС. Поэтому более корректно изучать процессы набухания при контролируемом значении pH.

Определена степень набухания КМЦ в воде в интервале pH = 2,0–10. Соответствующие значения pH создавали, добавляя к воде растворы HCl или NaOH. Проведенные исследования показали, что процесс набухания КМЦ протекает быстро – основное увеличение объема полимера происходит в первые 3-4 мин. За последующие 3–4 мин эксперимента скорость набухания резко снижается.

Степень набухания КМЦ зависит от pH среды, достигая максимальной степени в щелочной области, где КМЦ переходит в Na-форму (табл. 2). При этом макромолекулы Na-КМЦ ионизируются, приобретая отрицательный заряд, между ними возникают силы отталкивания, что облегчает раздвижение молекул полимера и проникновение в пространство ме-



Кинетические кривые набухания КМЦ в необлученной и облученной воде при T = 20 °С

Таблица 1. Константы скорости процесса набухания КМЦ в необлученной и облученной воде (T = 20 °С)

f, МГц	0	180	210
$K \cdot 10^2$, $с^{-1}$	2,0±0,5	1,0±0,2	1,9±0,3

жду ними молекул растворителя. В достаточно концентрированных растворах щелочи (pH = 11) набухание становится неограниченным и образуется студень КМЦ.

Было установлено изменение степени набухания КМЦ при использовании воды, облученной полем частотой 180 МГц. В облученной воде наблюдается как увеличение, так и снижение предельной степени набухания. Она заметно возрастает при pH = 3,0 и 4,5 и снижается при pH = 2,0 и pH ≥ 7. Максимальная степень набухания КМЦ в необлученной воде наблюдается при pH = 9,1 она достигает 975%, а минимальная – при pH = 4,5 (α = 650%), в облученной воде максимальная степень набухания наблюдается при pH = 3 и составляет 900%, минимальная – при pH=10 (α = 650%) (табл. 2). Таким образом, если сравнить значения α КМЦ для облученной и необлученной воды, то можно заметить резкое снижение набухания полимера при использовании облученной воды (pH = 9,1) – на 300%, и его увеличение в кислой среде – на 75-125% (pH = 3,0–4,5). Минимальные различия наблюдаются в нейтральной и слабощелочной областях.

Проведенные исследования подтверждают гипотезу об изменении структуры воды в результате электромагнитного воздействия, что проявляется в изменении скорости ее диффузии в фазу полимера. Снижение степени набухания в облученной воде также может быть связано с уменьшением степени ионизации полярных групп макромолекул КМЦ, что приводит к снижению сил отталкивания между ними. Поскольку в работе использована низкозамещенная КМЦ, то количество ионогенных групп в макромолекуле невелико, невелика и роль электростатического фактора. С другой стороны, не исключен тот факт, что ионы гидроксила еще больше упорядочивают структуру облученной воды, замедляя скорость диффузии ее молекул в объем полимера. Возможно, что в кислой среде ионы водорода препятствуют структурированию воды, и эффект получается обратным.

Таблица 2. Предельные степени набухания КМЦ при различных значениях pH (вода облучена ЭМП частотой 180 МГц)

pH	2,0	3,0	3,9	4,5	7,0	8,0	9,1	10
$\alpha_{необл}$,%	875±13	775±10	725±8,7	650±5,6	750±9,1	850±12	975±15	800±11
$\alpha_{обл}$, %	775±10	900±15	800±9,8	775±11	700±7,3	800±11	675±7,1	650±6,5
Δα,%	-100	+125	+75	+125	-50	-50	-300	-150

Список литературы

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. 2-е изд. М., 1968. 314 с.
2. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. 272 с.
3. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья: монография. Барнаул, 2010. 167 с.
4. Chaplin M.F. A proposal for the structuring of water // Biophys. Chem. 2000. Vol. 83. Pp. 211–221.
5. Стась И.Е., Чиркова В.Ю., Штоббе И.А. Физико-химические процессы в электромагнитном поле ультравысоких частот: монография. Барнаул, 2015. 101 с.
6. Стась И.Е., Чиркова В.Ю., Тхоренко Р.В. Набухание биополимеров в облученной ЭМ полем воде // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всерос. конф. с междунар. участием. Барнаул, 2014. С. 109–111.

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

И.Е. Стась, А.В. Михейлис

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул (Россия), e-mail: sanyamihei1994@yandex.ru

В настоящее время возрастает интерес к исследованию изменений свойств водных растворов и дисперсий полимеров природного и искусственного происхождения в результате внешних воздействий. Среди подобных исследований можно отметить работу [1], в которой экспериментально обнаружен эффект структурирования воды α-аминокислотами и исследовано влияние низкоинтенсивного КВЧ-излучения (27–120 ГГц) на процессы структурирования воды и водных растворов аминокислот. В [2] изучено влияние электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на формирование надмолекулярных частиц в водных растворах негидролизованного полиакриламида. В [3] рассматривается возможность использования разрядно-импульсных технологий в пищевой промышленности с целью повышения гидратации биополимеров и улучшения физико-химических свойств продуктов. Все большую актуальность приобретают методы высокочастотной терапии при лечении органов дыхания и кровообращения. В основе таких исследований лежит идея о взаимосвязи структуры воды и растворенных в ней биоорганических молекул [4, 5].

Гидрофильные эфиры – это производные целлюлозы, получаемые при частичном замещении гидроксильных групп в целлюлозе другими радикалами, отличающимися повышенным сродством к воде. Феномен повышения гидрофильных свойств у такого полигидроксильного соединения, как целлюлоза, при ограниченном замещении ее гидроксильных групп на другие радикалы связан с существованием в ней системы прочных водородных связей, блокирующих ее взаимодействие с внешней природной средой, с водой, но разрушающейся при частичном замещении. Благодаря наличию сильнополярных гидроксильных и карбоксильных групп в макромолекуле КМЦ и интенсивному взаимодействию этих групп как внутри, так и между макромолекулами, степень асимметрии целлюлозной цепи значительно выше, чем у полимеров, не содержащих сильнополярных групп [6]. Поэтому макромолекула целлюлозы и ее производные относится к жесткоцепным полимерам, характеризующимся высокой степенью асимметрии макромолекул, которая может существенно изменяться в зависимости от различных факторов. В частности, в наших работах было показано, что использование в качестве растворителя воды, подвергшейся предварительной обработке низкоинтенсивным электромагнитным полем радиочастотного диапазона, приводит к изменению скорости и степени набухания биополимеров, изменению относительной вязкости их растворов [7-8]. Исходя из гипотезы об изменении структурной организации воды в результате полевого воздействия, которая в настоящее время является одной из самых распространенных и широко обсуждаемой в литературе [9], можно предположить изменение степени гидратации полярных и ионогенных групп КМЦ в облученной воде. В результате должна измениться конформация макромолекул, что можно обнаружить по изменению мутности исследуемых образцов. Она прямо пропорциональна оптической плотности растворов и зависит от эффективного радиуса частиц растворенного либо диспергированного вещества (полимера).

Цель данной работы – исследование оптических свойств растворов Na-КМЦ и суспензий КМЦ и в воде, подвергшейся воздействию ЭМП различной частоты, и определение среднего радиуса частиц полимера.

Низкозамещенная КМЦ (4%) плохо растворяется в воде из-за незначительного числа ионогенных групп, способных к гидратации, поэтому при смешении с водой образуются гетерогенные системы – суспензии. Суспензии с массовой концентрацией 0,2% готовили на необлученной и облученной (в течение 3 ч) полем различной частоты (в диапазоне 170–260 МГц) деионизованной воде путем 3-часового перемешивания навески КМЦ с водой. Определяли оптическую плотность указанных систем при трех длинах волн и по уравнению Геллера определяли средний радиус частиц. Мутность рассчитывали по уравнению $\tau = 2,3D/l$, где D – оптическая плотность образца; l – толщина кюветы, м.

Мутность дисперсий в облученной воде оказалась существенно выше – для воды, облученной полем 190 и 240 МГц – почти в два раза. Лишь для частот 220 и 230 МГц мутность необлученных и облученных систем совпадала. Суспензии, приготовленные на облученной воде, характеризовались более высокой вязкостью, причем существовала корреляция между увеличением вязкости, мутности и размером частиц – максимальное изменение указанных параметров наблюдалось для указанных частот ЭМП – 190 и 240 МГц.

При смешении КМЦ с раствором 1,5 М щелочи происходило растворение полимера. Для образцов, приготовленных с использованием облученной воды, наблюдались более низкие значения мутности. Эффект проявился при частотах 210 и 220 МГц. Мутность для данных растворов оказалась ниже на 24–30%. Они были также менее вязкими.

Более подробно изучены оптические свойства растворов Na-КМЦ со степенью замещения 20,7%, которая достаточно хорошо растворима в воде. Для облучения воды первоначально была выбрана частота 170 МГц, так как именно в результате облучения воды полем указанной частоты наблюдалось максимальное изменение свойств воды (электропроводности, поверхностного натяжения и т.д.). Установлено, что увеличение продолжительности электромагнитной обработки воды приводит к получению более мутных растворов, что может быть обусловлено снижением растворимости Na-КМЦ и образованием агрегатов макромолекул полимера. Максимальные различия мутности наблюдались при длине волны λ = 400 нм – мутность 0,5% раствора полимера, приготовленного на облученной воде, превышала мутность контрольных образцов более чем в два раза. Показано, что электромагнитная обработка воды приводила к увеличению размера частиц полимера на 26%.

При увеличении концентрации растворов полимера размер частиц полимера практически не изменялся в изученном диапазоне, однако в облученной воде оказался существенно выше (табл. 3).

Средний размер частиц полимера зависел также от частоты ЭМП, воздействию которого подвергалась вода. Наиболее крупные частицы соответствовали частотам 170 и 240 МГц (табл. 4).

Обнаруженные эффекты можно объяснить с позиции структурирования воды при полевом воздействии. Наличие сольватного слоя на поверхности частиц полимера препятствует их слипанию при столкновении – адсорбционно-сольватный фактор агрегативной устойчивости. Ослабление их сольватации в структурированной воде приводит к образованию более крупных агрегатов, в результате чего рассеяние света увеличивается, а течение жидкости, содержащей более крупные агрегаты, затрудняется. В щелочной среде структура облученной воды изменяется, что приводит к противоположному эффекту – снижению мутности и вязкости растворов КМЦ.

Таблица 1. Мутность (τ) и средний радиус (r) частиц 0,2% суспензий КМЦ, приготовленных на необлученной и облученной ЭМП воде (f – частота ЭМП)

f, МГц	0	180	190	200	210	230	240	250	260
τ, м$^{-1}$	6,4	11	12	10	10	6,4	13	10	11
r, нм	114	130	135	130	130	114	140	130	135

Таблица 2. Зависимость мутности 0,2% щелочных растворов Na-КМЦ от частоты ЭМП при λ = 400 нм

f, МГц	0	200	210	220	230
τ, м$^{-1}$	4,6±0,4	4,6±0,4	3,5±0,3	3,2±0,3	4,6±0,4

Таблица 3. Средний радиус частиц Na-КМЦ, приготовленных на необлученной и облученной ЭМП воде (f = 170 МГц, T = 298 K, $t_{обл}$ = 3 ч)

С, %	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\bar{r}$, *нм* (необл)	126±5	126±4	132±5	132±6	126±5
$\bar{r}$, *нм* (обл.)	155±7	169±10	143±8	156±7	156±6

Таблица 4. Зависимость мутности 0,2% растворов Na-КМЦ и среднего размера частиц от частоты ЭМП (λ = 400 нм)

f, МГц	0	170	180	200	220	240
τ, м$^{-1}$	0,9	2,3	0,7	1,7	1,4	2,3
$\bar{r}$, *нм*	126±4	169±10	126±6	132±6	143±8	169±10

Список литературы

1. Синицын Н.И., Елкин В.А., Синицына Е.А. и др. Структуризация воды аминокислотами разных классов // Бюллетень медицинских интернет-конференций. 2012. Т. 2, №6. С. 367–374.
2. Федусенко И.В., Кленин В.И., Клохтина Ю.И. Влияние электромагнитного поля СВЧ диапазона на морфологию водных растворов поливинилового спирта // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2007. Т. 7, №1. С. 48–55.
3. Нагдалян А.А., Оботурова Н.П. Влияние электрогидравлического эффекта на гидратацию биополимеров // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2012. №12. С. 74–78.
4. Савостикова О.Н. Гигиеническая оценка влияния структурных изменений в воде на ее физико-химические и биологические свойства: автореф. дисс. ... канд. мед. наук. М., 2008. 26 с.
5. Лященко А.К. Структура воды, миллиметровые волны и их первичная мишень в биологических объектах // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2007. №8-9. С. 62–77.
6. Евстигнеев Э.И., Павлова Е.А., Удовенко Н.К., Алиев Р.Г. Химия древесины и синтетических полимеров. Часть 1. Строение, свойства, химические реакции и производные целлюлозы. СПб., 2010. 47 с.
7. Стась И.Е., Чиркова В.Ю., Иванов А.В. Вязкостные и оптические характеристики щелочных растворов Na-КМЦ в облученной электромагнитным полем воде // Химия растительного сырья. 2015. №4. С. 31–37.
8. Стась И.Е., Чиркова В.Ю., Минин М.И. Вязкость растворов желатина, приготовленных на облученной электромагнитным полем воде // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2016. №2. С. 32–36.
9. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды // Успехи физических наук. 2006 . Т. 176, №8. С. 833–845.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ Na-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.Е. Стась, А.В. Михейлис

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул (Россия), e-mail: sanyamihei1994@yandex.ru

Физико-химические свойства гетерогенных и гомогенных сред определяются не только параметрами компонентов системы, но и их взаимодействием, приводящим к переорганизации системы и процессов в них протекающих, в том числе к появлению замеряемых откликов на внешнее воздействие. Общей закономерностью поведения большинства таких систем является их низкая устойчивость по отношению даже к слабым возмущениям [1]. Многочисленные эксперименты позволили установить, что электромагнитное поле (ЭМП) влияет на взаимодействие структурных компонентов воды, водных растворов и дисперсных систем, включающих ассоциаты из молекул одного вида, гидратированные аквакомплексы, коллоидные частицы и другие дискретные образования, приводя к изменению свойств указанных систем [2–5].

При растворении полиэлектролитов, к которым относится натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, в ионизирующем растворителе происходит диссоциация ионогенных групп с образованием заряженных полиионов. Конформация полииона определяется величиной и распределением зарядов вдоль макромолекулярной цепи, то есть является функцией степени ионизации. Свойства растворов полиэлектролита определяются сложным характером ионных взаимодействий, происходящих в растворе. Фиксированное расположение ионогенных групп в макромолекуле, дискретность распределения заряда, несоизмеримость чисел зарядов полимерного и низкомолекулярного ионов, их различная вероятность взаимного распределения в растворе – факторы, которые влияют на специфику ионизации полимерной молекулы. В зависимости от преобладания того или иного фактора каждый из перечисленных процессов может оказывать в различной степени влияние на ионизацию макромолекулы в растворе [6].

Одним из наиболее легко определяемых и непосредственно связанных с конформацией макромолекул в растворе свойством растворов полимеров является их вязкость. Изучение температурной зависимости вязкости позволяет рассчитать энергию активации. Энергия активации вязкого течения характеризует величину межмолекулярного взаимодействия и прочностью структурных образований в растворах ВМС [7].

Целью данной работы явилось изучение влияния облучения электромагнитным полем ультравысокой частоты (170 МГц) воды на вязкость и энергию активации вязкого течения разбавленных растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ).

В качестве образца полимера использовали Na-КМЦ производителя ООО ПКФ «Полиэкс-Сибирь» (марка 75/400), с содержанием карбоксиметильных групп 20,7%. Исходный полимер очищали 96%-ным этиловым спиртом, подкисленным 90%-ной уксусной кислотой до pH = 5, до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину и на хлорид-ионы с раствором нитрата серебра. Полимер высушивали до постоянной массы при температуре 120^0 С. 0пределение количества карбоксиметильных групп проводили с помощью кондуктометрического титрования соляной кислотой [8]. Использованная в работе вода, очищенная с помощью ионитов и обратного осмоса на деионизаторе воды ДВ-301, имела удельную электропроводность $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ См/м, pH = 6,3.

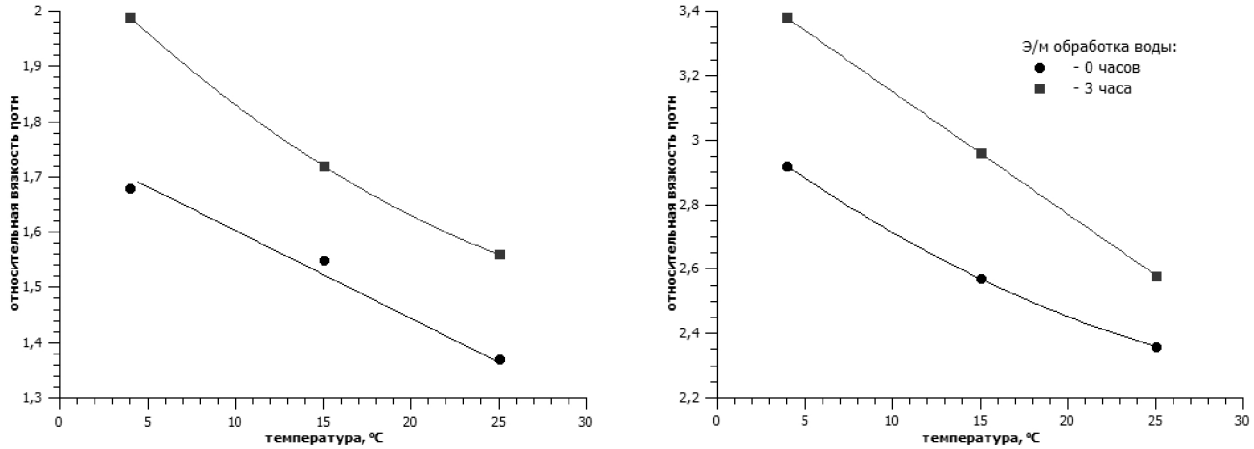
Источником электромагнитного поля являлся высокочастотный генератор Г3-119А (Россия), выходное напряжение – 20–22 В, мощность генератора – 1 Вт. Для облучения воды использовали ячейку емкостного типа.

Для приготовления 0,1–0,5% растворов Na-КМЦ использовали воду, облученную ЭМ полем различной частоты, в течение 3 ч. В конические колбы помещали навеску Na-КМЦ, определенный объем воды и растворяли полимер при перемешивании в течение 3 ч до образования однородной системы. Полученный раствор оставляли на сутки. В качестве контрольных образцов использовали аналогичные растворы, приготовленные на необлученной воде. Растворы полимера имели pH = 8,0–8,2. Относительную вязкость полученных растворов определяли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 (d=1,31мм) по отношению времени истечения раствора полимера к времени истечения воды. Время определяли с помощью электронного секундомера с точностью ± 0,01 с. Необходимую температуру поддерживали с помощью термостата ТЖ-ТБ-01 (точность поддержания температуры ± 0,1 °С). Измерения проведены в интервале температур 4–25° С. Выбор температур обусловлен тем, что ранее [4] на примерах растворов желатина было показано, что при повышенных температурах различия в вязкости облученных и необлученных систем исчезает, что очевидно связано с разрушающим действием теплового движения на структуру воды. Энергию активации вязкого течения жидкости рассчитывали из тангенса угла наклона температурной зависимости вязкости в аррениусовых координатах *ln η -1000/T:*

$$\ln \eta = \ln \beta + \frac{E}{R} \cdot \frac{1000}{T},$$

где η – относительная вязкость; β – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – газовая постоянная, T – температура, К.

Изучена температурная зависимость вязкости растворов Na-КМЦ. В интервале 4–25 °С вязкость растворов на облученной воде (170 МГц) оказалась существенно выше (рис. 1), причем эффект возрастал с понижением температуры. Так, если при температуре 25 °С разница в вязкости 0,4% облученной и необлученной систем составляла 9,3%, то при ее понижении до 4 °С она возрастала до 16%. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен изменением степени сольватации полярных групп полимера, что, в свою очередь, приводит к изменению конформации макромолекул в растворе и характера течения жидкости. Тепловое движение препятствует структурированию воды, поэтому при повышении температуры эффективность электромагнитной обработки воды снижается, и свойства растворов Na-КМЦ изменяются в меньшей степени.



а *б*

Рис. 1. Относительная вязкость растворов Na-КМЦ при различных температурах: а) 0,1%; б) 0,4%

Из температурной зависимости η рассчитаны значения энергии активации вязкого течения жидкости (табл.). При увеличении концентрации раствора полимера энергия активации возрастает вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия, что увеличивает сопротивление течению жидкости. Установлено существенное возрастание E_a для растворов, приготовленных на воде, подвергшейся электромагнитной обработке. Для 0,1% растворов возрастание энергии активации составило 22%, а для более концентрированных (0,4%) – 27%. Очевидно, что в более концентрированных растворах вероятность образования ассоциатов макромолекул выше и межмолекулярное взаимодействие выражено в большей степени. Поэтому эффект от электромагнитной обработки воды проявляется в большей степени.

Таким образом, проведенные исследования позволяют высказать предположение, что возрастание вязкости растворов и энергии активации вязкого течения жидкости при использовании в качестве растворителя облученной ЭМП воды при прочих равных условиях приводит к конформационным изменениям макромолекулярных клубков полимера из-за изменения степени взаимодействия молекул воды и полярных групп полимера.

Данные для расчета энергии активации и энергия активации вязкого течения 0,1% и 0,4% растворов Na-КМЦ

1000/T	3,36	3,47	3,61	Энергия активации, кДж/моль
C = 0,1%				
$\ln \eta^0_{отн}$	0,315	0,436	0,520	6,73
$\ln \eta^3_{отн}$	0,445	0,541	0,689	8,20
C = 0,4%				
$\ln \eta^0_{отн}$	0,859	0,942	1,07	7,04
$\ln \eta^3_{отн}$	0,948	1,09	1,22	8,97

Список литературы

1. Стехин А.А., Яковлева Г.В. Структурированная вода: нелинейные эффекты. М., 2008. 320 с.
2. Стась И.Е., Чиркова В.Ю., Штоббе И.А. Физико-химические процессы в электромагнитном поле ультравысоких частот. Барнаул, 2015. 101 с.
3. Стась И.Е., Репейкова Л.Ю. Физико-химические закономерности эволюции коллоидных наносистем в жидкой дисперсионной среде под влиянием электромагнитных полей. Барнаул, 2013. 100 с.
4. Стась И.Е., Чиркова В.Ю., Иванов А.В. Вязкостные и оптические характеристики щелочных растворов Na-КМЦ в облученной электромагнитным полем воде // Химия растительного сырья. 2015. №4. С. 31–37.
5. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Михайлова О.П. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на адсорбционную способность ионогенных ПАВ // Журнал физической химии. 2010. Т. 84, №12. С. 2128–2132.
6. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. Изд. 3. М., 1981. 656 с.
7. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. 2 изд. М., 1968. 314 с.
8. Базарнова Н.Г. Химия древесины и ее основных компонентов: методическое пособие. Барнаул: АлтГУ, 2002. 50 с.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННЫХ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

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),
e-mail: markin@chemwood.asu.ru

В настоящее время перспективным является направление химического модифицирования отходов растительного происхождения с целью получения из них высокомолекулярных композиций, обладающих комплексом полезных свойств. Важную часть таких исследований занимает получение карбоксиметилированных производных, росторегулирующие свойства которых активно изучаются [1, 2]. Ранее разработаны способы карбоксиметилирования растительного сырья [3–5]. Однако реологические свойства водных растворов продуктов карбоксиметилирования растительного сырья изучены недостаточно. Известно только поведение глинистых суспензий с добавкой карбоксиметилированной древесины [6].

Цель нашего исследования – изучение реологических свойств водных растворов карбоксиметилированных отходов растительного происхождения.

Изучение реологических свойств растворов полимеров позволяет оценить их надмолекулярную структуру и устойчивость во времени. В качестве объектов исследования нами взяты карбоксиметилированные биополимерные композиции, полученные на основе растительного сырья (опилки древесины сосны, половы овса, лузги подсолнечника) без предварительного разделения на отдельные компоненты исходного материала. Их химический состав приведен в таблице 1.

Исследование реологических свойств биополимерных композиций проводили на ротационном вискозиметре Haake VT-550. Изучали характер течения препаратов с концентрацией 2 г/л в 6% NaOH, а также 1,5- и 3% водных растворов. Эксперимент проводили с интервалом в 8 месяцев (18.03.2015 по 09.11.2015).

Вискозиметрический метод представляет собой достаточно доступный и простой с точки зрения исследователя метод изучения физико-химических характеристик растворов полимеров. В ротационном методе вискозиметрии момент вращения ротора является мерой вязкости. Вращающийся с постоянной скоростью ротор вискозиметра при погружении в жидкость встречает сопротивление равномерному вращательному движению, на валу двигателя возникает тормозящий момент, прямо пропорциональный вязкости среды. Специфика реологического процесса обусловлена химическим строением макромолекул, для которых особое значение имеет расположение функциональных групп, определяющее специфическое поведение полиэлектролитных макромолекул в водных системах, их взаимное отталкивание. Силы межмолекулярного взаимодействия существенно зависят от вида жидкости [7].

Основным компонентом изучаемых полимерных композиций является карбоксиметилированная целлюлоза. Водные растворы Na-КМЦ являются неньютоновскими жидкостями (т.е. зависимость между скоростью их течения градиентом давления нелинейна) и имеют характер аномалии вязкого течения, свойственный псевдопластикам [8]. Для таких жидкостей при увеличении скорости сдвига уменьшается вязкость раствора. По литературным данным карбоксиметилированный лигнин снижает относительную вязкость щелочных растворов КМД [9].

Результаты наших исследований показали, что как водные, так щелочные растворы исследуемых биопрепаратов проявляют псевдопластический характер течения при определенных величинах напряжения и скорости сдвига: вязкость этих жидкостей снижается при возрастании скорости сдвига (рис. 1–6). Следует отметить, что вязкость исходного раствора КМЦ в 6% NaOH выше, чем в аналогичных растворах карбоксиметилированных отходов растительного происхождения (рис. 1).

С увеличением концентрации водного раствора изучаемых препаратов существенных изменений в характере кривых вязкости не наблюдается (рис. 2, 3).

Карбоксиметилцеллюлоза способна формировать вязкий коллоидный раствор, длительное время не утрачивающий своих свойств. С течением времени вязкость ее 1,5% водного раствора увеличивается (рис. 4). Аналогичным образом ведут себя 1,5- и 3% водные растворы КМД и других карбоксиметилированных биополимерных композиций (рис. 5, 6).

Состав продуктов карбоксиметилирования различных видов растительного сырья

Исходное сырье	Свойства продуктов карбоксиметилирования, %			
	Карбоксиметилированная целлюлоза	Карбоксиметилированный лигнин	КМГ	Растворимость в воде
Опилки древесины сосны (КМД)	32,4±0,5	16,5±0,2	29,3±0,3	46,6±0,9
Полова овса (КМО)	28,7±0,4	12,4±0,3	13,3±0,3	75,2±0,8
Подсолнечная лузга (КМП)	21,5±0,7	17,1±0,4	19,0±0,4	59,6±1,3

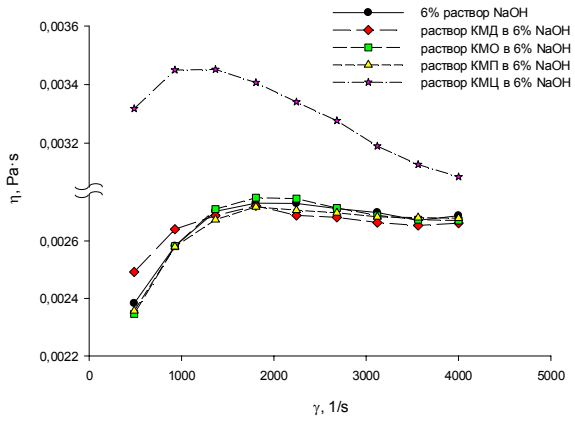


Рис. 1. Кривые вязкости исследуемых препаратов в 6% NaOH

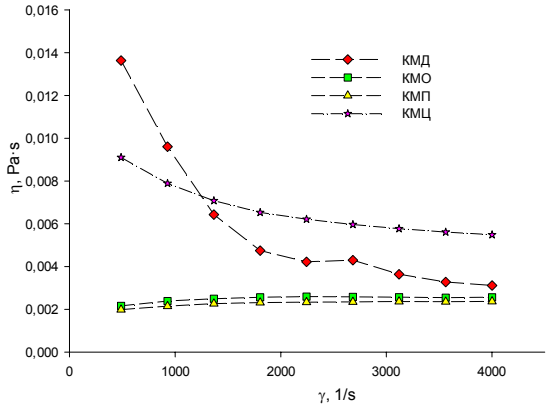


Рис. 2. Кривые вязкости 1,5% водных растворов исследуемых препаратов

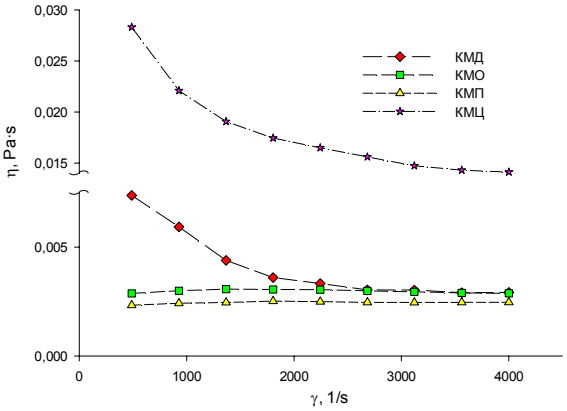


Рис. 3. Кривые вязкости 3% водных растворов исследуемых препаратов

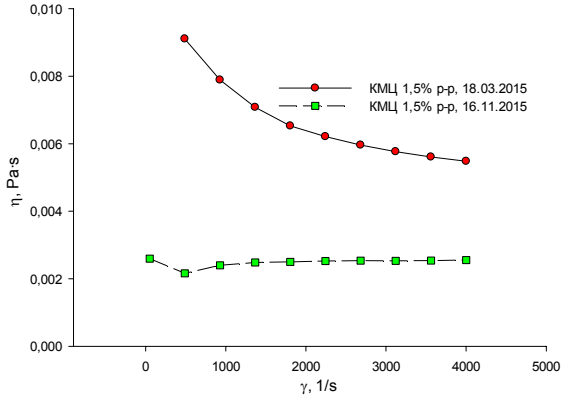


Рис. 4. Влияние продолжительности хранения на характер вязкости 1,5% водного раствора КМЦ

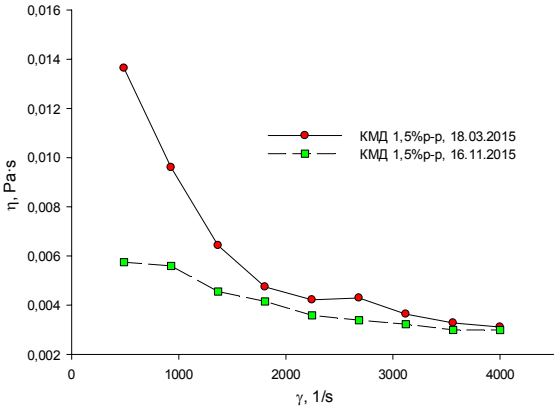


Рис. 5. Влияние продолжительности хранения на характер вязкости 1,5% водного раствора КМД

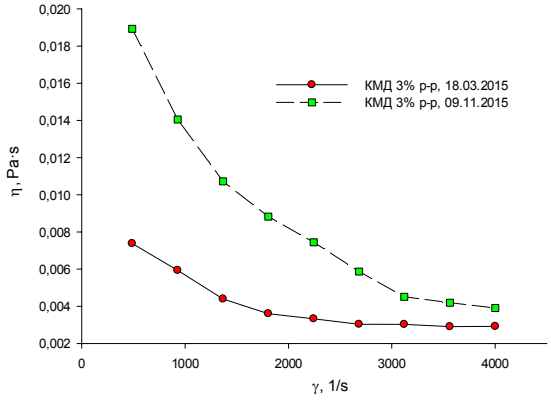


Рис. 6. Влияние продолжительности хранения на характер вязкости 3% водного раствора КМД

Таким образом, как водные, так щелочные растворы исследуемых биопрепаратов проявляют псевдопластический характер течения при определенных величинах напряжения и скорости сдвига. Карбоксиметилцеллюлоза в составе карбоксиметилированных биополимерных композиций на основе опилок древесины сосны, половы овса, лузги подсолнечника способна формировать вязкий коллоидный раствор, длительное время не утрачивающий своих свойств.

Список литературы

1. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Исследование влияния карбоксиметилированного растительного сырья на активность прорастания яровой мягкой пшеницы // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 249–253.
2. 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.
3. Патент 2131884 (РФ) Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, А.И. Галочкин, И.В. Токарева. 1999.
4. 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.
5. Патент 2135517 (РФ) Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Н.Г. Базарнова, И.В. Токарева, А.И. Галочкин, В.И. Маркин. 1999.
6. Базарнова Н.Г., Чубик П.С., Хмельницкий А.Г., Галочкин А.И., Маркин В.И. Карбоксиметилированная древесина – химический реагент для приготовления буровых растворов // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74, №4. С. 660–666.
7. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М., 2003. 312 с.
8. Тураев А.С., Шомуротов Ш.А., Мухамеджанов М.Ю., Хайтметова С.Б., Ходжакова Д.А. Синтез и реологические свойства водных растворов комплексов карбоксиметилцеллюлозы с гидразидом изоникотиновой кислоты // Химия растительного сырья. 2008. №4. С. 35–40.
9. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика: монография. Барнаул, 2010. 167 с.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ КАРБОНИЗАЦИЕЙ ЛИГНИНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ПИХТЫ

И.П. Иванов, Н.М. Микова, Н.В. Чесноков, Е.В. Мазурова, Б.Н. Кузнецов

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

Одним из направлений разработки эффективных способов переработки лигнинсодержащего сырья в ценные продукты является термическая активация лигнина, выделенного из растительной биомассы, с целью получения пористых углеродных адсорбентов. Особое внимание исследователей привлекает использование «чистого» лигнина, практически не содержащего примесей минеральных компонентов и серы, для приготовления качественных пористых углеродных материалов [1, 2].

Цель настоящей работы – изучение влияния условий карбонизации на структуру и свойства нанопористых углеродных материалов (НУМ), получаемых в присутствии КОН из лигнина пихты, и исследование их свойств.

В качестве исходного материала использовали образцы лигнина, выделенного из древесины пихты методами щелочной и органосольвентной экстракции. Основные параметры варьирования синтеза НУМ включали использование как различного способа получения предшественника – этанольного лигнина (экстракция лигнина этанолом из древесины пихты в автоклаве ЭЛ) либо щелочного лигнина (делигнификация древесины раствором NaOH ЩЛ), так и различающиеся условия карбонизации (изменение температуры и интенсивности нагрева, изотермической выдержки при определенных температурах).

В объеме проведенных исследований был реализован способ получения углеродных материалов с заданной пористой структурой из новой группы объектов – лигнинов пихты, а преимущество подхода к получению наноструктурированных объектов обусловлено сочетанием ароматической природы углеродистого предшественника и осуществлением процесса карбонизации в присутствии щелочного активатора КОН [3, 4].

Установлена связь между природой выделенного лигнина и параметрами пористой структуры НУМ, получаемых в аналогичных условиях изменения скорости нагрева (от 5 до 40 °С/мин) при карбонизации. Выяснено, что вне зависимости от природы использованного предшественника осуществление процесса карбонизации в присутствии КОН, взятом в весовом соотношении 1 : 3, приводит к получению углеродных материалов с ожидаемой микропористой структурой.

На приборе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) изучена морфология поверхности образца ЭЛ, карбонизованного при 350 °С, и образца этанол-лигнина, карбонизованного при 350 °С а затем активированного в присутствии КОН. На представленном на рисунке 1-1 микроскопическом снимке видно, что в процессе пиролиза ЭЛ при 350 °С получается плотный спекшийся материал в виде монолитного блока. Развитие пористой структуры в образце этанол-лигнина (рис. 1-2) происходит при 800 °С в присутствии КОН, активирующая роль которого заключается в высвобождении летучих компонентов за счет комплекса термохимических реакций, в том числе интеркалирования активных частиц металла в межслоевом пространстве карбонизованной матрицы [1–3]. По-

вышение температуры предпиролиза ЭЛ от 350 до 650 °С приводит к некоторому снижению удельной поверхности от 2746 до 2329 м^2/г, при этом доля микропор размером 1,92–1,95 нм составляет ≤95%.

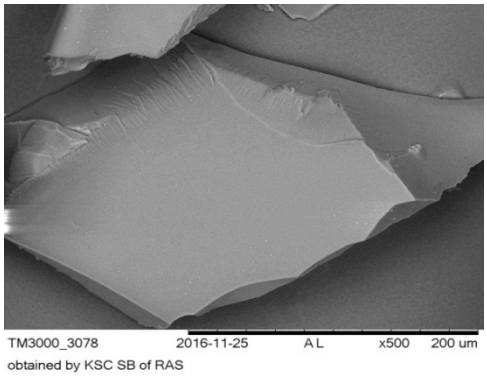
Анализ изотерм адсорбции азота при 77 К, полученных с использованием программного обеспечения ASAP 2020 Micromeritics, на активированных КОН углеродных образцах из щелочного (ЩЛ) и этанольного (ЭЛ) лигнина древесины пихты показал, что они по своей форме относятся к изотермам, характеризующим материалы с высокоразвитой микропористой структурой. Установлено, что изотермы образцов из ЩЛ, приготовленных при скоростях нагрева 5, 20 и 40 °С/мин до конечной температуры 800 °С, имеют практически однотипный характер адсорбции азота (рис. 2), что свидетельствует об относительно слабом влиянии интенсивности нагрева на развитие пористой структуры ПУМ.

В случае щелочного лигнина повышение скорости нагрева от 5 до 40 °С/мин заключается даже в некотором снижении значения $S_{БЭТ}$ (с 2219 до 2078 м^2/г) практически при одинаковом общем объеме пор (1,16–1,19 см^3/г), что, вероятно, связано с уширением размера микропор вследствие их частичного разрушения и образования мезопор, вызванного резким ростом давления образующихся газообразных продуктов внутри частицы образца. Соответствующие описываемым образцам микроснимки представлены на рисунке 3.

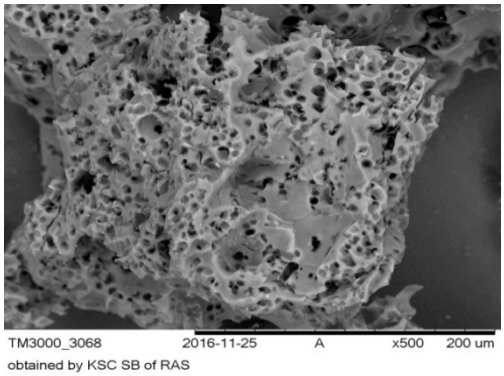
Установлено, что значения удельной поверхности НУМ, полученных активацией КОН этанол-лигнина, возрастали от 2788 до 3157 м^2/г при увеличении скорости нагрева от 5 до 40 °С/мин, что существенно превышает $S_{БЭТ}$ образцов из щелочного лигнина. Несколько отличающийся вид изотерм образцов из ЭЛ представлен на рисунке 4. Основной вклад в площадь удельной поверхности вносят микропоры (ширина пор ≤2 нм), объем которых составляет 1,16–1,27 см^3/г (для ЩЛ 0,85-0,97 см^3/г), а общий пористый объем ПУМ из ЭЛ достигает значений 1,3–1,9 см^3/г. Однако мезопоры также вносят вклад в $S_{БЭТ}$.

Определено, что средняя ширина пор углеродных материалов из щелочного лигнина составляет 2,10–2,30 нм, а для образцов НУМ из этанол-лигнина, полученных при скоростях нагрева 5 и 10 °С/мин – 1,88–1,92 нм. При этом значительная часть микропор сосредоточена в узком интервале 0,4–0,8 нм. Усиление интенсивности нагрева до 20 и 40 °С/мин приводит к появлению более широких пор размером до 2,23–2,43 нм, о чем свидетельствует появление петли десорбционного гистерезиса на изотермах НУМ из ЭЛ (рис. 4, кривые 3 и 4).

Влияние скорости нагрева на сорбционную активность пористых материалов, получаемых в присутствии КОН из этанольного и щелочного лигнинов пихты, демонстрирует рисунок 5. ПУМ из ЩЛ показывают близкие значения сорбции бензола от 0,88 до 0,99 г/г; пористые образцы из ЭЛ имеют аналогичные показатели в диапазоне от 1,05 до 1,4 г/г.



(1) ЭЛ – 350 °С



(2) ЭЛ – 350 + КОН, 1 : 3, 800 °С

Рис. 1. Микрофотографии образцов этанол-лигнина: карбонизованного при 350 °С (1) и ЭЛ, выдержанного в присутствии КОН при 350 °С, а затем активированного при 800 °С (2)

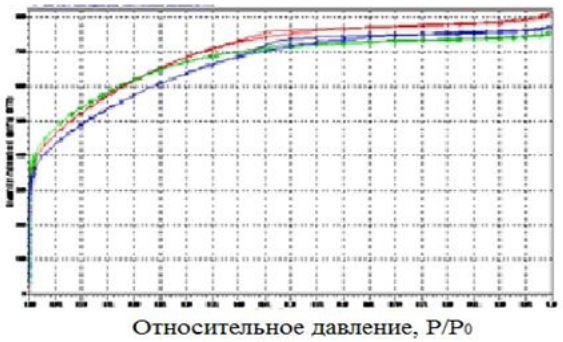
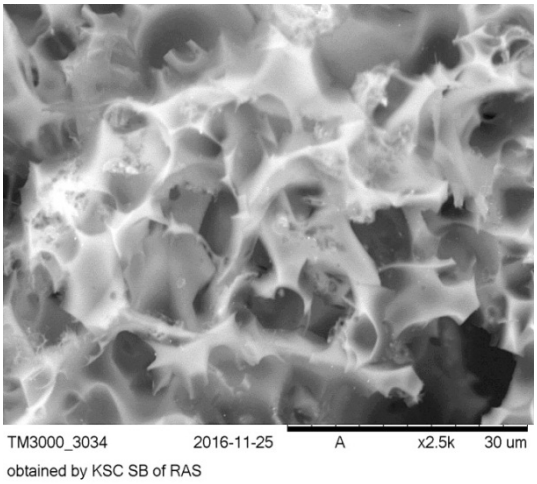
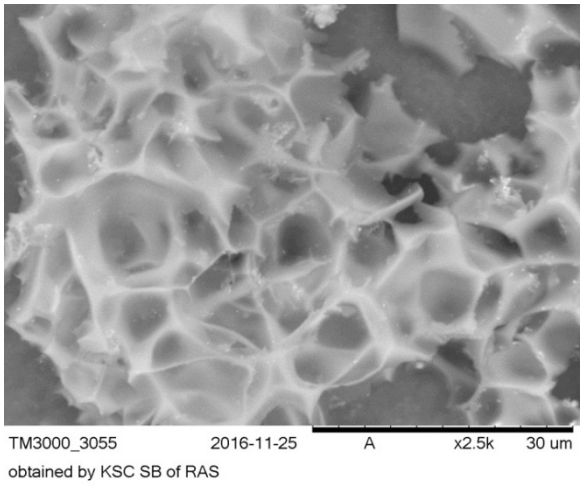


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота при 77 К для образцов НУМ, полученных активацией КОН щелочного лигнина пихты при интенсивности нагрева 5, 20 и 40 °С /мин до 800 °С



(1) ЩЛ + КОН, 1 : 3, 5 °С/мин



(2) ЩЛ + КОН, 1 : 3, 40 °С/мин

Рис. 3. Микрофотографии углеродных образцов щелочного лигнина, карбонизованногов присутствии КОН со скоростью нагрева 5 °С/мин (1) и 40 °С/мин (2)

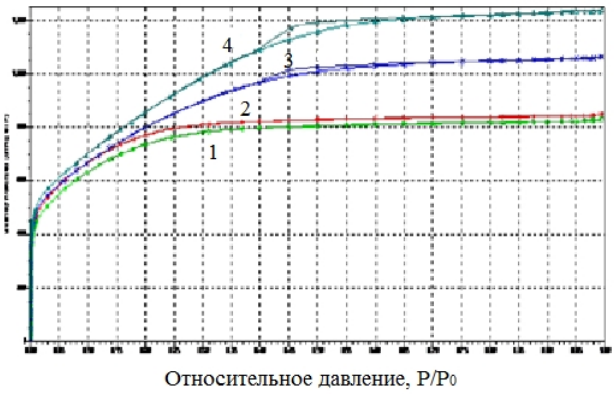


Рис. 4. Изотермы адсорбции азота при 77 К для образцов НУМ, полученных из этанол-лигнина пихты при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 40 °С /мин (кривые 1–4) до 800 °С

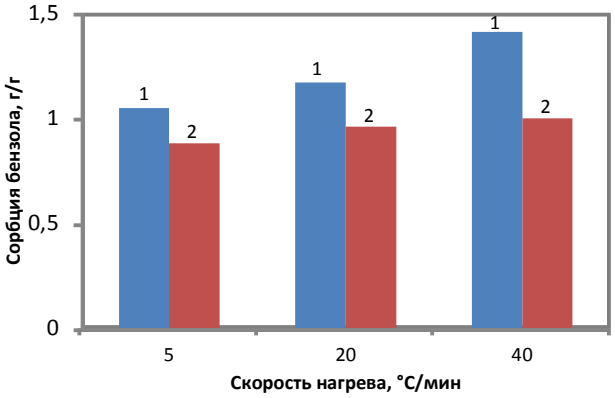


Рис. 5. Влияние скорости нагрева на статическую сорбцию бензола образцами НУМ из этанольного (I) и щелочного (II) лигнинов пихты

Таким образом, способы выделения лигнина из одного вида древесины (пихты) могут оказывать влияние на пористую структуру и адсорбционные свойства НУМ, полученных при аналогичных условиях щелочной активации лигнинов.

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект №16-13-10326).

Список литературы

1. Микова Н.М., Иванов И.П., Чесноков Н.В. Изучение щелочнойтермоактивации лигнина и свойств полученных углеродных материалов // Химическая технология. 2014. Т. 9. С. 528–536.
2. Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A. Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. Vol. 101. Pp. 419–431.
3. Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K., Watkinson A.P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation // Carbon. 2000. Vol. 38. Pp. 1873–1878.
4. Kijima M.,HirukawaT., HanawaF., Hata T. Thermal conversion of alkaline lignin and its structured derivatives to porouscarbonized materials // Bioresource Technology. 2011. Vol. 102. Pp. 6279–6285.

ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТАНИНОВ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ И БЕРЕЗЫ

Н.М. Микова, Л.И. Гришечко, Г.П. Скворцова, Н.М. Иванченко, Б.Н. Кузнецов

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

Развитие новых подходов к переработке коры сибирских пород древесины лиственницы и березы определяется не только ее большими запасами в Сибирском регионе, которые практически не используется для химической переработки, но и особенностями состава специфических экстрактивных компонентов. Важной составляющей частью компонентов коры лиственницы и березы является наличие полифенольных соединений (ПФ), основная часть которых представлена дубильными веществами и конденсированными танинами [1]. Полифенолы коры лиственницы и березы ценны с точки зрения использования их как в индивидуальной форме, так и в качестве предшественников для дальнейших синтетических процедур, например, в качестве источника для получения аэрогелей – макромолекулярных материалов органической или углеродной природы. Гели представляют собой пористые объекты с полимерной структурой, образованной в ходе золь-гель конденсации фенольных соединений с альдегидами и перспективны для использования в качестве сорбционных материалов, теплоизоляторов, носителей катализаторов и др. [2, 3].

Цель данной работы – разработка метода получения органических и углеродных аэрогелей на основе полифенолов, выделенных из древесной коры лиственницы и березы, и изучении их свойств.

В качестве исходного сырья использовали полифенольные соединения, выделенные экстракцией водно-этанольным раствором (20 : 80) предварительно обессмоленной коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica Ledeb*), а также луба коры березы (*Betula pendula Roth.*), высушенных до постоянного веса при 105 °С. Данные элементного анализа показывают, что содержание углерода в составе ПФ лиственницы выше- около 62% мас. против ≈ 56% мас. – в лубе березы, что согласуется с их большей молекулярной массой (ММ):средняя ММ ПФ лиственницы составляет 1680, а масса ПФ луба березы – 1460 (Да).

Было проведено изучение термического поведения полифенолов в температурной области 25–700 °С методом термогравиметрии. На рисунке 1 в качестве иллюстративного примера приведена кривая потери массы ДТГ-ДТА и тепловые эффекты разложения (ДСК) ПФ луба. Установлено, что самое значительное снижение массы ПФ веществ луба происходит с заметной скоростью в интервалах температур 190–360 и 380–480 °С, причем наиболее быстро процесс протекает между 276 и 306 °С, замедляясь к 480 °С, когда совокупная потеря массы достигает 50%. Процесс завершается в основном к 600 °С с сохранением массы углеродного остатка около 37%.

Профиль разложения образца полифенолов лиственницы на кривой ДТГ также имеет волнообразный вид с чередованием перекрывающихся тепловых эффектов, но с менее отчетливо выраженными границами основных этапов и более продолжительным интервалом терморазложения – от 180 до 700 °С; остаточная масса к 700 °С составила 44% от исходного веса. Более высокий выход углеродного остатка в случае лиственницы связан с медленной пиролитической деградацией исходного вещества, более высокой ароматизацией и большей термической устойчивостью продуктов превращения на каждой стадии процесса.

Получение органических гелей (ОГ) методом золь-гель полимеризации водного или этанольного раствора полифенола заданной концентрации (20–40% масс.) с 40% водным раствором формальдегида в массовом соотношении 1 : 1 и варьировании pH в интервале 4–12 проводили согласно методике, описанной в [2]. Высушенные в условиях последовательного повышения температур от -20 до +90 °С в течение 3–5 суток образцы органических гелей были изучены методом FTIR-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре *Vector* 22 (*Bruker*, США) в области длин волн 400–4000 $см^{-1}$ в виде таблеток в матрице *KBr*. Функциональный состав ОГ был исследован в сравнении с качественным составом функциональных групп основных компонентов, образующих полифенольные фракции луба березы и коры лиственницы. ИК-спектры полифенолов, выделенных из луба коры березы и лиственницы, и органических гелей, полученных на их основе, приведены на рисунке 2. Показано, что спектры полифенолов исследуемых видов коры представляют собой многокомпонентную смесь веществ преимущественно ароматической природы, причем полифенолы лиственницы в своем составе содержат больше конденсированных структур, о чем свидетельствуют полосы поглощения (п.п.) вне плоскостных колебаний ароматических С-Н групп в диапазоне частот 874–780 $см^{-1}$, и оксигрупп, преимущественно ОН-типа.

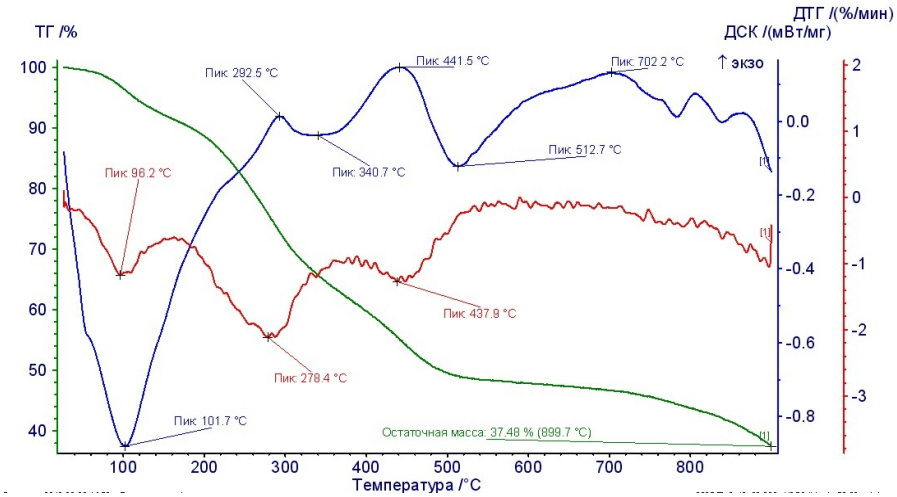
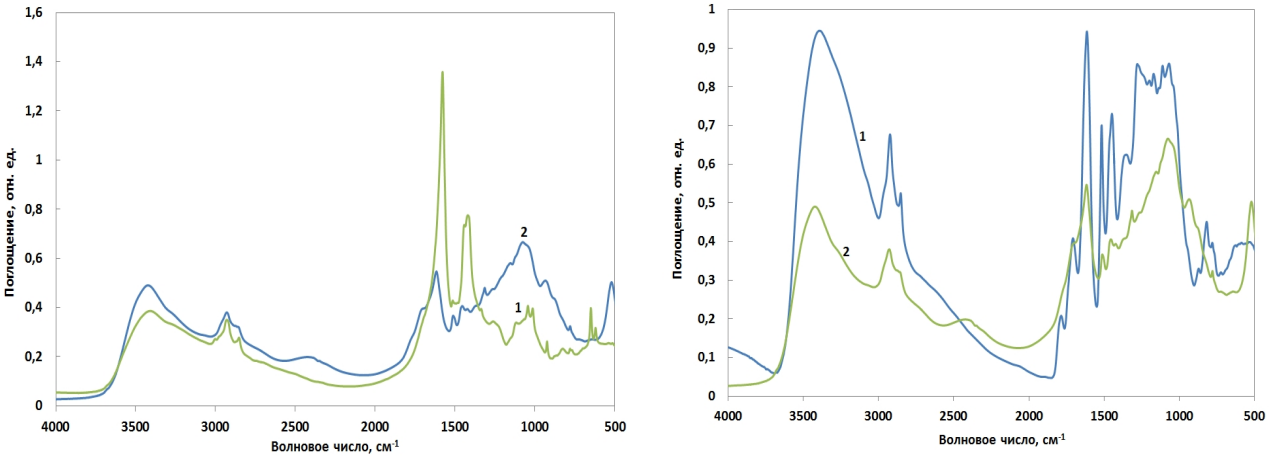


Рис. 1. Дериватограмма образца ПФ луба коры березы (скорость нагрева 5°/мин, аргон)



А) 1 – ПФ луба,2 – органический ПФФ гель Б) 1 – ПФ Лиственницы, 2 – ПФФ ОГ

Рис. 2. ИК-спектры образцов исходных ПФ (1) и соответствующих органических гелей (2), приготовленных из луба березы (А) и коры лиственницы (Б)

ИК-спектры образцов ПФФ органических гелей показали присутствие п.п., соответствующих основным структурным элементам базовых полифенольных соединений: ароматических колец, эфирных, спиртовых и фенольных оксигрупп. Характерной особенностью спектров ПФФ является высокая интенсивность п.п. при 2929, 2852 $см^{-1}$, что в сочетании с поглощением при 1460 $см^{-1}$может указывать на значительное содержание метиленовых CH_2- групп [3]. Совокупность интенсивных п.п. в областях спектров при 1614–1620, 1516, 1448–1456 и 1414 ($см^{-1}$), связанных с колебаниями двойных углеродных связей, сопряженных со скелетными колебаниями ароматического кольца, с высокой долей вероятности может характеризовать наличие полисопряженных C=C связей в ароматических конденсированных системах [4]. Сильное поглощение в областях спектров исследуемых аэрогелей между 1200 и 1000 $см^{-1}$, возможно, обусловлено C-O-C колебаниями в метиленовых эфирных мостиках типа -CH_2-O-CH_2-, участвующими в образовании трехмерной сетчатой структуры геля [3].

Показано, что с изменением pH исходного раствора компонентов от 4 до 12 наблюдается последовательное снижение сорбции желатина на образцах органических и полученных из них в результате карбонизации при 900 °C углеродных гелей (рис. 3). Одновременно в интервале pH 4–8 наблюдается повышение сорбционной емкости по метиленовому голубому (МГ), что указывает на возросшее количество мезо- и микропор в образцах гелей.

Изучение пористой текстуры методом БЭТ показало, полученные органические гели относятся, главным образом, к макро-/мезопористым материалам (тип IV) [2]. Типичный пример изотермы адсорбции-десорбции N_2 на образце органического геля ПФФ 4 приведен на рисунке 4а. Большую часть общей пористости ПФФ аэрогелей составляет объем макропор.

Развитие удельной поверхности и объема происходит после карбонизации органических гелей (аргон, 900 °C, 2 ч). Изотерма углеродного геля ПФФ 4, приведенная на рисунке 4б, преимущественно имеет вид, присущий для микропористых систем (I типа).

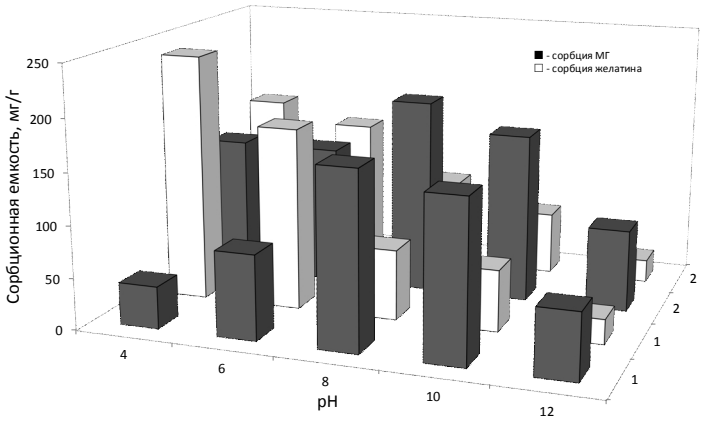
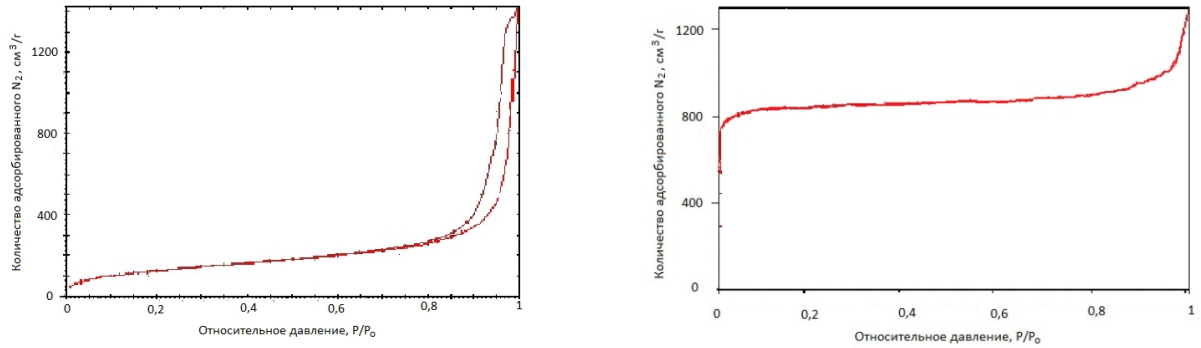


Рис. 3. Характеристика сорбционной емкости по метиленовому голубому и желатину: 1 – органических гелей, 2 – углеродных гелей



а *б*

Рис. 4. Изотермы сорбции N2 на образцах органического (а) и углеродного (б) геля ПФФ 4

Таким образом, проведенными исследованиями впервые установлена возможность использования полифенольных соединений, выделенных из коры лиственницы и луба коры березы, для синтеза органических и углеродных гелей и проведено изучение их текстурных и адсорбционных свойств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Красноярского края в рамках научного проекта №16-43-242083.

Список литературы

1. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химические продукты из древесной коры: монография. Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2012. 260 с.
2. Amaral-Labat G., Grishechko L.I., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. Tannin-based xerogels with distinctive porous structures // Biomass and bioenergy. 2013. Vol. 56. Pp. 437–445.
3. Wu D., Fu R., Sun Z., Yu Z. Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde // J. Non-Crystalline Solids. 2005. Vol. 351. Pp. 915–921.
4. Базарнова Н.Г. Химия древесины и ее основных компонентов. Барнаул, 2002. 50 с.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПИРИДИНЕ МЕТОДАМИ РФА, РЭМ И АСМ

А.В. Левданский, Н.Ю. Васильева, А.А. Карачаров, Е.В. Мазурова, В.А. Левданский

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

Одними из перспективных веществ для практического использования в медицинской и фармацевтической промышленности являются сульфатированные производные арабиногалактана (АГ), являющиеся аналогом гепарина – вещества животного происхождения, обладающего антикоагулянтной активностью. Однако гепарин,

выделяемый из сырья животного происхождения, может быть заражен патогенами и вирусами, что приводит к необходимости поиска его синтетических и природных аналогов. Сульфатированные производные арабиногалактана сохраняют структурную организацию, водорастворимость и мембранотропность исходного полисахарида [1], а также проявляют высокую антикоагулянтную и гиполипидемическую активность, что делает перспективным их применение для профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний [2].

Ранее был разработан способ сульфатирования арабиногалактана (АГ) хлорсульфоновой кислотой в пиридине, позволяющий получать продукты с высоким содержанием серы (11,8%) и низкой степенью деструкции полимера [3]. Строение полученного сульфата арабиногалактана подтверждено методами ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Установлено, что сульфатированный АГ представляет собой фунукционализированный полимер, в котором сульфатные группы находятся при С2 и С4 углеродных атомах основной галактановой цепи и при С6 углеродных атомах концевых звеньев галактозы основной и боковой цепей АГ.

В развитие работы по исследованию продуктов сульфатирования комплексом SO_3-пиридин в пиридине арабиногалактана, выделенного из древесины лиственницы, изучено строение полученных сульфатов АГ методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Рентгенодифракционные снимки АГ показали аморфное строение исходного полисахарида, на которых четко дифференцируется аморфное гало АГ (рис. 1). Аморфное строение АГ также отмечено в работах [4].

Введение сульфатных групп в макромолекулярную структуру АГ приводит к изменению вида рентгенограммы. Так, на рентгенограмме сульфатированного образца АГ наблюдалось сглаживание пика в интервале углов от 15 до 25° Θ, что говорит о том, что происходит дальнейшая аморфизация структуры материала.

Методом растровой электронной микроскопии проведено исследование образцов АГ до и после сульфатирования. Как показано на рисунке 2а, АГ состоит из агрегированных и одиночных гранул различной формы и размера. Преимущественно гранулы имеют глобулярную форму с диаметром от 10 до 90 мкм. Некоторые частицы собранны в агломераты, размер которых достигает 300 мкм.

После сульфатирования образцы имеют морфологию, несколько отличную от исходного АГ. Как следует из рисунка 2б, сульфатированный АГ состоит из сферических частиц, образующих агломераты со средними размерами около 2–10 мкм. Размеры отдельных частиц варьируют в интервале от 5 мкм и менее.

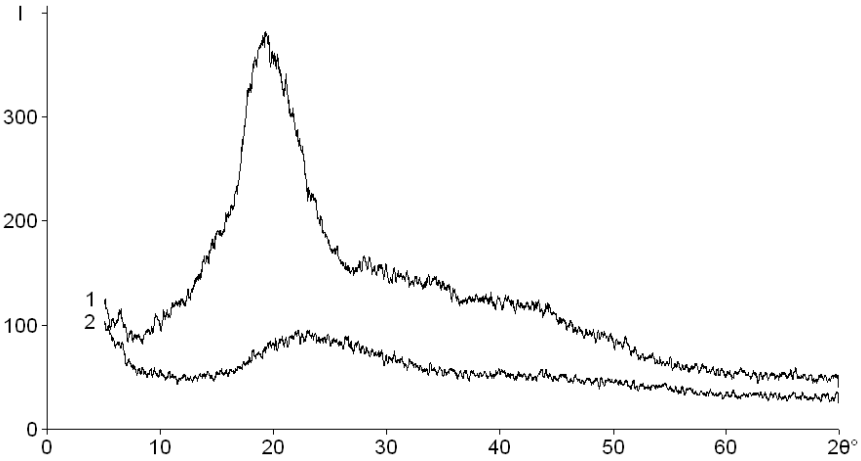
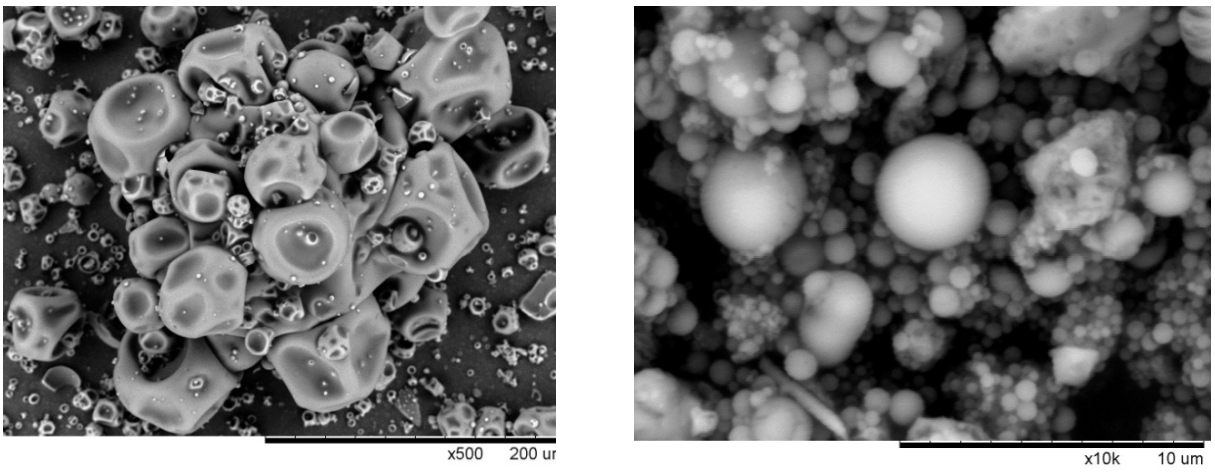


Рис. 1. Рентгенограммы образцов исходного (1) и сульфатированного (2) АГ



а *б*

Рис. 2. РЭМ изображения образцов исходного АГ – (*а*) и сульфатированного АГ – (*б*)

К сожалению, методом РЭМ достаточно сложно определить точную высоту наблюдаемых объектов, особенно наноразмерных, поэтому синтезированные пленки сульфатированного АГ древесины лиственницы были изучены методом АСМ в полуконтактной моде на воздухе, которая позволяет определить не только латеральные размеры объектов, но и их высоту с точностью до 0,1 нм [5]. Полученные данные приведены на рисунках 3а и 3б.

Как следует из рисунков 3а и 3г, поверхность сульфатированного АГ состоит из однородных кристаллитов, имеющих сферическую форму с диаметром примерно 100–200 нм. Кристаллиты расположены равномерно по поверхности образца и не образуют агрегатов. Расчет среднеквадратичной шероховатости по профилю поперечного сечения (рис. 3в) дает величину примерно 80 нм.

Судя по изображению фазового контраста (рис. 3б), поверхность пленки сульфатированного АГ достаточно однородна по своему фазовому составу и не содержит посторонних примесей. Таким образом, можно судить о чистоте целевого продукта, свободного от посторонних примесей, присутствующих в реакционном растворе.

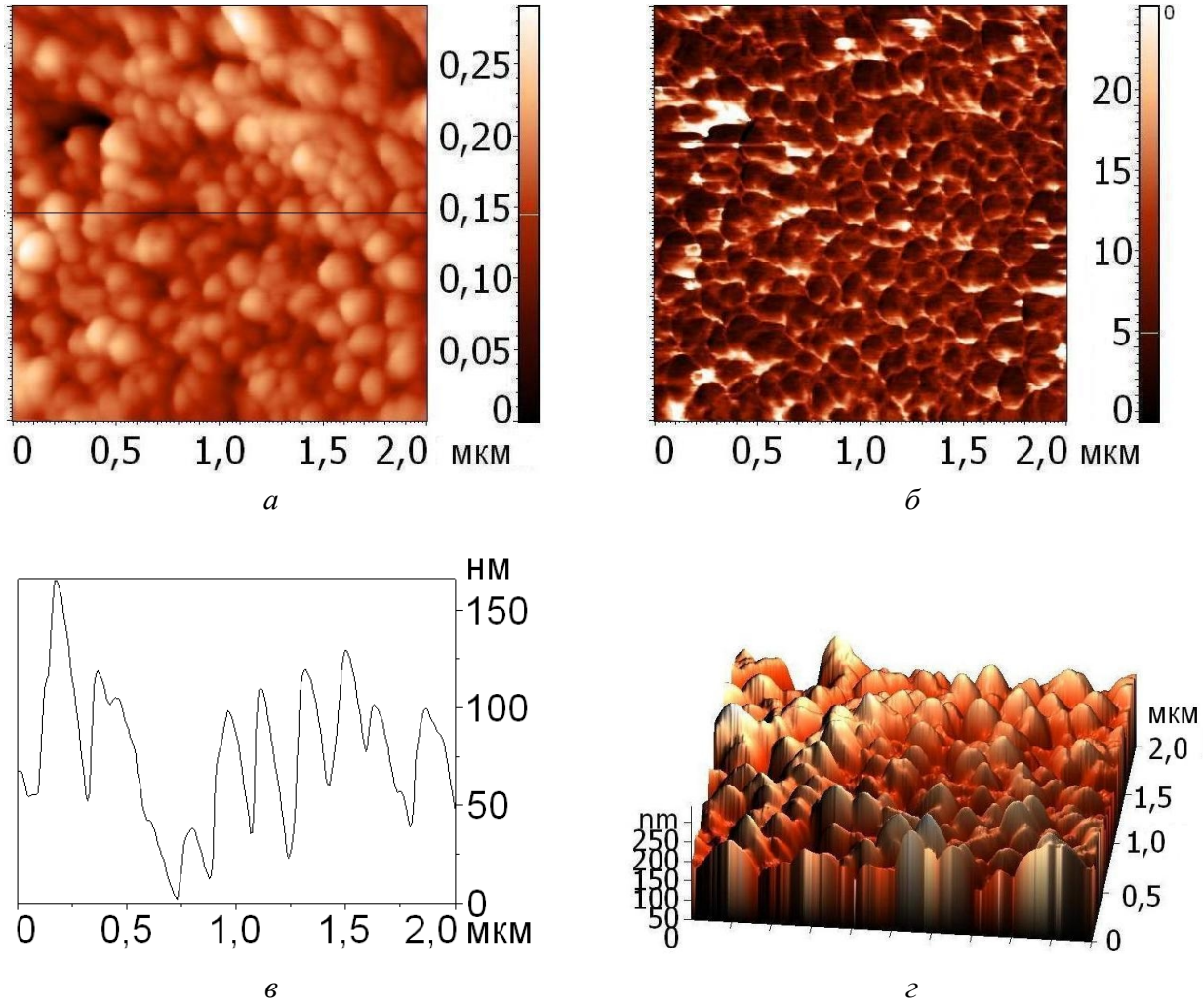


Рис. 3. АСМ изображение пленки сульфатированного образца АГ (*а* – рельеф, *б* – фазовый контраст, *в* – профиль поперечного сечения вдоль линии на изображении *а*, *г* – рельеф в 3D)

Список литературы

1. Patent 5478576 (US). Arabinogalactan derivatives and uses thereof / C. Jung, P. Enriquez, S. Palmacci, L. Josephson, J.M. Lewis. 26.12.1995.
2. Дрозд Н.Н., Кузнецова С.А., Мифтахова Н.Т., Макаров В.А., Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Бутылкина А.И. Антикоагулянтная активность экстрактов коры кедра, цианидинов коры ели, березы и целлюлозы, выделенной из древесины осины, пихты и соломы пшеницы // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2010. Т. 73, №6. С. 5–9.
3. Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Казаченко А.С., Дьякович Л., Пинель К., Кузнецов Б.Н. Сульфатирование механоактивированного арабиногалактана комплексом серный ангидрид – пиридин в среде пиридина // Журнал СФУ. 2013. Т. 6, №2. С. 158–169.
4. Сухов Б.Г., Александрова Г.П., Грищенко Л.А. и др. Нанобиокомпозиты благородных металлов на основе арабиногалактана: получение и строение // Журнал структурной химии. 2007. Т. 48. №5. С. 979–984.
5. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород, 2004. 114 с.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФАТОВ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В.А. Левданский, Н.Ю. Васильева, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов

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

Полисахариды растительного происхождения используются в качестве полимерных носителей для адресной доставки лекарственных веществ [1]. Широкое применение нашли декстраны, производные крахмала и целлюлозы. Полисахариды также широко используют для получения новых металлсодержащих полимеров с уникальными свойствами [2]. Особый практический интерес представляют полимерные материалы, содержащие такие металлы, как серебро, медь, железо, кобальт и никель. Эти металлы обладают бактерицидными, антимикробными и противогрибковыми свойствами и играют важную роль в регуляции многих функций человеческого организма [3–5]. В работе [5] описано получение и свойства нанокомпозитов на основе биоразлагаемого полимера карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и катионов металлов (меди, серебра, индия, железа). Их синтез осуществляли путем взаимодействия соответствующих солей металлов с натриевыми солями КМЦ в водной среде при комнатной температуре. Полученные нанокомпозиты могут найти применение в создании антибактериальных и противогрибковых покрытий, пищевых упаковочных материалов и биомедицинских устройств. Перспективным является использование водорастворимых сульфатов целлюлозы в качестве полисахаридной матрицы при получении металлсодержащих полимеров [2].

Цель данной работы – разработка нового способа синтеза водорастворимых медь-содержащих полимеров сульфатов микрокристаллической целлюлозы (Cu-СМКЦ), основанного на ионном обмене.

В качестве исходного сырья использовали микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), полученную из древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica Ledeb.*) по методике, описанной в [6]. Образцы МКЦ имели степень полимеризации (СП) 134 и степень кристалличности (СК) 0,66. Соли сульфатов целлюлозы с различными катионами щелочных и щелочноземельных металлов получают обычно непосредственной нейтрализацией кислотной формы СЦ соответствующими щелочами после ее получения или путем реакции обмена с солями. Получение солей слабых оснований таким путем невозможно. Поскольку натриевая соль сульфатированной МКЦ является полианионом, способным к ионному обмену с катионами металлов, то для введения катионов Cu^{2+} в молекулу СЦ нами было предложено использовать метод ионного обмена. Для получения Cu-СМКЦ методом ионного обмена применяли катионит КУ-2-8 в Cu^{2+}-форме. Для этого, катионит КУ-2-8, выпускаемый в промышленности в Na-форме, переводили в Cu-форму

$$R–SO_3Na + Cu^{2+}/2 \rightarrow R–SO_3(Cu^{2+}) + Na^+$$

где R – матрица смолы КУ-2-8

Затем осуществляли ионный обмен катионов Na^+ в сульфатированной МКЦ на ионы меди Cu^{2+}

$$МКЦ–OSO_3Na + R–SO_3(Cu^{2+}/2) \rightarrow МКЦ–OSO_3(Cu^{2+}/2) + R–SO_3Na$$

Ионный обмен проводили в динамическом режиме, при соотношении содержания обменных ионов в КУ-2-8 к содержанию групп Na^+ равном 60÷70:1 (мг/экв: мг/экв). Полученные медьсодержащие полимеры сульфатированной микрокристаллической целлюлозы представляли собой хорошо растворимые в воде порошки или пленки, окрашенные в сине-зеленый цвет неорганических солей Cu^{2+}. Полноту ионного обмена определяли по содержанию остаточного натрия в полученных Cu-СМКЦ. По данным рентгеноспектрального анализа натрий в образцах Cu-СМКЦ отсутствует (табл. 1), поэтому можно сделать вывод, что обмен натрия на медь протекает полностью.

Содержание меди в полученных Cu-СМКЦ было определенно с использованием метода комплексонометрического титрования и составило 12,6–14,1 % (табл.).

Структура исходной МКЦ и ее сульфатированных производных исследована методом ИК-спектроскопии (рис. 1).

Содержание меди и натрия в полученных медь-содержащих сульфатах микрокристаллической целлюлозы

№	Содержание меди, %	Содержание натрия, %
1	13,2	0
2	14,1	0
3	12,6	0

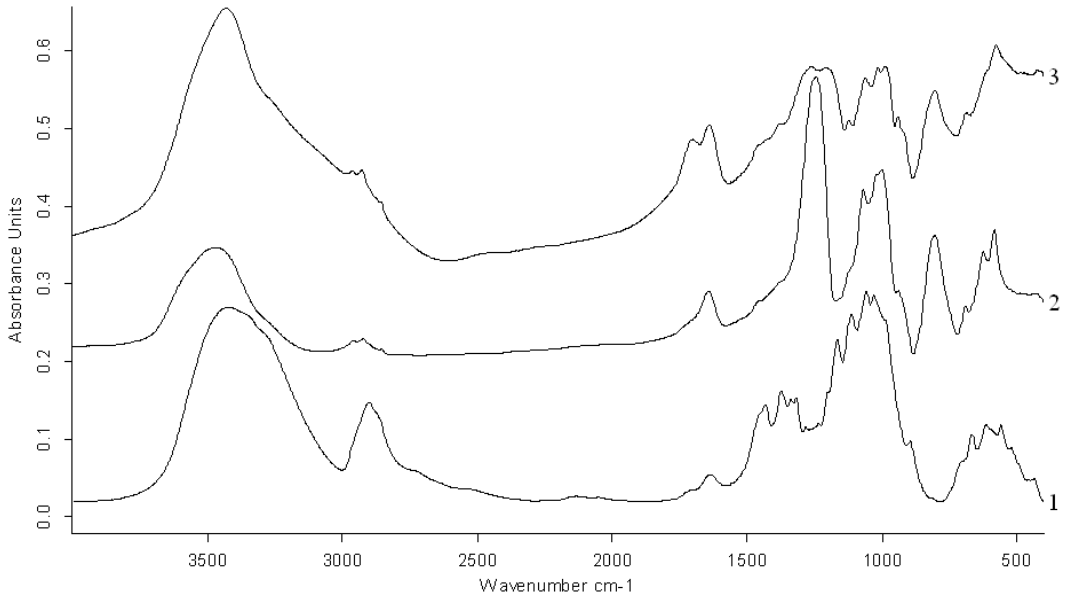


Рис. 1. ИК-спектры образцов: исходной МКЦ (1), натриевой соли сульфата МКЦ (2) и медь-содержащего сульфата МКЦ (3)

В ИК-спектрах образцов натриевой соли сульфата МКЦ и Cu-СМКЦ присутствуют полосы поглощения в области 800 (SO) и 1200 $см^{-1}$ (SO_2), которые подтверждают введение сульфатной группы в структуру целлюлозы. В ИК-спектре Cu-СМКЦ в отличие от ИК-спектра натриевой соли сульфата МКЦ наблюдается расширение и расщепление полосы поглощения сульфатной группы в области 1200 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям υ_{as}(O=S=O), возможно, связанное с различным характером внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия ионов меди с сульфатными группами и гидроксильными группами. Также в ИК-спектре Cu-СМКЦ происходит увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1638 $см^{-1}$, характерное для деформационных колебаний δ(H–O–H) молекул адсорбированной воды. Это, скорее всего, связано с большей степенью гидратированности медь-содержащего сульфата МКЦ, что определяется способностью ионов меди (II) образовывать аквакомплексы.

Рентгенограммы Cu-СМКЦ показали его аморфное строение (рис. 2). На рентгенограммах натриевой соли сульфата МКЦ и медь-содержащего сульфата МКЦ по сравнению с рентгенограммой исходной МКЦ отсутствует максимум распределения в области 2Θ = 22, характерный для МКЦ [7].

Показана возможность использования метода ионного обмена для получения медьсодержащих полимеров на основе сульфатов микрокристаллической целлюлозы, изучен их состав и строение. По данным химического анализа, содержание меди в полученных образцах составило 12,6–14,1%. Водорастворимые медьсодержащие полимеры на основе сульфатов микрокристаллической целлюлозы могут найти применение при создании новых лекарственных средств.

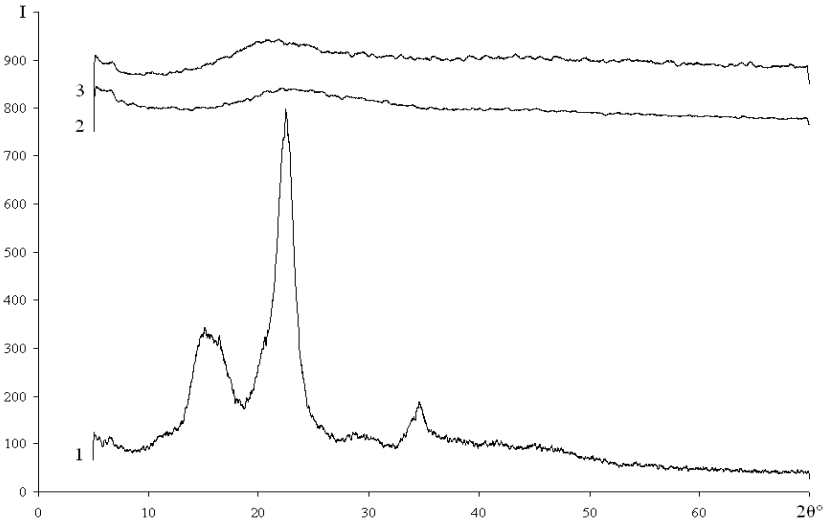


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: исходной МКЦ (1), натриевой соли сульфата МКЦ (2) и медьсодержащего сульфата МКЦ (3)

Список литературы

1. Reis R.L., Neves N.M., Mano J.F., Gomes M.E., Marques A.P., Azevedo H.S. Natural-based polymers for biomedical applications. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008, 832 p.
2. Сибикина О.В., Иозеп А.А., Москвин А.В. Комплексы полисахаридов с катионами металлов: применение и строение (обзор) // Химико-фармацевтический журнал. 2009. Т. 43, №6. С. 35–39.
3. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементы человека (этиология, классификация, органопатология). М.: Медицина, 1991. 496 с.
4. Son W., Youk J.H., Park W.H. Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles // Carbohydr. Polym. 2006. Vol. 65, N4. Pp. 430–434.
5. Nadagouda M.N., Varma R.S. Synthesis of thermally stable carboxymethyl cellulose/metal biodegradable nanocomposites for potential biological applications // Biomacromolecules. 2007. Vol. 8, N9. Pp. 2762–2767.
6. Патент 2203995 (РФ). Способ получения микрокристаллической целлюлозы / В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов. 10.05.2003.
7. Ardizzone S., Dioguardi F.S., Mussini T., Mussini P.R., Rondinini S., Vercelli B., Vertova A. Microcrystalline cellulose powders: structure, surface features and water sorption capability // Cellulose. 1999. Vol. 6, N1. Pp. 57–69.

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ КСИЛАНА СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов

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

Ксилан является наиболее распространенным полисахаридом гемицеллюлоз многих видов растительного сырья. Ксиланами называют полисахариды, макромолекулы которых построены главным образом из звеньев ксилозы – остатков β-D-ксилопиранозы.

Используется ксилан для получения ксилита и других многоатомных спиртов, органических кислот, кормовых дрожжей и других продуктов. Он применяется в пищевой, парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности в качестве загустителя, эмульгатора и стабилизатора. Ксилан также представляет интерес как исходное сырье для получения биологически активных сульфатированных производных.

Водорастворимые соли сульфатов ксилана обладают антикоагулянтными свойствами и могут использоваться взамен гепарина, извлекаемого из отходов переработки свиней и крупного рогатого скота. Гепарин, полученный из отходов переработки животноводства, может содержать опасные для человека микроорганизмы. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется разработке способов сульфатирования полисахаридов растительного происхождения и изучению их биологической активности.

Широко применяемые в реакциях сульфатирования гемицеллюлозы и ксилана SO_3, H_2SO_4, $ClSO_3H$ – достаточно агрессивные реагенты, использование которых требует специального оборудования, что вызывает технологические затруднения [1–4]. В отличие от перечисленных выше реагентов сульфаминовая кислота – стабильное, негигроскопичное кристаллическое вещество, по своей силе как кислота, сравнимая с H_2SO_4. Сульфаминовую кислоту получают в промышленных масштабах при взаимодействии мочевины с олеумом. По своим реакциям, включая сульфатирование, сульфаминовая кислота напоминает комплексы SO_3-третичный амин [5].

Известно [5], что целлюлоза подвергается деградации при нагревании с сульфаминовой кислотой, однако в присутствии мочевины, играющей роль катализатора, удовлетворительно происходит сульфатирование. Более гладко протекает сульфатирование целлюлозы, предварительно пропитанной раствором сульфаминовой кислоты и мочевины в ДМФА [6]. Механизм этерификации сульфаминовой кислоты в присутствии мочевины объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса, обладающего высокой реакционной способностью к сульфатированию:



Цель работы – изучить сульфатирование ксилана сульфаминовой кислотой в N,N-диметилформамиде в присутствии мочевины.

В литературе данные о сульфатировании ксилана сульфаминовой кислотой в N,N-диметилформамиде отсутствуют. Для сульфатирования использовали ксилан, выделенный из древесины березы по методике, приведенной в работе [3]. Реакцию сульфатирования ксилана сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины про-

водили в N,N-диметилформамиде при интенсивном перемешивании при температуре 100 °С, продолжительность реакции варьировали от 0,5 до 6,0 ч. Сульфат ксилана выделяли в виде натриевой соли (рис. 1).

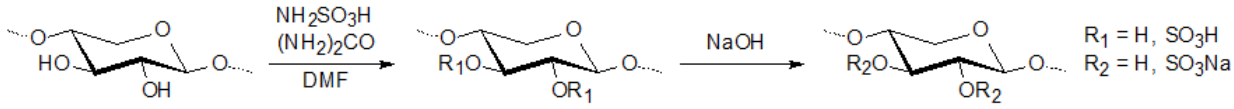


Рис. 1. Схема сульфатирования ксилана

Данные о выходе, содержании серы и степени замещения образцов ксилана сульфатированных в N,N-диметилформамиде в зависимости от продолжительности реакции приведены в таблице 1.

Как следует из данных, приведенных в таблице 1, максимальный выход сульфата ксилана (2,18–2,20 г) и наивысшая степень замещения достигается при продолжительности сульфатирования более 2 ч, а наивысшая степень замещения 1,64 наблюдается при сульфатировании в течение 1 ч.

Сульфаты ксилана исследованы методом ИК-спектроскопии (рис. 2–3).

В ИК-спектрах натриевых солей сульфатов ксилана (рис. 3), в отличие от исходного ксилана (рис. 2), присутствуют полосы поглощения в области 800–805 $см^{-1}$ (SO) и 1240–1250 $см^{-1}$ (SO_2), которые подтверждают введение сульфатных групп в структуру ксилана.

Впервые показана возможность сульфатирования ксилана сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в ДМФА. Предложенный способ позволяет получать сульфаты ксилана с высокой степенью замещения и высоким выходом.

Влияние продолжительности реакции на выход и содержание серы

№ примера	Продолжительность, ч	Выход*, г	Содержание S, %	Степень замещения
1	0,5	1,87	11,3	0,74
2	1,0	2,15	17,5	1,64
3	2,0	2,18	15,7	1,30
4	3,0	2,17	15,2	1,22
5	4,0	2,18	15,0	1,19
6	5,0	2,19	14,6	1,13
7	6,0	2,20	14,3	1,08

* во всех экспериментах сульфатировали 1,00 г ксилана.

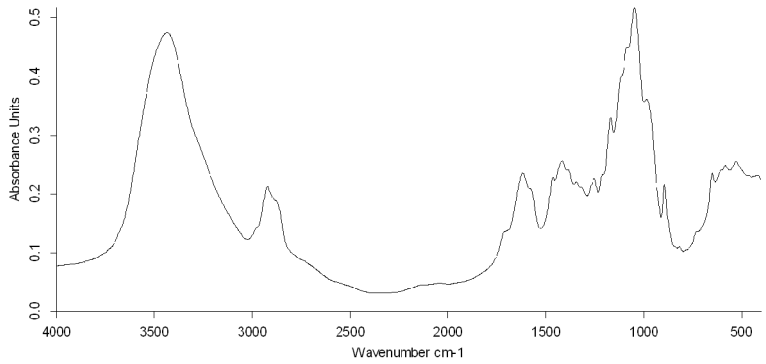


Рис. 2. ИК-спектр исходного ксилана

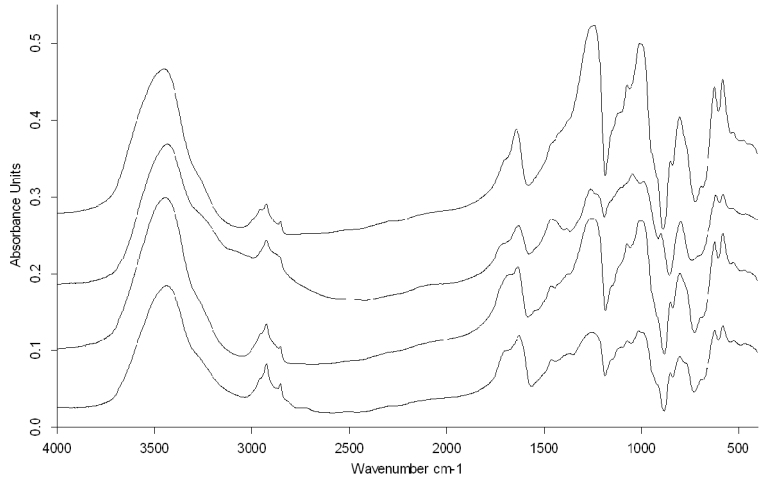


Рис. 3. ИК-спектры натриевых солей сульфатов ксилана, полученных при сульфатировании в течение 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 ч

Список литературы

1. Sun J.X., Sun X.F., Sun R.C., Su Y.Q. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses // Carbohydr. Polym. 2004. Vol. 56, N2. Pp. 195–2004.
2. Patent 9120877 (US). Sulfated polysaccharide compound and the preparation and the use thereof / Stajic V., Cheetham N., Bell A. 01.09.2015.
3. Daus S., Petzold-Welcke K., Kotteritzsch M., Baumgaertel A., Schubert U.S., Heinze T. Homogeneous sulfation of xylan from different sources // Macromol. Mater. Eng. 2011. Vol. 296, N6. Pp. 551–561.
4. Yamagaki T., Tsuji Y., Maeda M., Nakanishi H. NMR spectroscopic analysis of sulfated β-1,3-xylan and sulfation stereochemistry // Biosci. Biotechnol. Biochem. 1997. Vol. 61, N8. Pp. 1281–1285.
5. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М., 1969. 416 с.
6. Huang X., Zhang W.-D. Preparation of cellulose sulphate and evaluation of its properties // Journal of fiber bioengineering and informatics. 2010. Vol. 3, N1. Pp. 32–39.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДРЕВЕСНЫХ ПОДЛОЖЕК НА ВОДОСТОЙКОСТЬ ФОСФОРНОКАЛИЙНЫХ БИОКОМПОЗИТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Е.В. Веприкова, Н.В. Чесноков

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: veprikova2@mail.ru

Древесные отходы являются доступным воспроизводимым сырьем для получения органических и органоминеральных удобрений. Большой интерес представляет создание удобрений пролонгированного действия, способных к длительному выделению питательных элементов в почву. Такие удобрения имеют огромное значение для решения комплекса экологических проблем в аграрной области [1]. Один из способов обеспечить эффект пролонгированного действия удобрений – применение в качестве носителя питательных элементов материала с сорбционными или ионообменными свойствами. Капиллярно-пористая структура и наличие функциональных групп разной природы делают древесные отходы перспективным сырьем для получения таких носителей. В литературе показана возможность получения биокомпозитных органоминеральных удобрений с пролонгированным действием на основе пористых подложек из луба и коры березы [2–4]. Древесные отходы в зависимости от своей природы имеют различное анатомическое строение и физико-химические свойства, которые определяют способность пористых носителей удерживать нанесенные активные компоненты. Поэтому изучение свойств удобрений, получаемых на основе различных древесных отходов, является актуальной задачей.

Цель данной работы – изучение вымывания фосфатов и калия водой из биокомпозитных удобрений, полученных пропиткой подложек из коры и опилок сосны раствором K_2HPO_4.

В качестве сырья для получения пористых подложек биокомпозитных удобрений использовали воздушно-сухие (влажность 11,8±0,5%) кору и опилки сосны следующего фракционного состава, мас. %: (0,25–0,50) мм – 23,7; (0,50–1,00) мм – 76,3. Пористые подложки (ПП) получали обработкой исходного сырья 1,5% водным раствором NaOH (гидромодуль 10) при температуре 90 °С в течение 1 ч и перемешивании. Стадии промывок ПП водой и нейтрализации остатков щелочи проводили при гидромодуле 8 аналогично методике, приведенной в работе [5]. Пористые подложки сушили при (50±5) °С до воздушно-сухого состояния. Биокомпозитные удобрения (БУ) получали пропиткой подложек водным раствором K_2HPO_4 согласно методике работы [4]. На 1 г ПП наносили 25,8 г соли. Это обеспечивало содержание фосфора и калия в образцах БУ в количестве 3,5 и 8,9 мас.%, соответственно. Температуру сушки образцов БУ варьировали от 60 до 200 °С. Образцы обрабатывали растворами 0,05–0,25 н азотной кислоты аналогично работе [4]. Вымывание фосфатов и калия водой из получаемых удобрений проводили в течение 15 мин согласно работе [4]. Влагоемкость (ВЛ) подложек определяли по ГОСТ 24160-80. Определение в подложках остаточного количества веществ ($ВР_{NaOH}$), растворимых в 1% NaOH, выполняли по общепринятой в химии древесины методике [6].

Установлено, что подложка из опилок сосны превосходит по влагоемкости подложку из коры, но существенно уступает ей по содержанию веществ, способных растворяться в щелочном реагенте (табл. 1).

Очевидно, наблюдаемые различия в свойствах подложек обусловлены разным анатомическим строением и различным химическим составом коры и древесины сосны.

Было установлено, что из образца БУ на основе ПП из опилок водой вымывается существенно меньше фосфатов и калия по сравнению с образцами БУ на основе подложки из коры сосны (табл. 1). На основе полученных данных можно выявить взаимосвязь влагоемкости подложек с вымыванием активных компонентов из образцов БУ. Большая, чем у ПП из коры, влагоемкость подложки из опилок обеспечивает более равномерное распределение соли при ее пропитке раствором K_2HPO_4. Характер распределения соли в подложке, вероятно, способствует уменьшению вымывания активных компонентов водой.

Таблица 1. Свойства пористых подложек (ПП) и вымывание фосфатов и калия водой из биокомпозитных удобрений (БУ) на их основе

Материал ПП	ВЛ, г/г	$ВР_{NaOH}$, %	Температура сушки БУ, °С	Вымывание фосфатов из БУ, %*	Вымывание калия из БУ, %*
Кора сосны	2,7	26,3	60	87,1	55,2
			100	82,9	52,6
			200	46,8	39,8
Опилки сосны	3,5	8,9	60	26,8	27,7
			100	25,1	26,7
			200	16,7	24,3

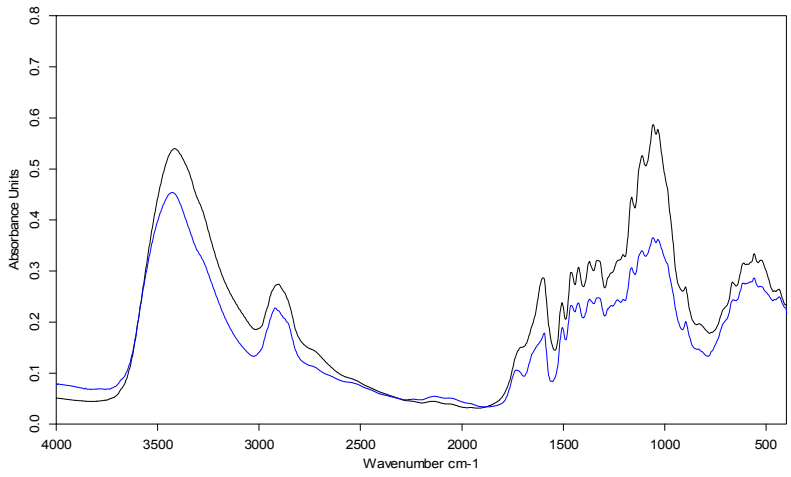
* от исходного содержания фосфатов и калия в удобрении.

Представленные в таблице 1 данные показывают, что подложка из коры сосны лучше удерживает калий независимо от температуры высушивания БУ. Для подложки из сосновых опилок различие в вымывании фосфатов и калия наблюдается только для образца БУ, высушенного при 200 °С – такой образец лучше удерживает фосфаты. В спектре этого образца не отмечено сдвига характеристических полос поглощения, соответствующих различным функциональным группам подложки из сосновых опилок. Наблюдаемые изменения в областях поглощения 1100–1050 и 900–500 $см^{-1}$ обусловлены появлением колебаний связей Р-ОН (рис.). Вероятно, фосфаты и калий не взаимодействуют с поверхностными группами подложки из опилок. Эти результаты показывают, чтокапиллярно-пористая структура ПП из сосновых опилок сильно влияет на формирование водостойкости БУ.

Влияние повышения температуры сушки на устойчивость БУ к вымыванию водой активных компонентов зависит от природы древесной подложки. Так, изменение этого параметра очень мало влияет на вымывание калия из БУ на основе подложки из опилок сосны. Повышение температуры сушки подложки из коры сосны, пропитанной раствором$К_2НРО_4$, от 100 до 200 °С приводит к уменьшению вымывания фосфатов в 1,8 раза, а калия – в 1,3 раза. Уменьшение вымывания фосфатов из образца БУ на основе ПП из опилок в аналогичных условиях составляет 1,5 раза (табл. 1).

Подложки из коры и опилок сосны содержат вещества, способные растворяться в щелочном реагенте, которым является и $К_2НРО_4$. Вероятно, такие вещества, образующиеся в результате пропитки подложек раствором соли и их нагревании до 200 °С в процессе сушки, заполняют поры подложек и препятствуют вымыванию активных компонентов водой.

Наблюдаемые различия в изменении водостойкости БУ на основе разных подложек при повышении температуры сушки коррелируют с содержанием в них $ВР_{NaOH}$ (табл. 1). От содержания этих веществ в подложках из коры и опилок сосны зависит концентрация HNO_3 для обработки образцов БУ, которая обеспечит максимальное уменьшение вымывания фосфатов и калия водой. Чем меньше подложка содержит $ВР_{NaOH}$, тем меньше концентрация кислоты, при которой достигается наибольший позитивный эффект (табл. 1 и 2).Обработка кислотой приводит, очевидно, к осаждению веществ, образующихся в подложках в результате их пропитки гидрофосфатом калия. Это способствует уменьшению вымывания водой активных компонентов из получаемых удобрений.



ИК-спектры подложки из опилок сосны и биокомпозитного удобрения на ее основе:
——— – подложка из опилок;
——— – образец БУ, полученный при температуре сушки 200 °С

Таблица 2. Влияние концентрации кислоты на вымывание активных компонентов из биокомпозитных удобрений (БУ) на основе различных пористых подложек (ПП)

Материал ПП	Концентрация HNO_3, н	Вымывание фосфатов из БУ, %*	Вымывание калия из БУ, %*
Кора сосны	0,05	42,4	36,4
	0,10	29,2	31,3
	0,25	12,6	19,3
Опилки сосны	0,05	8,1	17,8
	0,10	5,1	12,2
	0,25	5,3	15,9

* от исходного содержания фосфатов и калия в удобрении; образцы БУ высушены при 200 °С.

Таким образом, природа пористых подложек оказывает существенное влияние на устойчивость биокомпозитных удобрений к вымыванию водой фосфатов и калия. Подложка из опилок сосны является более перспективным материалом для получения удобрений пролонгированного действия, поскольку удобрения на ее основе характеризуются высокой водостойкостью и могут быть получены в более мягких условиях по сравнению с удобрениями на основе коры.

Список литературы

1. Trenkel M.E. Slow- and Controlled – releastandstabilized Fertilizers: An option for Ebhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. Second edition. Paris, 2010. 160 p.
2. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Скурыдина Е.С., Максимов Н.Г., Калачева Г.С., Ульянова О.А., Скворцова Г.П. Синтез и свойства биокомпозитных удобрений на основе мочевины и коры березы // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2013. Т. 6, №4. С. 380–393.
3. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Изучение вымывания KCl водой из биокомпозитных удобрений на основе коры березы // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8, №1. С. 25–34.
4. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Получение и свойства фосфорных биокомпозитных удобрений на основе коры березы // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8, №3. С. 413–421.
5. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Свойства энтеросорбентов, полученных из автогидролизованной коры березы // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20, №6. С. 673–678.
6. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 319 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО АБЛЯЦИОННОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

Г.М. Бикбулатова, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров, А.Р. Валеева

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия), e-mail: gm.bikbulatova@yandex.ru

Основными ресурсными источниками растительной биомассы являются древесина, отходы от ее заготовки и переработки, сельскохозяйственные, а также бытовые отходы. Многотоннажной ресурсной базой лигноцеллюлозосодержащего сырья в России являются отходы лесозаготовок, которые составляют 40–60% перерабатываемой древесины, используемые пока только на 20%. Кроме того, при сортиментной хлыстовой вывозке в лесу остается более 40% неделовой низкотоварной древесины и отходов, из которых более 50% можно использовать для дальнейшей переработки. В то же время древесные отходы – это, прежде всего, неиспользованный ресурс, из которого можно получить продукцию различного назначения.

Для России в качестве лигноцеллюлозосодержащего сырья большой интерес представляют лиственные породы древесины, в первую очередь береза, так как существует развитая инфраструктура сбора и переработки данного вида сырья на целлюлозно-бумажных комбинатах и фанерных заводах. Учитывая данные обстоятельства, стоит серьезная проблема утилизации отходов этих производств.

Наибольшая эффективность от использования данного сырья может быть достигнута при использовании технологий глубокой переработки древесины. К сожалению, такие технологии требует очень больших капитальных вложений, что и является пока главным сдерживающим фактором.

Одним из возможных эффективных методов переработки низкотоварного древесного сырья может служить термохимическая переработка. Из термохимических процессов переработки биомассы наибольшее внимание в настоящее время привлекают такие как газификация, пиролиз и ожижение, в результате которых полу-

чают жидкие и газообразные топлива, имеющие значительно большую энергетическую плотность, чем биомасса. Все эти процессы протекают при высокой температуре.

Жидкие продукты быстрого пиролиза представляют собой маслянистую непрозрачную темно-коричневую или черную жидкость с характерным запахом дыма. Физические свойства жидких продуктов быстрого пиролиза древесины регламентируются стандартом ASTM D 7544-10 и представлены в таблице 1.

Жидкие продукты быстрого абляционного пиролиза древесины были получены на установке УБП-50 из измельченной сухой стволовой древесины березы при средней температуре 500±50 °С. Влажность древесины составляла 8±0,5%. Гранулометрический состав частиц исходного сырья был от 0,5 до 5 мм, зольность – 0,3%. Содержание экстрактивных веществ: смолы и жиры – 1,2%, вещества, растворимые, в горячей воде – 2,2%, пентозаны (с уроновыми кислотами) – 26,4%.

Жидкие продукты быстрого абляционного пиролиза древесины представляли собой темно-коричневую или черную жидкость с отчетливым запахом дыма. В ходе эксперимента был достигнут выход жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза в 49% от массы сухого исходного сырья.

Жидкие продукты быстрого абляционного пиролиза хранились в полиэтиленовых канистрах при температуре 25 °С. При применении жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза содержимое контейнера тщательно перемешивалось.

В ходе исследовательских работ с целью оценки возможности использования жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины в качестве компонента битумного вяжущего были проведены исследования по определению химических и физических свойств жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины.

Определение плотности жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины проводилось с помощью ареометра АОН-1 985 с точностью ±0,5 кг/м^3 в соответствии с ГОСТ 3900-85. Затем производился пересчет результата на плотность при температуре 20 °С. Плотность жидкого продукта быстрого абляционного пиролиза древесины березы составила 1119–1200 кг/м^3.

Определение теплоты сгорания жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины проводилось на калориметре IKA® C 5000. Измерение осуществлялось в адиабатическом режиме с массой навески около 0,5 г в избытке кислорода. Теплота сгорания составила 20,2±6 МДж/кг.

Определение вязкости жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины проводилось на вискозиметре типа ВЗ-246 с диаметром сопла 6 мм. Результат измерения пересчитывался в мм^2/с в соответствии с ГОСТ 9070-75. Вязкость составила $20 \cdot 10^{-6}$ мм^2/с при 20 °С.

Замеры показателя активности ионов водорода (pH) жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины осуществлялись на pH-метре/милливольтметре МАРК-901; pH жидкости составил 2,82.

Содержание влаги в жидких продуктах быстрого абляционного пиролиза древесины определялось с помощью кулонометрического титрования по методу Карла-Фишера в соответствии с ГОСТ 24614-81. Измерение влажности проводилось на аппарате Карла Фишера серии Titration Compace V 20с точностью ±0,06%. В качестве титранта был выбран реактив Фишера марки Аква М®-Сольвент Rapid, растворителя – гидронал composite 5К. Для точности дозировки жидких продуктов быстрого пиролиза древесины использовался шприц для газовой хроматографии на 10 мл. Проба предварительно разбавлялась в химически чистом изопропиловом спирте в соотношении 1 : 9, и в последующем влажность образца пересчитывалась.

При термическом разложении в режиме быстрого абляционного пиролиза образуется 15–20% химической влаги. Содержание влаги в жидких продуктах быстрого пиролиза древесины березы составило 25%. Физические свойства жидких продуктов быстрого пиролиза древесины сведены в таблице 2.

В настоящее время существует стандарт ASTM D7544-10, регламентирующий характеристики жидких продуктов пиролиза древесины. Как следует из таблицы 2, полученная при быстром пиролизе древесины березы жидкость соответствует основным показателям стандарта ASTM D7544-10.

Полученные жидкие продукты быстрого абляционного пиролиза могут быть использованы в качестве котельного топлива, химического сырья, получения топлив, гидрирования, гидродеоксигенации и гидрокрекинга компонентов с получением моторных топлив, каталитическог крекинга и др.

Таблица 1. Физические свойства жидких продуктов быстрого пиролиза

Показатель	Величина
Плотность при 20 °С, кг/м^3	1100-1300
Низшая теплота сгорания, МДж/кг, не менее	15
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм^2/с, не более	125
Зольность, %, не более	0,25
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не менее	45
Температура потери текучести, °С, не более	-9
Массовая доля воды, %, не более	30
pH	2–3,7

Таблица 2. Физические свойства жидких продуктов быстрого пиролиза древесины березы

№	Показатель	Единица измерения	Значение	Значение по стандарту ASTM D7544-10
1	Высшая теплота сгорания	МДж/кг	20,2±6	>15
2	Плотность	кг/м^3	1119–1200	1100–1300
3	Содержание влаги	% (масс)	25	<30
4	Кинематическая вязкость, при 40 °С	сСт	2,0–2,63	<125
5	Содержание твердых частиц	% (масс)	0,53	<2,5
6	pH	-	2,82	-

ВЛИЯНИЕ ВИДОВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

А.Е. Яковлева, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров, А.Р. Валеева

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия), e-mail: elp2014@mail.ru

Пенполиуретаны (ППУ) применяются во многих отраслях промышленности в качестве гидро- и теплоизоляционного материала. Их получают взаимодействием соединений, содержащих изоцианатные группы с би- и полифункциональными гидроксилсодержащими производными. Гидроксилсодержащий компонент определяет в основном комплекс физико-механических свойств полиуретанов [1].

Стоимость компонентов для получения ППУ достаточно высокая. Истощение мировых запасов углеводородного сырья делает актуальным использование возобновляемых природных материалов. Проведенные исследования доказали возможность использовать жидкие продукты быстрого пиролиза древесины (пиролизная жидкость, бионефть) в качестве гидроксилсодержащего компонента при получении ППУ [2].

Теплопроводность является важной характеристикой при эксплуатации пенополиуретанов. В целях исследования влияния использования пиролизной жидкости на теплопроводность ППУ были получены образцы с различным содержанием (20, 40, 60%) бионефти, полученной из отходов древесины бука и березы. Полученные пенополиуретаны были выдержаны при комнатной температуре в течение суток, после чего были разрезаны на образцы толщиной 25 мм при помощи ленточной пилы.

Измерение коэффициента теплопроводности проводилось на приборе Hot Disk Thermal Constants Analyser 7.1.22, который может измерить теплопроводность материалов, начиная от 0,005 до 500 Вт/мК при использовании высокочувствительных компонентов. Испытание повторялось по три раза для каждого образца. По результатам проведенных экспериментов был построен график зависимости (рис. 2) коэффициента теплопроводности от содержания бионефти в составе полиольного компонента ППУ.



Рис. 1. Образцы пенополиуретана: а) с содержанием бионефти (вид спереди), б) с содержанием бионефти (вид сверху), в) контрольный образец (вид спереди), г) контрольный образец (вид сверху)

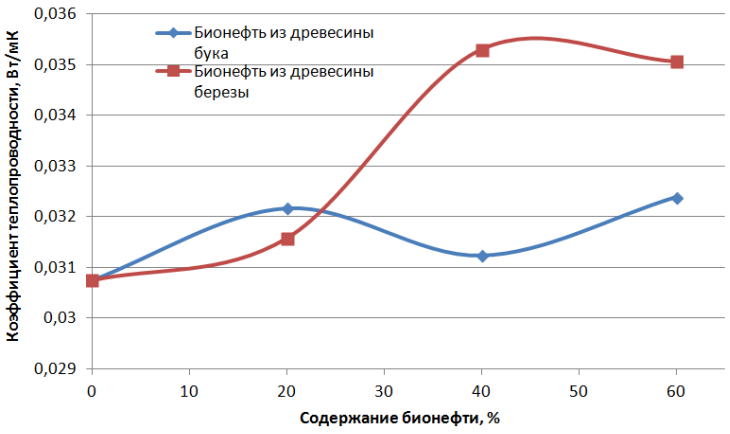


Рис. 2. График зависимости коэффициента теплопроводности от вида и содержания бионефти

По данному графику можно заключить, что теплопроводность ППУ, полученного при использовании бионефти из древесины бука, с увеличением содержания бионефти остается приблизительно одинаковой (в одном диапазоне). Не наблюдается явного увеличения или снижения коэффициента теплопроводности. Увеличение же содержания бионефти из отходов древесины березы до 45% приводит к увеличению коэффициента теплопроводности, после чего наблюдается тенденция снижения показателя.

Список литературы

1. Саундерс Д., Фриш К. Химия полиуретанов. М., 1968. 470 с.
2. Грачев А.Н., Яковлева А.Е., Забелкин С.А., Башкиров В.Н. Исследование физико-механических свойств пенополиуретановой композиции с добавлением водорастворимой фракции жидких продуктов термолиза древесины // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, №10. С. 77–79.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Е.В. Лагуткина, В.В. Деменева

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

Большой интерес для расширения областей использования модифицированных материалов представляет введение фосфорсодержащих группировок и, в частности, остатков фосфористой кислоты.

В литературе практически нет сведений о влиянии на процесс фосфорилирования древесины ортофосфористой кислотой предварительной обработки. Поэтому целью данной работы является изучение влияния предварительной обработки на процесс фосфорилирования древесины осины и ортофосфористой кислот в среде *орто*-ксилола.

Внимание к органическим производным фосфористой кислоты объясняется следующими факторами:

– фосфорилирование производными кислот трехвалентного фосфора, как правило, осуществляется эффективнее и в более мягких условиях, чем фосфорилирование пятивалентного фосфора;

– высокомолекулярные фосфиты и фосфониты могут легко превращаться полимераналогичными реакциями в разнообразные производные таких кислот пятивалентного фосфора, которые непосредственным фосфорилированием получить трудно или даже невозможно;

– высокомолекулярные производные кислот трехвалентного фосфора обладают высокой и разнообразной реакционной способностью.

В целях снижения количества фосфорилирующего агента, продолжительности реакции и увеличения возможного количества введенного фосфора в исследуемую древесину проведена ее активация. Для этого использовались предварительная обработка концентрированной (99%) трифторуксусной кислоты (ТФУК), гидроксидом натрия (NaOH) и взрывной автогидролиз (ВАГ220) древесины осины.

Определено содержание целлюлозы и лигнина в образцах древесины осины, березы и сосны**,** данные представлены в таблице 1.

Данные таблицы 1 показывают, что предварительная обработка древесины приводит к увеличению относительного содержания целлюлозы и лигнина в сухом остатке. Это можно объяснить деструкцией гемицеллюлоз в процессе предобработки.

Наблюдаемое увеличение содержания лигнина при взрывном автогидролизе, очевидно, связано с тем, что в процессе обработки растительного сырья лигнин находится в непосредственном контакте с содержащимися в гидролизате весьма реакционноспособными продуктами деструкции легкогидролизуемых полисахаридов древесины, продуктами вторичных превращений углеводов, а также некоторых растворенных экстрактивных веществ. Повышение содержания лигнина в автогидролизованной древесине наблюдалось и ранее [1].

Основными реакционными функциональными группами древесины являются гидроксильные и карбонильные группы.

В целях определения количества фосфорилирующего реагента проведен функциональный анализ древесины на содержание гидроксильных и карбонильных групп.

Из экспериментальных данных следует, что предварительная обработка образцов древесины приводит к изменению содержания функциональных групп.

В случаях взрывного автогидролиза увеличение гидроксильных и карбонильных групп происходит из-за частичной деструкции связей между основными компонентами древесины, их фрагментации.

Обработка трифторуксусной кислотой приводит к уменьшению содержания гидроксильных групп за счет образования монотрифторацетата целлюлозы при замещении ее первичных гидроксильных групп. Содержание карбонильных групп не определяется, так как при их определении происходит десорбция трифторуксусной кислоты, которая сорбировалась при проведении предварительной обработки.

Уменьшение содержания гидроксильных групп в образцах, обработанных гидроксидом натрия, свидетельствует о взаимодействии компонентов древесины со щелочью с образованием алкоголятов и фенолятов. Карбонильные группы в не определяются, в связи с высоким содержанием щелочи в обработанных образцах.

Лигноуглеводный комплекс древесины осины менее устойчив в условиях автогидролиза, что связано с большим содержанием легкогидролизуемых полисахаридов [2].

В процессе фосфорилирования образуются простые и сложные эфиры древесины. В основном получают монофосфиты, дифосфиты, реже – трифосфиты.

Исследована зависимость содержания фосфора в древесине от предварительной обработки. Получение фосфитов проводилось по следующей методике: в круглодонную колбу помещались древесные опилки, фосфористая кислота (из расчета на 1 моль гидроксильных групп 1 моль кислоты), растворитель – *о*-ксилол; содержимое колбы нагревалось в течение 3 ч при температуре кипения растворителя. Продукт фосфорилирования отделялся от растворителя и проводилось его отмывание от непрореагировавшей кислоты.

Анализ данных таблицы 3 свидетельствует об активирующем воздействии предварительной обработки на древесину.

Таблица 1. Содержание основных компонентов в древесине осины

Вид предобработки	Целлюлоза, %	Лигнин, %
Исходная	46,7±0,4	19,6±0,4
ВАГ 220	52,8±0,5	31,7±0,3
ТФУК	50,0±0,5	27,2±0,5
NaOH	46,9±0,6	20,1±0,4

Таблица 2. Содержание -OH и >C=O групп в образцах древесины осины

Вид предобработки	Содержание -OH, %	Содержание >C=O, %
Исходная	23,41±0,09	4,05±0,09
ВАГ 220	28,89±0,11	5,25±0,11
ТФУК	15,54±0,10	–
NaOH	15,03±0,12	–

Обработка древесины взрывным автогидролизом повышает содержание фосфора по сравнению с неактивированной древесиной. Древесина подвергается обработке водяным паром без введения катализатора. Происходит деацителирование гемицеллюлоз с образованием уксусной кислоты. Происходит гидролиз и деполимеризация лигноуглеводного комплекса древесной массы. Целлюлоза в этих условиях, как представитель трудногидролизуемых полисахаридов, в меньшей степени подвергается деструкции.

Таблица 3. Содержание фосфора в фосфорилированной древесине

Вид предобработки древесины	Содержание фосфора, %
Исходная древесина осины	1,32±0,10
ВАГ 220	5,12±0,18
ТФУК	3,42±0,12
NaOH	3,29±0,11

Предварительная обработка гидроксидом натрия также приводит к увеличению содержания фосфора, так как происходит частичная фрагментация лигнина и целлюлозы.

Особенно заметно увеличение содержания фосфора в образцах, подвергшихся обработке взрывным автогидролизом. То есть при взрывном автогидролизе в большей степени изменяется структура древесины и увеличивается доступность фосфорилирующего реагента к основным компонентам древесины.

Несмотря на активирующее действие предварительных обработок, содержание фосфора в образцах древесины достаточно низкое по сравнению с максимально возможным. Одной из причин этого является природа растворителя. *о*-Ксилол является неполярным растворителем и позволяет протекать реакциям только на поверхности, обеспечивая доступность функциональных групп лишь на 13%. Низкое содержание фосфора также связано с образованием дифосфитов и трифосфитов вместе с монофосфитами.

Анализ ИК-спектров исходных и фосфорилированных образцов показал следующее: в ИК-спектрах продуктов фосфорилирования интенсивность полосы в области 3000–3600 $см^{-1}$ уменьшается; в области 2300–2450 $см^{-1}$ в фосфорилированной древесине наблюдаются полосы поглощения, которые относятся к валентным колебаниям Р-Н связей; валентные колебания Р=О группы соответствует полосам поглощения в области 1100–1300 $см^{-1}$ фосфорилированной древесины, может происходить сдвиг этих полос в область 1450 $см^{-1}$, что соответствует о включении группы Р=О в водородную связь Р=О…Н; наблюдаются полосы поглощения 995 $см^{-1}$ соответствующие колебаниям связи Р—О—С.

Список литературы

1. Saddler J.N., Brownell H.H., Clermont L.P., Levitin N. Steam explosion pretreatment for enzymatic hydrolysis // Biotechnol. Bioengng. Symp. 1984. N14. Pp. 55–68.
2. Ефремов А.А. Получение органических продуктов из древесной биомассы с применением кислотных катализаторов и процессов термолиза водяным паром: автореф. дис. … докт. хим. наук. Красноярск, 1997. 43 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФАТОВ УГЛЕВОДНОЙ ЧАСТИ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

Е.В. Лагуткина, Т.К. Братчун

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

Реакции полисахаридов древесины имеют очень важное практическое значение в процессах химической и химико- механической переработки древесины – целлюлозно-бумажном, гидролизных, лесохимических производствах, производстве древесных плит и пластиков.

Цель данной работы – получение и исследование фосфатов углеводной части древесины осины.

В работе рассмотрен метод фосфорилирования холоцеллюлозы, целлюлозы и гемицеллюлозы фосфорной кислотой в среде различных по природе органических растворителях. Изучено влияние природы растворителей на процесс фосфорилирования и содержание фосфора в конечных продуктах. Условиями для проведения процесса были выбраны: температура, близкая к температуре кипения растворителя, время проведения синтеза – 3 ч. Мольное соотношение гидроксильных групп углеводов и фосфорилирующего агента – 1 : 1.

При проведении фосфорилирования холоцеллюлозы, целлюлозы и гемицеллюлоз в среде различных по полярности растворителях получены следующие результаты, представленные в таблице 1.

Препараты гемицеллюлоз выделены различными способами. Первый образец был получен непосредственно из древесины осины, второй – из фосфорилированной холоцеллюлозы в среде бензола.

Для полисахаридов, как и для всех полимеров, химические свойства в большинстве случаев определяются двумя типами реакций – реакциями элементарных звеньев (полимераналогичные превращения) и макромолекулярными реакциями (реакции деструкции и сшивки). Реакционная способность полисахаридов определяется активностью ее функциональных групп, принимающих участие в тех или иных реакциях.

Ход реакции в большой степени зависит от доступности функциональных групп полисахаридов к действию реагента. Если реагент не может проникнуть вглубь, то реакция происходит на поверхности с доступными функциональными группами. На доступность гидроксильных групп полисахаридов оказывает влияние природа растворителя.

По сравнению с фосфорилированными образцами холоцеллюлозы содержание фосфора в модифицированных препаратах гемицеллюлозы увеличилось незначительно, приблизительно на 1%, а содержание фосфора в фосфатах целлюлозы значительно снизилось, приблизительно в среднем на 65%. Это связано с тем, что цел-

люлоза имеет более плотную надмолекулярную структуру по сравнению с холоцеллюлозой и гемицеллюлозозами, а следовательно, реагенту труднее проникнуть вглубь целлюлозного волокна.

Проведен ИК-спектральный анализ образцов исходных холоцеллюлозы и гемицеллюлоз и их фосфатов. При сравнении полученных спектров обнаружено появление в спектре фосфата холоцеллюлозы и гемицеллюлозы полос поглощения, соответствующих фосфорсодержащим фрагментам. Широкая размытая полоса поглощения в области 1000–1200 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям группы P=O. Смещение данной полосы в сторону меньших частот по сравнению с теоретическим значением свидетельствует о включении группы P=O в водородную связь. Полоса поглощения в области 2200–2400 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям P-H–группы. Сравнение ИК-спектров исходной холоцеллюлозы и продуктов фосфорилирования показывает уменьшение интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп 3000-3600 $см^{-1}$, что свидетельствует о взаимодействии фосфорной кислоты с гидроксильными группами холоцеллюлозы.

При изучении ИК-спектров исходного и модифицированного образцов ксиланов можно судить о конфигурации гликозидных связей, полосы поглощения в области 890 $см^{-1}$ судят о β-конфигурации остатков D-ксилопираноз. Присутствие в ИК-спектрах ксилана полос поглощения 1517–1600 $см^{-1}$ свидетельствует о наличии связей =C = C= и =C = O. Это является одним из признаков наличия в полисахаридных препаратах феруловой кислоты, ковалентно присоединенной к макромолекуле ксилана.

В ИК-спектрах исходного ксилана и модифицированном образце имеются характеристические полосы поглощения в области 3100–3460 $см^{-1}$, характерные для межмолекулярной связи. Свободная гидроксильная группа проявляется на ИК-спектрах ксилана полосой поглощения в интервале 3500–3700 $см^{-1}$. Полоса поглощения при 1695 $см^{-1}$ указывает на наличие в препаратах полисахаридов фосфорилированных ГМЦ связанной воды.

Рассмотрено влияние на процесс фосфорилирование таких факторов, как продолжительность процесса, температура, количество фосфорной кислоты. Методом полного факторного эксперимента показано, что на процесс фосфорилирования целлюлозы оказывает продолжительность процесса, а гемицеллюлоз – температура. Количество фосфорной кислоты не оказывает значительного влияния на содержание фосфора в продукте фосфорилирования.

Изучено влияние природы фосфорилирующего агента на содержание фосфора в продуктах фосфорилирования углеводов. Результаты представлены в таблице 2.

При исследовании процесса фосфорилирования по предложенным условиям было выяснено, что при фосфорилировании образцов пентаоксидом фосфора уменьшается содержание фосфора в фосфатах холоцеллюлозы, целлюлозы и гемицеллюлоз. Это связанно с тем, что пентаоксид фосфора представляет собой полимерное соединение, т.е. у P_2O_5 более объемная молекула, чем у фосфорной кислоты (мономер), а значит хуже проникает в глубь молекулы полисахарида.

Таким образом, на процесс фосфорилирования углеводов оказывают влияние как природа растворителя, так и природа агента фосфорилирования.

Таблица 1. Содержание фосфора в модифицированных препаратах холоцеллюлозы (ХЦ), целлюлозы (Ц) и гемицеллюлоз (ГМ)

Растворитель	ε	Содержание фосфора, %		
		ХЦ	Ц	ГМЦ
Пропанол-2	18,30	5,70±0,04	3,71±0,05	5,82±0,07
Этанол	25,20	4,29±0,08	1,44±0,05	—
Толуол	2,379	2,93±0,03	1,79±0,06	—
Бензол	2,284	2,78±0,06	1,86±0,03	2,81±0,06
О-ксилол	2,568	2,76±0,05	1,71±0,04	—
Гексан	1,890	1,93±0,04	1,26±0,08	—

Таблица 2. Влияние природы фосфорилирующего агента (растворитель – *о*-ксилол)

Фосфорилирующий агент	Содержание фосфора, %		
	ХЦ	Ц	ГМЦ
H_3PO_4 70%	2,75±0,05	1,79±0,06	2,78±0,05
P_2O_5	1,94±0,08	1,20±0,05	1,18±0,09

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ХЛОРИДОМ ФОСФОРА (III) В СРЕДЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА

Е.В. Лагуткина, П.С. Кабалдаева

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

В последнее время все большее значение приобретают высокомолекулярные материалы, модифицированные фосфорсодержащими соединениями. Особенно перспективным следует признать направление изменения химического состава и свойств (химическая модификация) природных полимеров, имеющих широкую сырьевую базу. Сырьевые ресурсы для выделения природных полимеров могут возобновляться практически в неограниченных количествах и в кратчайшие сроки. Химическую модификацию природных полимеров осуществить гораздо сложнее, чем модифицировать синтетические полимеры, так как природные полимеры имеют очень часто трехмерное нерегулярное строение, содержат большое количество функциональных групп, обладают ограниченной растворимостью.

Исследован процесс фосфорилирования хлоридом фосфора трехвалентного следующих видов растительного сырья: древесина березы, осины, сосны, солома пшеницы и солома овса.

Предварительно в исходном сырье изучен компонентный состав исходного сырья по известным методикам. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Исходя из результатов таблицы 1, также можно отметить, что по количеству лигнина Комарова (от 18 до 23%) солома пшеницы сравнима с древесными растениями лиственных пород. Содержание основных компонентов (целлюлозы и лигнина) в соломе овса несколько ниже, чем в древесине лиственных и хвойных пород.

Определено содержание основных функциональных групп, которые могут вступать во взаимодействие с хлоридом фосфора (III). Результаты функционального анализа представлены в таблице 2.

Из литературных данных известно, что древесина и солома злаковых характеризуются высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп, что и было подтверждено данными функционального анализа.

Следует отметить, что литературные данные по химическому составу не всегда однозначны, что объясняется морфологической изменчивостью в зависимости от вида сырья, места его произрастания, периода вегетации, климатических и почвенных условий, состояния окружающей среды.

Исходя из результатов функционального анализа рассчитано необходимое количество фосфорилирующего реагента. Треххлористый фосфор является хорошим фосфорилирующим агентом, продукты которого, в свою очередь, обладают комплексом ценных свойств [1]. В качестве растворителя выбран четыреххлористый углерод, исходя из данных по влиянию растворителей на процесс фосфорилирования. Тетрахлорметан способствует разрушению внутри- и межмолекулярных водородных связей в растительном сырье и может образовывать с хлоридом фосфора (III) комплексы, обладающие повышенной активностью в реакциях фосфорилирования.

Проведено фосфорилирование растительного сырья хлоридом фосфора (III) в среде тетрахлорметана по следующей методике: к 1 г растительного сырья добавляли хлорид фосфора (III) в соотношении на 1 моль функциональных групп 1 моль PCl_3. Также в колбу к навеске растительного сырья и хлориду фосфора (III) приливали растворитель (тетрахлометан) в объеме 15 мл. Реакционную смесь нагревали в круглодонной колбе с обратным холодильником на глицериновой бане при температуре кипения растворителя. Продолжительность фосфорилирования составила 3 ч. По истечении времени продукт промывали на фильтре Шотта растворителем до нейтральной реакции.

Для оценки распределения фосфора в основных компонентах древесины и соломы из фосфорилированного сырья выделены целлюлоза и лигнин. В продуктах фосфорилирования определено содержание фосфора. Полученные данные представлены в таблице 4.

Результаты исследования, приведенные в таблице 4, показали, что фосфорилирование растительного сырья приводит к увеличению содержания в нем целлюлозы. Предполагаем, что это связано со способностью целлюлозы участвовать в реакциях фосфорилирования, что приводит к большей устойчивости при ее определении. Содержание лигнина, выделенного из модифицированного сырья, близко к содержанию в исходном сырье, но все же незначительно больше.

Таблица 1. Характеристика исходного сырья

Растительное сырье	Содержание, %	
	Целлюлоза	Лигнин
Осина	43,9±0,4	22,3±0,1
Береза	41,8±0,5	21,6±0,3
Сосна	43,4±0,3	26,2±0,1
Солома пшеницы	37,6±0,4	21,4±0,2
Солома овса	42,4±0,2	23,2±0,1

Таблица 2. Содержание карбонильных и гидроксильных групп

Вид растительного сырья	Содержание функциональных групп, %	
	C=O	OH (общ)
Осина	4,5±0,5	24,5±0,2
Береза	4,7±0,3	25,8±0,3
Сосна	5,0±0,4	21,7±0,4
Солома пшеницы	3,7±0,3	20,2±0,4
Солома овса	3,5±0,5	21,5±0,3

Таблица 3. Содержание фосфора в модифицированном растительном сырье

Растительное сырье	Содержание фосфора в модифицированном сырье, %
Осина	4,7±0,2
Береза	5,2±0,2
Сосна	4,5±0,1
Солома пшеницы	3,4±0,3
Солома овса	3,6±0,2

Таблица 4. Содержание фосфора в фосфорилированных целлюлозе и лигнине

Растительное сырье	Выход модифицированной целлюлозы, %	Содержание фосфора, %	Выход модифицированного лигнина, %	Содержание фосфора, %
Осина	49,2	3,5±0,2	22,6	1,48±0,3
Береза	50,1	3,6±0,1	22,0	1,61±0,1
Сосна	43,7	3,5±0,1	26,5	1,06±0,1
Солома пшеницы	37,9	2,5±0,2	21,7	1,09±0,2
Солома овса	42,8	2,8±0,1	23,6	1,17±0,1

Содержание фосфора, исходя из расчета на одну функциональную группу, в лигнине больше, чем в целлюлозе, следовательно, функциональные группы в лигнине более активны при фосфорилировании растительного сырья хлоридом фосфора (III).

Нами не исследовались продукты окисления и гидролиза, содержащиеся в растворителях в процессе выделения целлюлозы и лигнина. Но можно сделать предположение, что часть фосфора была выведена вместе с растворимыми низкомолекулярными продуктами.

Анализ ИК-спектров позволяет получить информацию о химической структуре исследуемых образцов и принадлежности к тому или иному ботаническому виду.

Методами ИК-спектроскопии изучены спектральные характеристики исходного и модифицированного растительного сырья, а также спектры выделенных из фосфорилированной соломы овса целлюлозы и лигнина.

В области 1700–1660 $см^{-1}$ находятся сигналы, принадлежащие валентным колебаниям карбонильных групп. Смещение этой полосы в область меньших волновых чисел может быть вызвано сопряжением с двойной связью или ароматическим кольцом. К скелетным колебаниям ароматического кольца относятся полосы: 1605–1595, 1515–1505, 1490 и 1450–1420 $см^{-1}$. Полосы 1384 и 1373 $см^{-1}$ в спектрах обусловлены симметричными колебаниями С-Н связи.

Полосы поглощения 1317 $см^{-1}$, вызванные колебаниями С-Н связи, свидетельствуют о наличии сирингильных звеньев. В области 1150–1000 $см^{-1}$ проявляются полосы поглощения валентных колебаний С-О связей, характерных для первичных, вторичных и третичных гидроксильных групп.

Проведено сравнение ИК-спектров исходного и модифицированного растительного сырья. В спектре фосфита лигнина появилась полоса в области 1200–1220 $см^{-1}$, которую приписывают валентным колебаниям группы P=O. Появилась полоса поглощения в области 1020 $см^{-1}$, характерная для P-O-C связи. Наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп 2500–3000 $см^{-1}$, что свидетельствует о взаимодействии фосфорилирующего агента с гидроксильными группами.

Из полученных результатов содержания фосфора можно сделать вывод о том, что на процесс фосфорилирования оказывает влияние вид растительного сырья. В фосфорилированной древесине лиственных пород (березе и осине), по сравнению с древесиной хвойной (сосны) и соломой однолетних растений (пшеницы и овса) содержится больше фосфора. Вероятно, это связано с различной доступностью реакционных центров и различным содержанием функциональных групп, вступающих во взаимодействие с хлоридом фосфора.

Список литературы

1. Лагуткина Е.В., Тюникова Г.А. Исследование процесса и продуктов фосфорилирования целлюлозы хлоридом фосфора (III) // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Барнаул, 2012. С. 49.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОСФИТОВ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

Е.В. Лагуткина, А.А. Швайцер

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

В литературе практически нет сведений о непосредственном фосфолирировании растительного сырья ортофосфористой кислотой, поэтому целью исследования являлась изучение процесса фосфолирирования древесины ортофосфористой кислотой.

Фосфорилирование проводили по следующей методике: к 1 г древесины осины добавляли фосфористую кислоту (на 1 моль ОН-групп – 1 моль H_3PO_3). Также в колбу к древесине и ортофосфористой кислоте приливали *пара*-ксилол (*орто*-ксилол) в объеме 10–15 мл. Реакционную смесь нагревали в круглодонной колбе с обратным водяным холодильником на глицериновой бане при 130 °С (70 °С). Продолжительность фосфорилирования составляла 1–5 ч (1–8 ч). По истечении времени продукт промывали на фильтре Шотта (ПОР 40) горячим *пара*-ксилолом (*орто*-ксилолом) до нейтральной реакции. Определение фосфора в продуктах проводилось спектрофотометрическим методом, сжиганием исследуемого вещества по Шенигеру и колориметрируя молибденовокислым раствором на КФК-2.

Исследована зависимость содержания фосфора в продуктах фосфолирирования в зависимости от продолжительности процесса и растворителя (*орто*-ксилол и *пара*-ксилол).

По данным таблицы можно сделать вывод о том, что с увеличением продолжительности процесса содержание фосфора в продуктах фосфорилирования увеличивается. В данном случае закономерность увеличения количества фосфора для обоих растворителей одинакова. В ходе проведенного исследования выявили, что содержание фосфора в продуктах фосфорилирования в среде *орто*-ксилола выше, чем, соответственно, в *п*-ксилоле.

Дальнейшие исследования процесса фосфорилирования проводили с использованием в качестве растворителя *орто*-ксилола (табл. 2).

Из данных, приведенных в таблице, следует, что прямо пропорциональная зависимость увеличения содержания фосфора с увеличением продолжительности процесса наблюдается от 1 до 5 ч. При дальнейшем увеличении времени до 8 ч наблюдается незначительное снижение содержания фосфора, что, вероятно, связано с одновременным протеканием процессов деструкции и конденсации.

Поэтому можно сделать вывод о том, что наибольшее количество фосфора вводится в древесину при продолжительности 5 ч. Многие авторы пишут о том, что на содержание фосфора в продуктах фосфорилирования влияет не только продолжительность процесса, но также и другие факторы (температура, количество реагентов). Поэтому дальнейшим этапом работы было исследование зависимости содержания фосфора в фосфорилированой древесине от следующих факторов: количества фосфористой кислоты, температуры и продолжительности процесса.

Таблица 1. Содержание фосфора в фосфорилированой древесине

Длительность процесса, ч	Содержание фосфора, %	
	пара-ксилол	*орто*-ксилол
1	2,89	2,04
2	3,16	3,05
3	3,39	3,75
4	3,69	4,79
5	4,58	5,21

Таблица 2. Влияние продолжительности процесса фосфорилирования на содержание фосфора в фосфорилированой древесине

Продолжительность фосфорилирования, ч	Содержание фосфора, %
1	2,04
2	3,05
3	3,75
4	4,79
5	5,21
6	5,03
7	4,90
8	4,76

Эксперимент показал, что на процесс фосфорилирования основное влияние оказывает продолжительность процесса фосфорилирования. Количество действующего реагента и температура также влияют на процесс фосфорилирования, но незначительно.

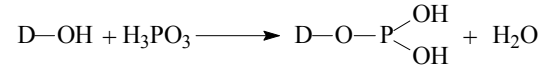
Из продукта фосфорилирования выделены фосфиты целлюлозы и лигнина. Анализ содержания фосфора показал, что большая часть введенного фосфора содержится в целлюлозе, что можно объяснить разницей в количественном содержании гидроксильных групп.

Продукт фосфорилирования изучен методом термомеханической спектроскопии. Термомехани-

ческая кривая древесины осины, фосфорилированной ортофосфористой кислотой, снята в температурном интервале от 100 до 150 °С. Данная ТМК характерна для диблочного полимера с псевдосетчатой структурой аморфного блока и кластерными узлами разветвления. В температурном интервале от – 100 до – 34 °С аморфный блок застеклован и расширяется со скоростью $\alpha_1 = 2{,}86 \cdot 10^{-5}$ град$^{-1}$. В точке формируется его переходная область, анализ которой позволяет получать значения: $M_{cn} = 130{,}1 \cdot 10^{-3}$; $M_{cw} = 204.9 \cdot 10^{-3}$ (средние значения молекулярных масс цепей макромолекул этого блока) K = 1,57, доля аморфного блока составляет $\varphi_\alpha = 0{,}83$. В точке ($T_\infty = 105°C$) начинается область высокоэластического расширения со скоростью $\alpha_2 = 11{,}1 \cdot 10^{-5}\ град^{-1}$, совпадающая с началом термодеградации кластерных областей ($T_{кл} = 105\,°C, \alpha_{кл} = -14{,}5 \cdot 10^{-5}\ град^{-1}$). Средние значения молекулярных масс цепей макромолекул кластерных узлов $M_{n(кл)} = 15{,}9 \cdot 10^{-3}$, $M_{w(кл)} = 15{,}9 \cdot 10^{-3}$, $K = 1{,}00$; доля кластеров составляет $\varphi_{кл} = 0{,}17$. В точке ($T_T = 125°C$) начинается течение всех продуктов термодеструкции. Усредненные по блокам значения $M_n = 58{,}6 \cdot 10^{-3}, M_w = 172{,}8 \cdot 10^{-3}, K = 2{,}9$.

Сравнивание ИК-спектров фосфорилированной и исходной древесины показало, что в области 3000–3600 см$^{-1}$ для обоих продуктов располагаются валентные колебания ОН–групп. Валентные колебания Р=О группы соответствуют полосам поглощения в области 1100–1300 см$^{-1}$ для фосфорилированной древесины, но также может происходить сдвиг этих полос в область низких частот, то есть до 1450 см$^{-1}$, что соответствует включению группы Р=О в водородную связь Р=О…НО. Для доказательства того, что в процессе фосфорилирования древесины участвует именно трехвалентный фосфор, значение имеет идентификация Р–Н связей. В области 2300–2450 см$^{-1}$ в фосфорилированной древесине наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям Р–Н связей.

На основании проведенных исследований и литературных данных можно предположить, что взаимодействие древесины с ортофосфористой кислотой протекает следующим образом:



Таким образом, фосфорилирование древесины осины протекает в основном по гидроксильным группам основных компонентов. Процесс фосфорилирования приводит к разрушению кристаллических участков целлюлозы с последующей аморфизацией структуры.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНОВ ИЗ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ РАЗЛИЧНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ И ИХ АНАЛИЗ

П.В. Колосов[1,2], Е.А. Колосова[1], В.И. Маркин[1]

[1]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),
e-mail: petro.kolosov@gmail.com
[2]Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул, 656038 (Россия)

Методы выделения лигнина уже достаточно много и подробно изучены и писаны в различных источниках [1, 2], а выделение лигнина из модифицированного растительного сырья исследовано недостаточно хорошо.

В последние десятилетие в химии природных соединений наблюдается интерес к сверхкритическим технологиям, которое является одним из направлений развития зеленой химии. Сверхкритический CO_2 уже применяется в качестве безвредного, экологически чистого растворителя для экстракции, но также он может применятся совместно с сорастворителями – этиловый спирт, ацетон, гексан и др. В том числе существует технология выделения лигнина сверхкритическим этанолом [3].

Нами была предпринята попытка выделения лигнина сверхкритическим CO_2 в присутствии сорастворителя этанола из продукта карбоксиметилирования древесины сосны (техническая КМД сосны). Карбоксиметилирование осуществлялось по методике, описанной в [4]. Выделение лигнина проводили из молотой технической карбоксиметилированной древесины сосны, предварительно высушенной при 100 °С в сушильном шкафу. Сверхкритическая флюидная (СКФ) экстракция проводилась на установке Waters SFE 200–2–FM. КМД массой 70 г помещалась в металлический контейнер, который загружали в предварительно нагретый до рабочей температуры экстрактор, проводили герметизацию и вакуумирование установки. Углекислый газ и этанол (10% от объема CO_2) в экстрактор подавали насосом высокого давления. Экстракция проводилась в течение часа при

давлении 350 бар. Полученный экстракт, после отгонки этанола, экстрагировали гексаном для извлечения липидов, затем растворяли в этаноле и концентрированный этанольный раствор смешивали с дистиллированной водой в соотношении 1 : 3. Выделившийся осадок сушили в эксикаторе.

Этаноллигнин, полученный сверхкритической флюидной экстракцией с сорастворителем, плохо высаживался. Полученный препарат хорошо растворим в воде (65%) и его выход составил 0,04%.

Далее был выделен этанолигнин по классической схеме. Классический вариант выделения лигнина этанолом представляет собой кипячение в течение 4 ч технической карбоксиметилированной древесины сосны, массой 50 г с обратным холодильником в 1 л абсолютного этанола в присутствии 0,1–3% минеральной кислоты в качестве катализатора. Отфильтрованный раствор на воронке Бюхнера концентрировался до объема 50–70 мл. Полученный раствор по каплям высаживали в трехкратный объем дистиллированной воды. Выпавший осадок светло-бежевого цвета высушивают в эксикаторе [5].

Выделенный лигнин оказался хорошо растворим в воде (74%) и выход его составил 8%.

ИК-спектры этаноллигнинов представлены на рисунке 1.

Из рисунка 1 следует, что спектры этаноллигнинов, извлеченных разными способами, существенно различаются. В спектре этаноллигнина, извлеченного традиционным способом, по сравнению с образцом, полученным методом СКФ, отсутствует полоса 1717 $см^{-1}$, которая соответствует C=O-валентным колебаниям в неконъюгированных кетонах, карбонилах и в сложноэфирных группах (часто углеводных остатков); отсутствует полоса 1511 $см^{-1}$, которая соответствует C–C-валентным ароматическим скелетным колебаниям (G > S); отсутствует полоса 1272 $см^{-1}$, которая соответствует скелетным колебаниям гваяцильного кольца и C_{Ar}–O–C валентным асимметричным колебаниям. И по сравнению с образцом, полученным методом СКФ, присутствует полоса 1354 $см^{-1}$, которая соответствует скелетным колебаниям сирингильного кольца и колебаниям конденсированного гваяцильного кольца; присутствуют полосы 1155 $см^{-1}$ и 1115 $см^{-1}$, которые соответствуют деформационным колебаниям C–H в замещенном ароматическом кольце.

Далее регистрировались УФ-спектры растворов этаноллигнинов в этаноле (рис. 2).

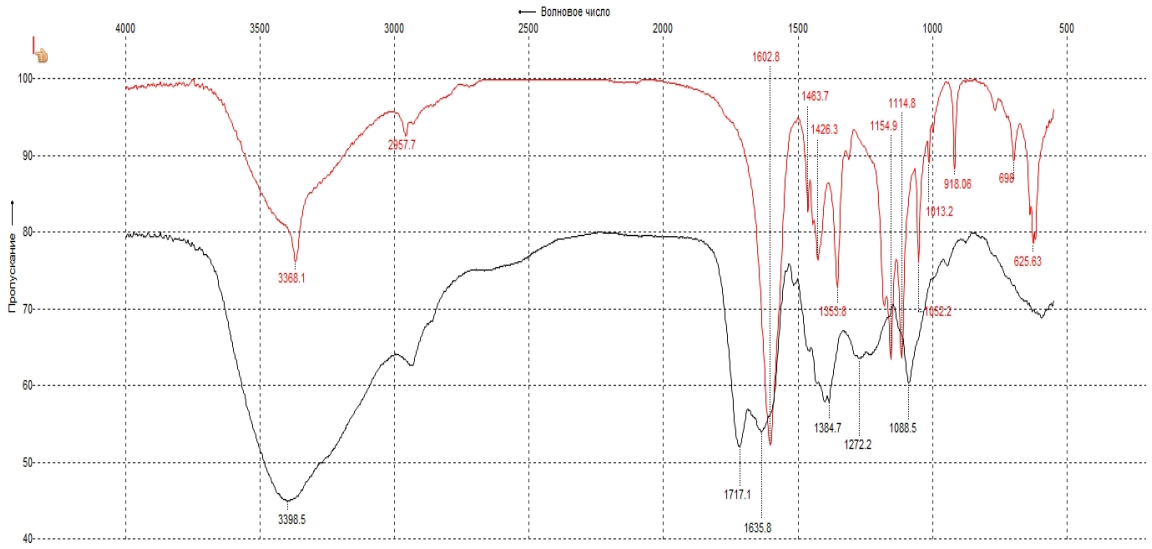


Рис. 1. ИК-спектры этаноллигнинов: выделенный традиционным способом (верхний) и методом СКФ (нижний)

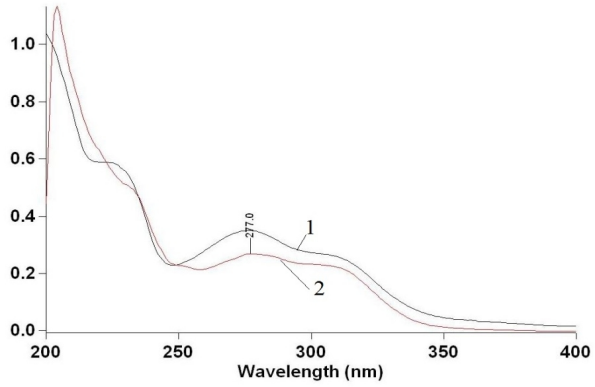


Рис. 2. УФ-спектры растворов этаноллигнина:
1 – полученный традиционным способом,
2 – полученный СКФ-экстракцией

УФ-спектры содержат пара- и α-полосы с максимумами при 221 нм и 277 нм, что свидетельствует о наличии 4-гидроксифенилпропановых производных в растворах этанола.

Появление плеча в области 300–350 нм обусловлено наличием структурных единиц, имеющих сопряженные с бензольным кольцом карбонильные группы или двойные углерод-углеродные двойные связи.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: УФ-спектроскопия показала наличие близких по структуре хромофора в составе этаноллигнинов, извлеченных как традиционным способом, так и методом СКФ экстракции, однако согласно данным ИК-спектроскопии образцы этаноллигнинов по набору функциональных групп существенно отличаются. Можно заключить, что традиционным способом и методом СКФ экстакции извлекаются разные фракции лигнина. Продолжение исследования структуры этаноллигнина, полученного экстракцией сверхкритическим CO_2 в присутствии этанола в качестве сорастворителя другими методами, и сравнение с этаноллигнином, извлеченного экстракцией сверхкритическим этанолом, будет представлять серьезный научный интерес.

Список литературы

1. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
2. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1973. 400 с.
3. Евстафьев С.Н., Фомина Е.С., Привалова Е.А. Этанолиз пшеничной соломы в условиях до- и сверхкритической экстракции // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 15–18.
4. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Исследование влияния карбоксиметилированного растительного сырья на активность прорастания яровой мягкой пшеницы // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 249–253.
5. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): пер. с англ. М., 1988. 512 с.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ В МЕЛЬНИЦЕ CRYO MILL

И.В. Микушина, А.В. Маркина, В.И. Маркин

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

В последние годы достаточно большое внимание уделяется процессам механохимического синтеза органических соединений [1] и полимеров различного происхождения, в том числе и растительных.

Для проведения механохимических процессов применяется самая разнообразная аппаратура, различающаяся по видам механического воздействия, например: раздавливание и перетирание – вальцы, смесители; удар – дезинтеграторы, вибромельницы; комбинированное действие – грануляторы, шаровые мельницы и др. [2].

Растительное сырье имеет многокомпонентный химический состав и сложную морфологическую клеточную структуру. К основным факторам, определяющим кинетические параметры химической переработки древесного и растительного сырья, относится морфологическое и надмолекулярное строение его основных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина). С точки зрения механохимии важно учитывать, что межклеточное вещество состоит из жгутов целлюлозных волокон, окруженных гемицеллюлозой. Целлюлозно-гемицеллюлозная часть скрепляется в композит полифенольным лигниновым связующим. Минорные компоненты локализованы в основном в клетках, разделенных липидными оболочками.

Твердофазный синтез производных древесины карбоксиметилированием с образованием продуктов, растворимых в воде, можно осуществлять с помощью механохимической обработки смесей порошков древесины и карбоксиметилирующего химического реагента в аппаратах различного типа. Применение механохимии позволяет более рационально подойти к технологии получения и использования продуктов лесохимии.

Ранее в ряде работ [3–6] показана принципиальная возможность механохимического получения продуктов карбоксиметилирования различного растительного сырья. Причем свойства продуктов карбоксиметилирования варьируются в достаточно широких пределах и зависят в значительной степени от условий и конструкционных особенностей применяемых механохимических мельниц. В связи с этим весьма актуальны сравнительные исследования механохимического синтеза карбоксиметилпроизводных растительного сырья в лабораторной мельнице ударно-вибрационного принципа действия CryoMill, производимой фирмой Retsch (Германия).

Для получения образцов карбоксиметилированных производных растительного сырья использовали механохимический способ, согласно которому навеску опилок воздушно-сухого растительного материала (древесина сосны, древесина осины, полова овса) фракции 0,3–0,6 мм, гидроксида натрия и монохлорацетата натрия с мольным соотношением – OH : NaOH : $ClCH_2COONa$=l : 1 : 1 помещали в барабан объемом 50 мл мельницы CryoMill и измельчали при частоте вибрации 30 Гц (мелющие тела – стальной шарик диаметром 25 мм), варьи-

руя длительность измельчения на каждой стадии и количество стадий в целом. Содержание карбоксиметильных групп в полученных образцах определяли кондуктометрически.

Содержание карбоксиметильных групп в продуктах карбоксиметилирования представлено в таблице 1.

Увеличение продолжительности каждой стадии карбоксиметилирования половы овса способствует повышению содержания карбоксиметильных групп. Однако содержание карбоксиметильных групп превосходит либо сопоставимо с содержанием карбоксиметильных групп продуктов карбоксиметилирования, полученных в других механохимических аппаратах при более длительной обработке.

Одновременная загрузка реагентов в барабан мельницы также способствует получению продуктов карбоксиметилирования (табл. 2), причем содержание карбоксиметильных групп существенно отличается от предыдущего опыта только в случае использования в качестве растительного сырья древесины сосны, что может быть связано с наличием повышенного содержания смол.

Механохимическая обработка растительного сырья без использования щелочи с одним лишь монохлорацетатом натрия (табл. 3) также сопровождается карбоксиметилированием высокомолекулярных компонентов растительного сырья, однако содержание карбоксиметильных групп оказывается ниже, чем в предыдущих опытах. Это, вероятно, связано с низкой нуклеофильной реакционной способностью растительных субстратов в отсутствие гидроксида натрия. Кроме этого, как карбоксиметильные могут определяться карбоксильные группы, присутствующие или возникающие при окислении кислородом воздуха в ходе механохимической обработки растительного сырья за счет радикальных процессов деструкции биополимеров. В связи с этим определяли содержание карбоксиметильных групп в исходном растительном сырье и растительном сырье, подвергнутом механохимической обработке в мельнице CryoMill. Результаты представлены в таблице 4.

Как следует из полученных результатов, исходное растительное сырье содержит в своем составе незначительное количество функциональных групп, определяемых как карбоксиметильные, их содержание не изменяется при механохимической обработке в течение 2 мин, а более длительная механообработка сопровождается ростом количества функциональных групп. Вероятно, в начальном периоде механообработки подводимой энергии недостаточно для процессов интенсивной деструкции радикалообразования и последующего окисления.

Таким образом, карбоксиметилирование растительного сырья (древесины сосны, осины и половы овса) в мельнице CryoMill (Retsch, Германия) позволяет получить продукты с достаточно высоким содержанием карбоксиметильных групп (21,1–33,6%) при низкой продолжительности двухстадийных синтезов. Увеличение общей продолжительности карбоксиметилирования способствует повышению содержания функциональных групп в продуктах, что согласуется с описанными в литературе закономерностями.

Таблица 1. Условия получения и содержание карбоксиметильных групп (КМГ) в карбоксиметилированном растительном сырье

Вид растительного сырья	Продолжительность механохимического карбоксиметилирования (1 стадия + 2 стадия), мин	Содержание КМГ, %
Полова овса	1+1	22,0
	2+2	28,6
	3+3	31,7
Древесина осины	2+2	21,1
Древесина сосны	2+2	33,6

Таблица 2. Содержание КМГ в растительном сырье, карбоксиметилированном в 1 стадию

Вид растительного сырья	Продолжительность механохимического карбоксиметилирования, мин	Содержание карбоксиметильных групп, %
Полова овса	3	20,6
Древесина осины	2	18,0
Древесина сосны	2	13,4

Таблица 3. Содержание КМГ в растительном сырье, карбоксиметилированном без использования NaOH

Вид растительного сырья	Продолжительность механохимического карбоксиметилирования, мин	Содержание карбоксиметильных групп, %
Полова овса	3	14,4
Древесина осины	3	12,8
Древесина сосны	3	9,6

Таблица 4. Содержание КМГ в растительном сырье, подвергнутом обработке в мельнице CryoMill, %

Вид растительного сырья	Неизмельченное	Измельченное	
	Содержание КМГ, %	Продолжительность измельчения, мин	Содержание КМГ, %
Полова овса	3,6	3	5,5
		2	3,3
Древесина осины	4,8	2	4,7
Древесина сосны	3,7	2	3,9

Список литературы

1. Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ворсина И.А. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием // Успехи химии. 2010. Т. 73, №3. С. 218–233.
2. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М., Виговский В.Ю. Механохимия природных материалов с целью их использования в свеклосахарном производстве // Известия вузов. Пищевая технология. 1990. №4. С. 48–49.
3. Патент №2131884 (РФ) Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Н.Г. Базарнова, И.В. Токарева, В.И. Маркин, А.И. Галочкин. 20.06.1999.
4. Патент №2135517 (РФ) Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Н.Г. Базарнова, И.В. Токарева, А.И. Галочкин, В.И. Маркин. 19.03.1998
5. Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И. Алкилирование лигноуглеводных материалов с использованием механохимического метода // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. №6. С. 223-227.
6. Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Ольхов Ю.А., Галочкин А.И., Карпова Е.В. Карбоксиметилирование древесины осины твердофазным способом // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 1998. Т. 41, №5. С. 104–108.

ИЗУЧЕНИЕ РОСТОРЕГУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КАРБОКСИМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

И.В. Микушина, А.В. Маркина, В.И. Маркин

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

Стимуляторы роста (регуляторы роста) растений в последнее время приобретают все большую распространенность. Они способствуют росту урожайности, обеспечивают повышенное качество плодов. Но как и любые биологически активные вещества, регуляторы роста требуют очень осторожного обращения с ними. Передозировка этих соединений очень опасна: можно получить ингибирующий эффект.

Актуальными являются исследования в области подбора оптимальной концентрации и создания композиций, сохраняющих биологическую активность достаточно долгое время, а также создания новых недорогостоящих синтетических регуляторов роста растений с механизмом физиологического действия, аналогичным таковому природных фитогормонов.

В последние годы достаточно большое внимание уделяется процессам механохимического синтеза органических соединений [1] и полимеров различного происхождения, в том числе и растительных. Широкое применение механохимическая обработка растительного сырья нашла при изготовлении различных ростостимулирующих добавок.

Ранее показано, что карбоксиметилированные производные на основе растительного сырья обладают росторегулирующей активностью [2–4]. Карбоксиметилирование лигнина в составе растительного сырья приводит к образованию структур, сходных по своему составу с молекулами регуляторов роста ауксинового типа, характерной особенностью которых является наличие ароматического кольца или группы колец и боковой цепи с кислотной группой [5].

Карбоксиметилированию подвергали воздушно-сухие опилки растительного материала (древесина сосны, древесина осины, полова овса) фракции 0,3–0,6 мм. Навеску сырья, гидроксида натрия и монохлорацетата натрия с мольным соотношением – OH : NaOH : $ClCH_2COONa$=l : 1 : 1 помещали в барабан объемом 50 мл мельницы CryoMill (мелющие тела – стальной шарик диаметром 25 мм) и измельчали в течение 2 мин на каждой стадии (частота вибрации 30 Гц).

Продукт карбоксиметилирования промывали этанолом, подкисленным 90%-ной уксусной кислотой до pH = 5, до нейтральной реакции фильтрата по фенолфталеину и отсутствию осадка после добавления в фильтрат раствора AgNO3, затем 96%-ным этанолом. Продукт в виде натриевой соли сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния. Таким образом, были получены образцы карбоксиметилированной половы овса с содержанием карбоксиметильных групп 28,8%, карбоксиметилированной древесины осины – 21,1%, карбоксиметилированной древесины сосны – 33,6%.

Изучение росторегулирующей способности полученных образцов осуществляли на яровой пшенице сорта «Омская-36». Проводили однократную обработку семян водными растворами с содержанием карбоксиметилированного растительного сырья 0,03125; 0,0625; 0,125; 0,25; 0,5; 1%. Сравнивали полученные результаты с ростостимулирующей активностью торфо-гуминовых удобрений «Флора-С» и с активатором роста и развития на основе хитозана и янтарной кислоты JOY. Полученные результаты представлены на рисунках 1–6.

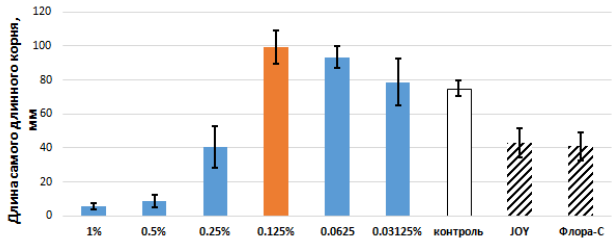


Рис. 1. Изменение длины самого длинного корня проростков пшеницы после обработки регуляторами роста на основе карбоксиметилированной древесины осины

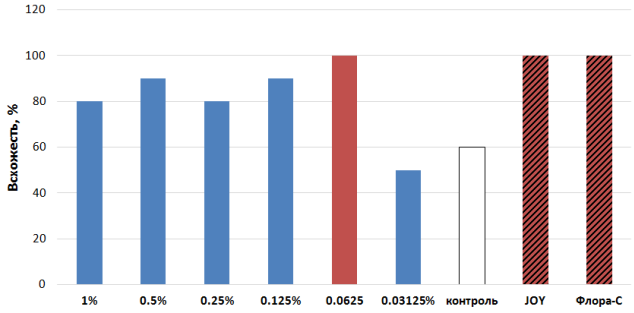


Рис. 2. Изменение всхожести семян пшеницы после обработки регуляторами роста на основе карбоксиметилированной древесины осины

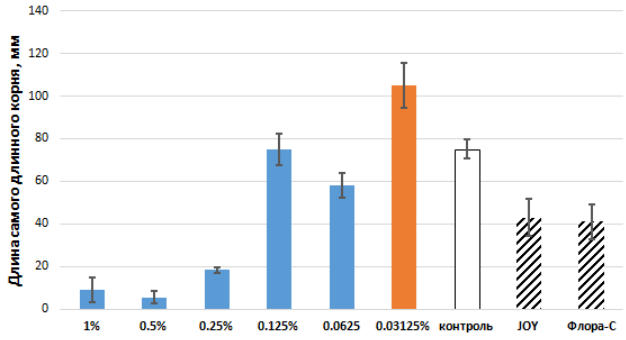


Рис. 3. Изменение длины самого длинного корня проростков пшеницы после обработки регуляторами роста на основе карбоксиметилированной половы овса

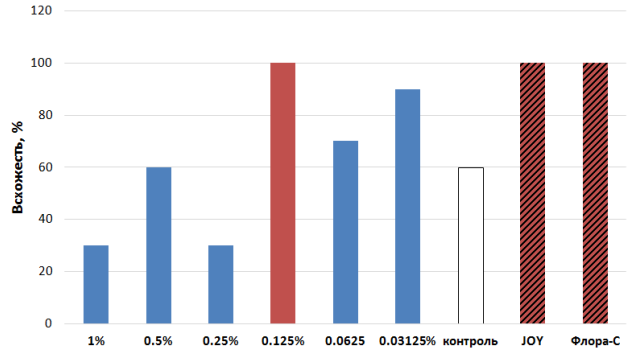


Рис. 4. Изменение всхожести семян пшеницы после обработки регуляторами роста на основе карбоксиметилированной половы овса

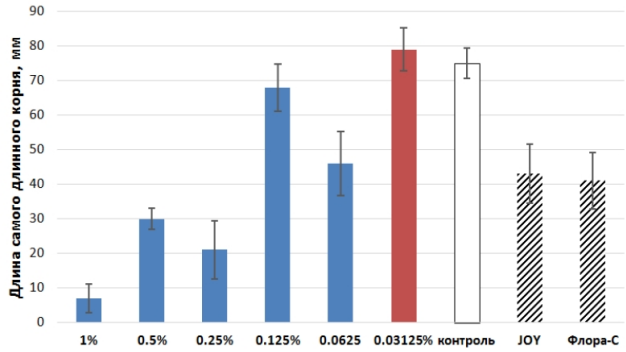


Рис. 5. Изменение длины самого длинного корня проростков пшеницы после обработки регуляторами роста на основе карбоксиметилированной древесины сосны

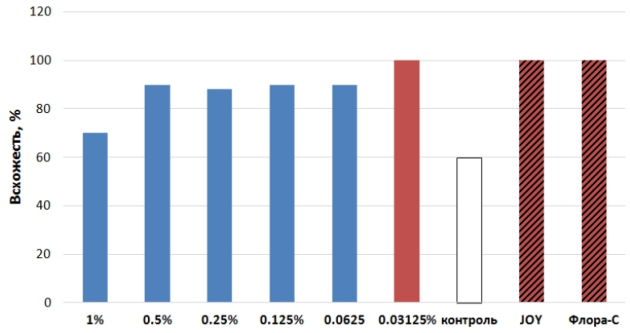


Рис. 6. Изменение всхожести семян пшеницы после обработки регуляторами роста на основе карбоксиметилированной древесины сосны

Как следует из полученных результатов, водные растворы карбоксиметилированного растительного сырья, полученного механохимическим способом, сопоставимы либо превосходят по росторегулирующей способности широко используемые в сельском хозяйстве препараты «Флора-С» и JOY.

Увеличению длины стебля проростков пшеницы по сравнению с контролем и стандартными стимуляторами способствуют водные растворы карбоксиметилированной половы овса с концентрацией 0,25–0,03125% (максимальное значение при концентрации 0,03125%), карбоксиметилированной древесины осины с концентрацией 0,25–0,03125% (максимальное значение при концентрации 0,03125%), карбоксиметилированной древесины сосны с концентрацией меньше 0,125% (максимальное значение при концентрации 0,03125%).

Развитию корневой системы по количеству корней способствуют 0,25% раствор карбоксиметилированной половы овса, 0,5% раствор карбоксиметилированной древесины осины и 0,125% раствор карбоксиметилированной древесины сосны. Практически во всеем изученном диапазоне концентраций карбоксиметилированные образцы растительного сырья превосходят используемые в сельском хозяйстве стимуляторы роста.

Увеличение длины корней наблюдали при обработке семян пшеницы раствором карбоксиметилированной половы овса с концентрацией 0,03125% (в интервале от 0,125–0,03125% превосходит или сопоставима с контрольным опытом и стандартными стимуляторами); 0,125% раствором карбоксиметилированной древесины

осины (превосходит контроль и стандартные стимуляторы в интервале концентраций от 0,125 до 0,03125%); 0,03125% раствором карбоксиметилированной древесины сосны (превосходит контроль и стандартные стимуляторы в интервале концентраций от 0,125 до 0,03125%).

Всхожесть семян практически во всех опытах превосходила контрольный образец. Стопроцентную всхожесть наблюдали при обработке семян пшеницы 0,125% раствором карбоксиметилированной половы овса, 0,0625% раствором карбоксиметилированной древесины осины и 0,03125% раствором карбоксиметилированной древесины сосны.

При сравнении росторегулирующей способности разных карбоксиметилированных производных выявлено, что карбоксиметилированная древесина сосны способствует росту и развитию растений при обработке семян растворами более низкой концентрации.

Нами показано, что развитию корневой системы (по числу корней) в целом способствуют более высокие концентрации (0,125; 0,2 и 0,5%) карбоксиметилированных производных древесины сосны, половы овса и древесины осины соответственно. Однако другие параметры роста и развития растений достигают своего максимума при более низких концентрациях.

Таким образом, в результате механохимического карбоксиметилирования древесины разных пород и отходов сельского хозяйства синтезированы экологически безопасные производные, обладающие росторегулирующей активностью, не уступающей используемым в сельском хозяйстве торфо-гуминовым удобрениям «Флора-С» и активатору роста и развития на основе хитозана и янтарной кислоты JOY. На основе анализа результатов исследования можно заключить, что при концентрации водных растворов карбоксиметилированных производных растительного сырья ≤0,125% будет развиваться ростостимулирующий эффект по сравнению с контрольным образцом и сопоставимый или превосходящий эффект по сравнению с торфо-гуминовым удобрением «Флора-С» и активатором роста и развития на основе хитозана и янтарной кислоты JOY.

Список литературы

1. Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ворсина И.А. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием // Успехи химии. 2010. Т. 73, №3. С. 218–233.
2. 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.
3. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Исследование влияния карбоксиметилированного растительного сырья на активность прорастания мягкой яровой пшеницы // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 249–253.
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. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика: монография. Барнаул, 2010. 167 с.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ НАТРИЕВЫХ И КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ

В.И. Маркин, М.С. Попова, О.Д. Демидова, М.Ю. Чепрасова

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

Ранее было показано, что при карбоксиметилировании растительного сырья без предварительного разделения на отдельные компоненты образуются частично водорастворимые продуты с содержанием карбоксиметильных групп, изменяющихся в широких пределах в зависимости от способа получения [1]. Показано, что продукты карбоксиметилирования могут найти применение в качестве стимуляторов роста [2], сорбентов [3] и реагентов для буровых растворов [4]. Также установлено, что микроволновое излучение значительно ускоряет процесс карбоксиметилирования при получении продуктов в виде натриевых и калиевых солей [5, 6].

Цель данной работы – провести сравнительное карбоксиметилирование древесины сосны с получением натриевых и калиевых солей.

Карбоксиметилированию подвергали опилки древесины сосны фракции 0,315–0,635 мм в среде воды. Процесс проводили в две стадии. На первой стадии проводили обработку щелочью (NaOH или KOH) в расчете на 1 моль ОН-групп древесины 2 моль щелочи. На второй стадии проводили обработку монохлоруксусной кислотой (МХУК) в расчете на 1 моль ОН-групп древесины 1 моль МХУК. Варьировали мощность и продолжи-

тельность микроволнового излучения при проведении карбоксиметилирования. В продуктах карбоксиметилирования определяли содержание карбоксиметильных групп (КМГ) кондуктометрическим титрованием и рассчитывалась степень превращения ОН-групп (α) от теоретически возможного.

Результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Из литературных данных известно, что общее содержание ОН-групп в древесине сосны составляет ≈25%. В работе [1] приведен перечень публикаций, в которых подробно освещены вопросы, связанные с их экспериментальным определением или расчетом на основе данных о структурных компонентах. Также указывается на то, что в разных видах растительного сырья для химического взаимодействия доступно от 24 до 52% от общего содержания ОН-групп.

Как показывают полученные данные, увеличение мощности и продолжительности микроволнового излучения приводит к повышению содержания карбоксиметильных групп как при получении натриевой, так и калиевой солей. Следует отметить, что степень превращения ОН-групп у карбоксиметилированных производных в виде натриевых солей несколько, выше чем у калиевых солей при одинаковых условиях получения. При этом при высоких значениях содержания КМГ в продуктах эти различия нивелируются. Несмотря на то, что исходное соотношение реагентов теоретически позволяло прореагировать всем ОН-группам древесины, максимальная степень превращения не превысила 53%. С одной стороны, это свидетельствует о протекании побочной реакции гидролиза монохлоруксусной кислоты, а с другой – согласуется с литературными данными [1] о том, что не все присутствующие в основных структурных компонентах ОН-группы доступны для взаимодействия, даже при использовании микроволнового излучения.

Таблица 1. Изменение содержания карбоксиметильных групп карбоксиметилированной древесины сосны (калиевая соль) в зависимости от мощности микроволнового излучения и продолжительности реакции

Обработка КОН		Обработка МХУК		Содержание КМГ, %	α, %
Мощность МВИ, Вт	Продолжительность, с	Мощность МВИ, Вт	Продолжительность, с		
210	30	210	30	10,2	17
210	20	210	30	12,3	21
350	20	350	30	13,4	23
700	30	210	30	25,4	43
350	30	350	30	15,1	26
700	30	350	30	26,1	44
560	20	560	30	19,2	33
700	20	700	30	28,5	48
700	30	700	30	29,1	49
700	40	700	40	31,2	53
700	60	700	60	31,5	53

Таблица 2. Изменение содержания карбоксиметильных групп карбоксиметилированной древесины сосны (натриевая соль) в зависимости от мощности микроволнового излучения и продолжительности реакции

Обработка NaOH		Обработка МХУК		КМГ, %	α, %
Мощность МВИ, Вт	Продолжительность, с	Мощность МВИ, Вт	Продолжительность, с	Δ ± 0,6	
210	20	210	30	15,9	29
350	30	350	30	16,3	30
560	20	560	30	20,1	37
700	40	210	40	24,4	45
700	20	700	30	26,5	48
700	30	700	30	27,3	50
700	40	700	40	28,5	52

Таким образом, карбоксиметилирование древесины сосны монохлоруксусной кислотой в присутствии щелочи с использованием микроволнового излучения приводит к получению продуктов в виде натриевых и калиевых солей. При этом степень превращения ОН-групп при получении натриевых солей выше, но при этом во взаимодействие вступают не все присутствующие в древесине ОН-группы.

Список литературы

1. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика: монография. Барнаул, 2010. 167 с.
2. 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.

3. 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.
4. Базарнова Н.Г., Чубик П.С., Хмельницкий А.Г., Галочкин А.И., Маркин В.И. Карбоксиметилированная древесина – химический реагент для приготовления буровых растворов // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74, №4. С. 660–666.
5. 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.
6. Маркин В.И., Чепрасова М.Ю., Базарнова Н.Г., Фролова Е.О. Получение калиевой соли карбоксиметилированной древесины сосны в условиях микроволнового излучения // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 69–72.

ВЛИЯНИЕ БИОПРЕПАРАТА «ЭКО-СТИМ», ПОЛУЧЕННОГО ИЗ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, НА РОСТ ЯРОВОЙ МЯГКОЙ ПШЕНИЦЫ В ЛЕСОСТЕПИ АЛТАЙСКОГО ПРИОБЬЯ

А.А. Кароннов[1], М.И. Мальцев[1], И.Б. Катраков[2], В.И. Маркин[2], Е.В. Калюта[1], Е.И. Машкина[1], Н.Г. Базарнова[2]

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

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

Введение. Многие предприятия, перерабатывающие сельскохозяйственную продукцию, не имеют средств на утилизацию отходов производства, что является причиной загрязнения окружающей среды. Авторским коллективом ученых Алтайского государственного и Алтайского государственного аграрного университетов проведена определенная работа в области получения и применения карбоксиметилпроизводных композиций на основе растительного сырья (реагент КМД). Разработаны новые препараты из отходов переработки растительного сырья (древесных опилок, половы овса, подсолнечной лузги), которые, как показывают предварительные исследования по данной проблеме, демонстрирует устойчивую ростостимулирующую активность [1–4].

Алтайский край является крупным сельскохозяйственным регионом Западной Сибири. Территория Алтайского края весьма разнообразна по природно-климатическим условиям, поэтому при разработке технологии применения стимуляторов роста требуется дифференцированный подход. Подбор доз и способов внесения инновационных препаратов, которые бы в полной мере использовали биоклиматический потенциал растений – это комплексная задача. Ее решение связано с разработкой и внедрением технологий, учитывающих зональные почвенно-климатические особенности и материально-технические возможности.

В работе приводятся результаты полевых исследований 2015 г. по изучению влияния инновационного препарата группы Эко-Стим, полученных на основе растительного сырья (опилки древесины сосны) на рост и развитие яровой пшеницы в условиях лесостепи Алтайского Приобья.

Условия проведения исследований. Климат Приобской сельскохозяйственной зоны характеризуется как резко континентальный с умеренно теплым, чаще засушливым летним периодом и холодной зимой. Сумма годовых осадков – 450–490 мм, в том числе в мае-сентябре выпадает 250–300 мм (в пределах 60% годовых). Сумма зимних осадков по среднемноголетним данным составляет 165 мм, или 35% от годовой величины. Учебно-опытная сельскохозяйственная станция Алтайского ГАУ расположена на левобережье р. Оби. Характерным для данной территории является холмисто-увалистый рельеф, наличие склонов значительной длины и крутизны.

Основу почвенного покрова составляет чернозем выщелоченный, незначительная площадь занята серыми лесными, луговыми и лугово-черноземными почвами.

Погодные условия вегетационного периода 2015 г. характеризовались резким колебанием выпадения осадков, как по месяцам, так и по декадам. За вегетационный период (май-август) выпало 195 мм, что составляет 96% от среднемноголетней суммы за данный период. Большое влияние на рост и развитие сельскохозяйственных культур оказывает не только количество, но и распределение осадков за вегетационный период по критическим фазам развития растений. В год проведения исследований распределение осадков было крайне неравномерное. Достаточное увлажнение почвы в мае сменилось воздушной и почвенной засухой в июне и июле. Так, за июнь и июль гидротермический коэффициент Г.Т. Селянинова (ГТК) по декадам, соответственно, составил: 0,7; 0,8; 0,0 и 1,5; 0,0; 1,7.

Таким образом, можно отметить, что погодные условия в год проведения исследований оказали существенное влияние на рост и развитие сельскохозяйственных культур.

Результаты исследований. Инновационный препарат под торговой маркой Эко-Стим (ТУ 928900-005-02067818-2015) представляет собой порошок светло-желтого цвета. Изучали действия препарата в виде раствора с концентрацией 0,165%. Данным препаратом обрабатывали семена пшеницы Омская 36 в день посева (18 мая). Расчетная доза препарата – 1,65 кг на 1 т зерна (0,33 кг препарата на 200 кг зерна – 1 га).

Третьего июня проведена оценка роста и развития пшеницы. Густота стояния растений по вариантам опыта практически не отличалась. Однако было отмечено различие в развитии подземной части растений пшеницы. На варианте с использованием инновационного препарата Эко-Стим корневая система выглядела мощнее в сравнении с контролем (табл. 1).

По данным таблицы 1 видно, что при использовании биологического стимулятора роста Эко-Стим увеличивалось количество зародышевых корней и их длина.

Анализ структуры урожая пшеницы Омская 36 показал, что стимулирующее влияние препарата Эко-Стим на корневую систему, зафиксированное в начальные фазы роста культуры, проявлялось в дальнейшем на протяжении всего вегетационного периода. Так, к уборке пшеницы отмечалось существенное преимущество растений, обработанных препаратом (табл. 2).

Применение препарата Эко-Стим способствовало достоверному увеличению (на 18%) урожайности яровой пшеницы (табл. 3).

Препарат из карбоксиметилированного растительного сырья оказывал положительное влияние не только на урожайность пшеницы, но и на качество зерна (табл. 4).

Заключение. В результате проведенных исследований по изучению влияния биопрепарата Эко-Стим, полученного из карбоксиметилированного растительного сырья, на рост и развитие яровой пшеницы можно констатировать, что в условиях вегетационного периода 2015 г. в лесостепи Алтайского Приобья препарат проявил ростостимулирующее действие. Эко-Стим способствовал более мощному развитию корневой системы, что в дальнейшем проявилось в лучшем развитии вегетативной и генеративной частей растений. На основании этого была получена достоверная (18%) прибавка урожайности яровой пшеницы.

Таблица 1. Влияние биопрепарата Эко-Стим на рост яровой пшеницы (Опытное поле Алтайского ГАУ, 03.06.2015)

Вариант	Количество листьев, шт.	Количество зародышевых корней, шт.	Длина зародышевых корней, мм
Контроль	2,4	3,7	50,9
Эко-Ститм	2,2	4,1	65,6

Таблица 2. Элементы структуры урожая пшеницы Омская 36 (в среднем из 10 типичных растений, опытное поле Алтайского ГАУ, 2015)

Вариант	Высота стебля, см	Длина колоса, см	Масса 1000 семян, г
Контроль	65,8	5,6	32,2
Эко-Стим	71,2	6,1	33,1

Таблица 3. Влияние биопрепарата Эко-Стим на урожайность яровой пшеницы (Опытное поле Алтайского ГАУ, 2015)

Вариант	Урожайность, т/га
Контроль	1,46
ЭкоСтитм	1,72
$НСР_{05}$	0,19

Таблица 4. Влияние биопрепарата Эко-Стим на качество зерна яровой пшеницы (Опытное поле Алтайского ГАУ, 2015)

Вариант	Белок, %	Клейковина, %
Контроль	10,98	19,26
Эко – Стим	11,94	20,71

Список литературы

1. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Исследование влияния карбоксиметилированного растительного сырья на активность прорастания мягкой яровой пшеницы // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 249–253.
2. 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.
3. Мальцев М.И., Александрова Т.Н., Калюта Е.В. Из опыта по применению карбоксиметилированных композиций в качестве регуляторов роста пшеницы, полученных из продуктов переработки растительного сырья // Аграрная наука – сельскому хозяйству: сб. статей IX Междунар. науч.-практ. конф.: в 3 кн. Барнаул, 2015. Кн. 2. С. 152–154.
4. Мальцев М.И., Александрова Т.Н., Калюта Е.В. Исследование инновационных препаратов ЭКО-СТИМ в качестве регулятора роста пшеницы культур // Наука: опыт, проблемы, перспективы развития: материалы XIV международной научно-практической конференции: в 2 ч. Красноярск, 2015. Часть II. С. 202–204.

ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, НА РОСТ И РАЗВИТИЕ ТВЕРДОЙ ПШЕНИЦЫ

А.М. Неверова[1], М.И. Мальцев[1], И.Б. Катраков[2], В.И. Маркин[2], Е.В. Калюта[1], Е.И. Машкина[1], Н.Г. Базарнова[2]

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

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

Введение. Одним из новых направлений переработки органического вещества является химическое модифицирование растительного сырья с получением водорастворимых полимерных продуктов, содержащих в своем составе карбоксиметилированные структурные компоненты (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы) и обладающих комплексом полезных свойств. Карбоксиметилированные препараты могут найти применение в различных областях жизнедеятельности человека, в т.ч. и в качестве вещества регулирующего рост растений [1–5].

Авторским коллективом ученых Алтайского государственного и Алтайского государственного аграрного университетов проведена определенная работа в области получения и применения карбоксиметилпроизводных композиций на основе растительного сырья без предварительного разделения на отдельные компоненты исходного материала.

Разработаны новые препараты из отходов переработки растительного сырья, которые, как показывают предварительные исследования по данной проблеме, демонстрирует устойчивую ростостимулирующую активность. Такой путь воздействия является одним из перспективных направлений комплексной химической переработки растительного сырья. Он позволяет реализовать безотходные технологии при его переработке, значительно снизить стоимость конечного продукта, снизить загрязнение окружающей среды. Данное направление исследований является весьма актуальным. Использование карбоксиметилированного сырья в качестве добавок для улучшения ростовых процессов является перспективным и с точки зрения удобства практического применения, так как при хранении продуктов карбоксиметилирования не обнаруживается изменения их влияния на ростовые процессы, возможны различные формы применения (водные растворы, порошки, гранулы).

Методы и условия проведения исследований. На кафедре органической химии АлтГУ запатентован способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов [6]. Полученные таким образом препараты прошли процедуру оформления технических условий под торговым названием Эко-Стим [ТУ 928900-005-02067818-2015].

В качестве исходного растительного сырья использовали отходы растениеводства: полову (мякину) овса (*Avena sativa*) и лузгу подсолнечника (*Helianthus*). При карбоксиметилировании половы овса – препарат Эко-Стим *О*, лузги подсолнечника – препарат Эко-Стим *П*. Препараты синтезированы по ранее разработанной методике и представляют собой порошки от светло-желтого до черного цвета с растворимостью в воде 47–75% (в зависимости от исходного растительного сырья). В результате карбоксиметилирования растительного сырья получены продукты с содержанием карбоксиметильных групп 13,3–19,0%.

Полевой эксперимент проводили на территории учебно-опытной сельскохозяйственной станции Алтайского ГАУ по схеме:

1. Контроль
2. Эко-Стим О (раствор) + Сценик Комби
3. Эко-Стим П (раствор) + Сценик Комби
4. Эко-Стим О (раствор)
5. Эко-Стим П (раствор)
6. Эко-Стим О (сухое вещество, 1 г/0,15 м^2)
7. Эко-Стим П (сухое вещество, 1 г/0,15 м^2)

Изучали действие препаратов в виде предпосевной обработки семян в качестве прилипателя (раствором 0,06%) с препаратом Сценик Комби и внесенных в сухом виде в почву при посеве пшеницы (1,0 г /0,15 м^2).

Норма посева пшеницы – 5 млн всхожих зерен на 1 га. Расположение вариантов опыта систематическое со смещением в четырехкратной повторности. Площадь делянок – 1 м^2. Сорт твердой пшеницы – Салют Алтая.

Растительные образцы отбирали в фазу 2–3 листьев развития пшеницы, а также в фазу молочной и полной спелости.

Результаты исследований. Установлено влияние инновационных препаратов Эко-Стим на рост и развитие твердой пшеницы. На вариантах с использованием инновационных препаратов состояние растений относительно контроля (без применения препаратов) было лучше. Так, при применении препаратов увеличивалась длина зародышевых корней и листьев. На контрольном варианте средняя длина корней – 39,3 мм, длина листьев – 91 мм. Самая большая длина листьев отмечалась на варианте Эко-Стим О (р-р + Сц. Комби), лучшее развитие зародышевых корней – на варианте Эко-Стим П (р-р) (табл. 2).

Анализ структуры урожая пшеницы показывает, что ростостимулирующее влияние карбоксиметилированных препаратов группы Эко-Стим, зафиксированное в начальные фазы роста культуры, положительно отразилось на продуктивности культуры (табл. 3). Самая высокая урожайность с учетной площади зафиксирована на вариантах с применением карбоксиметилированных препаратов в растворенном виде, полученных из половы овса (Эко-Стим О).

Карбоксиметилированные препараты, полученные из отходов переработки растительного сырья, оказали положительное влияние и на качество зерна твердой пшеницы (табл. 4).

Таблица 1. Состав карбоксиметилированных препаратов, полученных из растительного сырья

Препарат	Свойства продуктов карбоксиметилирования, %			
	Карбоксиметилированная целлюлоза	Карбоксиметилированный лигнин	Карбоксиметильные группы	Растворимость в воде
Эко-Стим О	28,7±0,4	12,4±0,3	13,3±0,3	75,2±0,8
Эко-Стим П	21,5±0,7	17,1±0,4	19,0±0,4	59,6±1,3

Таблица 2. Влияние препаратов Эко-Стим на рост и развитие твердой пшеницы (фаза культуры 2–4 листа)

Вариант	Длина листьев		Длина зародышевых корней	
	мм	± от контроля, %	мм	± от контроля, %
Контроль	91,0	–	39,3	–
Эко-Стим О (р-р + Сц. Комби)	122,9	34,0	45,8	16,5
Эко-Стим П (р-р + Сц. Комби)	105,7	16,1	54,0	37,4
Эко-Стим О (р-р)	95,8	5,2	62,5	59,0
Эко-Стим П (р-р)	103,1	13,3	63,7	62,0
Эко-Стим О (сух. в-во)	103,4	13,6	41,7	6,1
Эко-Стим П (сух. в-во)	121,7	33,7	51,1	29,8

Таблица 3. Влияние препаратов Эко-Стим на массу 1000 зерен и урожайность твердой пшеницы Салют Алтая

Вариант	Масса 1000 зерен, г	Урожайность, г/0,25 м^2
Контроль	36,0	57,5
Эко-Стим О (р-р + Сц. Комби)	42,0	63,6
Эко-Стим П (р-р + Сц. Комби)	38,7	56,4
Эко-Стим О (р-р)	37,2	61,3
Эко-Стим П (р-р)	39,5	51,5
Эко-Стим О (сух. в-во)	40,7	51,2
Эко-Стим П (сух. в-во)	40,0	49,3
$НСР_{05}$		3,9

Таблица 4. Влияние препарата Эко-Стим на качество зерна твердой пшеницы Салют Алтая

Вариант	Содержание белка, %	Содержание клейковины, %
Контроль	15,1	32,5
Эко-Стим О (р-р + Сц. Комби)	15,4	35,6
Эко-Стим П (р-р + Сц. Комби)	14,8	33,1
Эко-Стим О (р-р)	15,3	34,1
Эко-Стим П (р-р)	15,9	32,8
Эко-Стим О (сух. в-во)	14,7	34,2
Эко-Стим П (сух. в-во)	15,6	34,6

Заключение. Таким образом, препараты из карбоксиметилированного растительного сырья в условиях вегетационного периода 2015 г. показали неоднозначное действие на рост и развитие яровой пшеницы. Наибольшее положительное влияние на продуктивность культуры оказал препарат в растворенном виде, полученный на основе овсяной половы (Эко-Стим О).

Результаты исследования дают основания для продолжения и углубления изучения влияния водорастворимых полимерных продуктов карбоксиметилированного растительного сырья, полученных из продуктов переработки растительного сырья, на рост и развитие яровой твердой пшеницы.

Список литературы

1. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика: монография. Барнаул, 2010. 167 с.
2. 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.
3. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Исследование влияния карбоксиметилированного растительного сырья на активность прорастания мягкой яровой пшеницы // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 249–253.

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. Мальцев М.И., Александрова Т.Н., Калюта Е.В. Из опыта по применению карбоксиметилированных композиций в качестве регуляторов роста пшеницы, полученных из продуктов переработки растительного сырья // Аграрная наука – сельскому хозяйству: сб. статей IX Междунар. науч.-практ. конф.: в 3 кн. Барнаул, 2015. Кн. 2. С. 152–154.
6. Патент 2130947 (РФ). Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Галочкин А.И., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Заставенко Н.В., Крестьянникова Н.С. 1999.

РЕЗЕРВЫ УПРАВЛЕНИЯ УСЛОВИЕМ ОКОРЕНЕНИЯ ЗЕЛЕНЫХ ЧЕРЕНКОВ ОБЛЕПИХИ

Д.А. Пугач[1], В.А. Пугач[2], В.И. Маркин[3], И.Б. Катраков[3]

[1]Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский, 98, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: Dmitrij060101@yandex.ru

[2]Научно-исследовательский институт садоводства Сибири, Змеиногорский тракт, 49, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: niilisavenkol@yandex.ru

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

Введение. Забота о здоровье нации – одна из главных задач социального государства, коим является Российская Федерация. По мнению экспертов в области экономики [1], особое внимание при решении данной задачи необходимо сосредоточить на восстановлении и обеспечении устойчивого развития отечественной фармацевтической промышленности. Именно устойчивое развитие российских предприятий фармацевтической промышленности позволит снизить, а постепенно и вообще устранить зависимость от импорта отечественного фармацевтического рынка, обеспечив население России высококачественными и доступными отечественными лекарственными средствами и биологически активными пищевыми добавками.

Уникальный биохимический состав плодов облепихи ставит эту культуру на одно из первых мест как источника ценного сырья для получения концентратов поливитаминов и важных лечебных препаратов. Лучшие формы облепихи (по размеру и содержанию биологически активных веществ в плодах) встречаются в Сибири, в том числе на Алтае [2]. Сорта и формы, полученные в ходе селекционной работы в НИИ садоводства Сибири, занимают основную долю на рынке этой культуры, вызывая интерес как у производителей сырья, так и у переработчиков [3].

Создание требуемого ресурса растений облепихи для полного обеспечения сырьем агроориентированных фармацевтических предприятий Алтая (и не только Алтая) ведет к возрастанию нагрузки на питомники по выращиванию посадочного материала этой культуры.

По мнению специалистов в области промышленного садоводства [4, 5], зеленое черенкование – лучший способ вегетативного размножения отобранных форм облепихи, ключевым моментом которого является окоренение черенков. При соблюдении существующей технологии размножения зелеными черенками немало высокоперспективных сортов выделены в группу трудноокореняемых [6].

Цель исследования. Группа ученых из Алтайского ГАУ и НИИ садоводства Сибири им М.А. Лисавенко поставила себе целью изыскать неиспользованные резервы эффективного управления условием окоренения зеленых черенков трудноокореняемых сортов облепихи.

В то же время поиск новых методов и подходов химического модифицирования растительного сырья без его предварительного разделения на основные компоненты подвиг другую группу ученых – Алтайского ГУ [7] к получению частично водорастворимых продуктов карбоксиметилирования различных видов растительного сырья (древесины лиственных и хвойных пород, непищевой части биомассы травянистых растений и прочих подобных материалов). Полученные продукты, обладая широким спектром свойств, по предположению их разработчиков, могли бы найти применение в отраслях народного хозяйства.

В итоге была высказана гипотеза о возможности возникновения ростостимулирующего явления при воздействии на культурные растения (или их отдельные органы) продуктов карбоксиметилирования растительного сырья. Так, уже выявлено положительное влияние некоторых таких продуктов на активность прорастания яровой пшеницы [8] и огурцов [9]. Влияние же продуктов карбоксиметилирования растительного сырья на окореняемость зеленых черенков плодово-ягодных культур ранее не изучалось.

Условия и методика проведения исследования. Для выявления ростостимулирующего эффекта в 2015 г. был заложен опыт по изучению воздействия натриевых солей карбоксиметиловых производных на основе различных видов растительного сырья: древесины сосны (Na-КМД), половы овса (Na-КМО), лузги подсолнечника (Na-КМП). Состав и свойства данных образцов представлен в таблице 1.

Препараты испытывались в трех концентрациях водного раствора: 1, 3 и 5 г/л. За контроль был принят вариант с использованием индолилмасляной кислоты (ИМК) – 0,05 г/л, что в настоящее время считается эталоном в технологии зеленого черенкования облепихи.

В опыте был задействован сорт облепихи Августина (селекции НИИ садоводства Сибири). Сорт универсального назначения. Плоды очень крупные (масса 100 плодов – 110–140 г). Урожайность сорта в 5-летнем возрасте – до 5,2 кг с куста. В плодах содержится витамина С – до 111,6 мг%, сахаров – до 9,6%, кислот – до 1,5%, каротиноидов – до 20,0 мг%, масла – до 6,7% [10]. Сорт, по предварительным данным, отнесен к группе труднокореняемых.

Заготовку побегов, нарезку черенков и уход за ними проводили согласно технологии размножения облепихи зелеными черенками, описанной Е.И. Пантелеевой [11].

Опыт был заложен в культивационном сооружении – крупногабаритная пленочная теплица общей площадью 800 м^2 (рис.), оборудованная автоматизированным мелкокапельным поливом.

Среда для образования корней – двухслойная основа: нижний слой (10–12 см) – смесь песка и почвы с небольшим количеством перегноя, верхний слой (8–10 см) – промытый речной песок.

Схема посадки черенков – 7×5 см. Варианты опыта – делянки, состоящие из 4 рядков по 15 растений в каждом. Повторность опыта – трехкратная. Размещение делянок – рендомизированное.

Выход окорененных черенков рассчитывался в процентном отношении к высаженным черенкам. Объем корневой системы определялся по количеству вытесненной воды в мерном цилиндре [12]. Статистическая обработка данных проводилась по методике Б.А. Доспехова [13].

При использовании препарата на основе древесины получаются более закономерные результаты. При использовании образцов Na-КМО и Na-КМП имеются экстремумы, что связано с различным содержанием компонентов и различной растворимостью.

Результаты исследования. Исследование показало, что облепиха сорта Августина в целом положительно реагировала на обработку ее зеленых черенков продуктами химического модифицирования растительного сырья. Так, выход окорененных черенков в опытах с использованием различных вариантов карбоксиметилированного сырья составил от 70,0 до 96,7% (табл. 2).

Таблица 1. Химический состав препаратов Эко-Стим

Исходное растительное сырье (обозначение продукта реакции)	Свойства продуктов карбоксиметилирования, %			
	карбоксиметилированная целлюлоза	карбоксиметилированный лигнин	КМГ	растворимость в воде
Полова овса (Na-КМО)	28,7±0,4	12,4±0,3	13,3±0,3	75,2±0,8
Лузга подсолнечника (Na-КМП)	21,5±0,7	17,1±0,4	19,0±0,4	59,6±1,3
Древесина сосны (Na-КМД)	32,4±0,5	16,5±0,2	29,3±0,3	46,6±0,9



Вид изнутри культивационного сооружения с окореняющимися зелеными черенками облепихи

Результаты статистической обработки полученных данных по выходу окорененных черенков облепихи показали, что шансы на приживаемость черенков на контроле и опытных вариантах были сопоставимыми или чуть лучше. Наилучшие результаты показал препарат Na-КМД с концентрацией 3%.

Не выявлено существенных различий между контролем и вариантами опыта в отношении другого показателя окореняемости черенков – объема корневой системы (табл. 3). Так, использование Na-КМО и Na-КМД в концентрации раствора 5 г/л достоверно увеличило объем корневой системы до 1,2 и 1,0 $см^3$ по сравнению с контролем, а в случае Na-КМП в концентрации раствора 3 г/л – достоверно уменьшился до 0,63 $см^3$.

Таблица 2. Влияние препаратов и их концентраций на выход окорененных черенков облепихи сорта Августина

Вариант опыта	Концентрация препарата, г/л	Выход окорененных черенков, %			
		по повторностям			среднее значение
		I	II	III	
Na-КМД	1	83,3	88,3	91,7	87,8
	3	86,7	85,0	96,7	**89,4**
	5	93,3	85,0	83,3	87,2
Na-КМО	1	81,7	86,7	83,3	83,9
	3	81,7	86,7	95,0	87,8
	5	90,0	80,0	96,7	88,9
Na-КМП	1	71,7	88,3	91,7	83,9
	3	86,7	78,3	66,7	77,2
	5	70,0	73,3	90,0	77,8
ИМК	**0,05**	**66,7**	**93,3**	**93,3**	**79,4**
$НСР_{05}$					14,45

Таблица 3. Влияние препаратов и их концентраций на объем корневой системы окорененных черенков облепихи сорта Августина

Вариант опыта	Концентрация препарата, г/л	Объем корневой системы, $см^3$			
		по повторностям			среднее значение
		I	II	III	
Na-КМД	1	0,7	0,6	0,6	0,63
	3	0,7	0,6	0,8	0,70
	5	1,1	0,8	1,1	1,0
Na-КМО	1	0,6	0,9	1,1	0,87
	3	0,7	0,7	0,9	0,77
	5	1,2	1,2	1,1	**1,2**
Na-КМП	1	0,8	1,1	0,9	0,93
	3	0,7	0,7	0,5	0,63
	5	0,6	0,8	0,8	0,73
ИМК	**0,05**	**1,0**	**0,6**	**1,1**	**0,90**
$НСР_{05}$					0,27

Выводы

1. По предварительным данным, альтернативой ИМК в процессе управления условием окоренения зеленых черенков трудноокореняемого сорта облепихи Августина могут быть предложены препараты на основе карбоксиметилированной древесины сосны (Na-КМД), половы овса (Na-КМО), лузги подсолнечника (Na-КМП), где по выходу окорененных черенков существенных различий не выявлено.

2. По объему корневой системы окорененных черенков облепихи существенное превышение уровню контроля отмечено при использовании препарата Na-КМО в концентрации водного раствора 5 г/л, существенное уменьшение – при использовании препаратов Na-КМД и Na-КМП в концентрациях 1 и 3 г/л соответственно.

3. При повышении концентрации препаратов Na-КМД и Na-КМО с 1 до 5 г/л установлено достоверное увеличение объема корневой системы окорененных черенков облепихи. С увеличением концентрации препарата Na-КМП с 1 до 3 г/л объем корней достоверно уменьшился.

Различные корреляционные связи между концентрациями препаратов и особенностями в развитии окорененных черенков облепихи позволили наметить некоторую корректировку схемы опыта для дальнейшего изучения ростостимулирующего явления продуктов карбоксиметилирования растительного сырья.

Список литературы

1. Сартаков В.В., Скурихина Т.Г., Кундиус В.А. Устойчивое развитие агроориентированных фармацевтических предприятий на Алтае: монография. Барнаул, 2002. 168 с.
2. Салатова Н.Г., Литвинчук Л.Н., Жуков А.М. Облепиха в Сибири. Новосибирск, 1974. 132 с.
3. Калинина И.П. Итоги интродукции и селекции плодовых и ягодных культур на Алтае // Проблемы устойчивого развития садоводства Сибири: материалы науч.-практ. конф., посвященной 70-летию НИИСС им. М.А. Лисавенко. Барнаул, 2003. С. 10–16.

4. Михеев А.М., Деменко В.И. Облепиха. М., 1990. 48 с.
5. Пантелеева Е.И. Селекция и сортоизучение облепихи. Барнаул, 2010. 44 с.
6. Зубарев Ю.А., Гунин А.В., Воробьёва А.В. Развитие корневой системы трудноокореняемых сортов облепихи при зеленом черенковании с использованием различных концентраций стимуляторов корнеобразования // Современные тенденции развития аграрного комплекса: материалы международной научно-практической конференции / с. Соленое Займище. ФГБНУ «ПНИИАЗ». – Соленое Займище, 2016. С. 839–844.
7. Патент 2130947 (РФ). Способ карбоксиметилирования лтгноуглеводных материалов / А.И. Галочкин, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова, Н.В. Заставенко, Н.С. Крестьянникова.
8. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Исследование влияния карбоксиметилированного растительного сырья на активность прорастания яровой мягкой пшеницы // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 249–253.
9. 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.
10. Помология. Сибирские сорта плодовых и ягодных культур XX столетия / РАСХН. Сиб. отд-ние ГНУ НИИСС им. М.А. Лисавенко. Новосибирск, 2005. 568 с.
11. Пантелеева Е.И. Облепиха крушиновая (Hippophae rhamnoides L.): монография. Барнаул, 2006. 249 с.
12. Воскресенская О.Л., Грошева Н.П., Скочилова Е.А. Физиология растений: учебное пособие. Йошкар-Ола, 2008. 148 с.
13. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследования): учебник. 5-е изд., доп. и перераб. М., 1985. 351 с.

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ БИОПОЛИМЕРОВ ТОРФА

М.В. Ефанов

АУ «Технопарк высоких технологий», Студенческая, 27, Ханты-Мансийск, 628011 (Россия), e-mail: m_efanov@tp86.ru

Процесс карбоксиметилирования целлюлозы и древесины перспективен для производства поверхностно-активных веществ для применения в качестве регуляторов реологических свойств суспензий [1]. Карбоксиметилированию непосредственно древесины также посвящено значительное количество работ, обобщенных в обзоре [1]. Описан процесс взаимодействия лигноуглеводных материалов (древесины различных пород) с монохлоруксусной кислотой и монохлорацетатом натрия в среде пропанола-2. Показано, что лигноуглеводные материалы различного состава вступают в реакцию с монохлоруксусной кислотой в среде пропанола-2 с образованием растворимых в воде продуктов, содержащих до 20% карбоксиметильных групп [1].

Торф и древесина имеют общее сходство в химическом составе и одну биологическую природу. Однако работ по систематическому изучению процесса карбоксиметилирования торфа в различных средах в литературе не обнаружено. Поэтому одной из задач настоящей работы является изучение процесса карбоксиметилирования торфа монохлоруксусной кислотой в среде пропанола-2 в присутствии гидроксида натрия для разработки способа получения водорастворимых поверхностно-активных полимерных материалов. Определен химический состав исходного низинного торфа [2]. Влажность и зольность составляют 8,0 и 9,7% соответственно. Установлено, что торф содержит 16,63% битумов, 32,89% гуминовых кислот, 9,92% легкогидролизуемых полисахаридов, 9,38% целлюлозы и 21,5% лигнина. Содержание общих ОН-групп, определенных по Верлею, составило 13,6% (0,08 моль ОН/1 г торфа). Количество монохлоруксусной кислоты (МХУК), использованное в синтезах, составило (0,5 моль/моль ОН-групп торфа).

Карбоксиметилирование торфа проводили следующим образом [3]. Навеску воздушно-сухого образца торфа массой 3,0 г помещали в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником и добавляли при перемешивании 60 мл пропанола-2. Продолжая перемешивание, постепенно добавляли 20 мл 30%-ного водного раствора NaOH и перемешивали при температуре 50 °С в течение 1–6 ч. Затем постепенно добавляли монохлоруксусную кислоту из расчета 0,5 моль/моль ОН-групп торфа. Сосуд с реакционной смесью выдерживали 1–6 ч при температуре 50–100 °С. По окончании процесса продукт отфильтровывали, промывали 96%-ным этиловым спиртом, подкисленным уксусной кислотой до pH=5, а затем этанолом до нейтральной реакции и до отрицательной реакции на хлорид-ионы. После чего продукт сушили при 60 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Карбоксиметилированные производные торфа анализировали на содержание карбоксиметильных групп (КМГ), растворимость в воде и водно-щелочном растворе (Р, %), определяли относительную вязкость ($\eta_{отн}$) их водных и щелочных растворов согласно ТУ для КМЦ [4].

Изучено влияние продолжительности щелочной активации торфа при 50 °С на свойства продуктов его карбоксиметилирования в среде пропанола-2 (табл. 1). Продукт карбоксиметилирования с максимальными растворимостью в воде, водно-щелочном растворе и содержанием карбоксиметильных групп получен после обра-

ботки торфа водно-спиртовым раствором щелочи в течение 6 ч при 50 °С (стадия карбоксиметилирования, температура – 50 °С, продолжительность – 3 ч) (табл. 1).

Изучено влияние температуры щелочной активации торфа в течение 3 ч на свойства продуктов его карбоксиметилирования в среде пропанола-2. Результаты представлены в таблице 2. Карбоксиметилирование торфа (табл. 2) показало, что с увеличением температуры обработки щелочью с 50 до 100 °С содержание карбоксиметильных групп в продуктах закономерно возрастает. Максимальная растворимость полученных продуктов в воде и 2% водном растворе щелочи наблюдается при температуре предварительной щелочной обработки в 100 °С. Относительная вязкость водных растворов полученных продуктов карбоксиметилирования торфа изменяется в пределах 0,91–1,16 (табл. 1–2). Содержание карбоксиметильных групп зависит от продолжительности и температуры предварительной щелочной обработки торфа.

Изучено влияние температуры карбоксиметилирования торфа в среде пропанола-2 в течение 3 ч после предварительной щелочной обработки в течение 3 ч при 50 °С. Результаты представлены в таблице 3. Установлено, что при увеличении температуры карбоксиметилирования торфа в среде пропанола-2 происходит закономерное увеличение содержания связанных карбоксиметильных групп в полученных продуктах. Пропорционально увеличивается растворимость полученных продуктов в воде и водно-щелочном растворе. Максимальная растворимость в воде и щелочи в 84 и 93% соответственно, наблюдается у продукта карбоксиметилирования, содержащего 20,3% карбоксиметильных групп (табл. 3).

Изучено влияние продолжительности карбоксиметилирования торфа в среде пропанола-2 при 50 °С после предварительной щелочной обработки в течение 3 ч при 50 °С. Данные приведены в таблице 4.

Как показывают результаты проведенных экспериментов (табл. 4), с увеличением продолжительности карбоксиметилирования торфа в среде пропанола-2 при 50 °С происходит пропорциональное увеличение содержания связанных КМГ в полученных продуктах. Также пропорционально увеличивается растворимость полученных продуктов в воде и водно-щелочном растворе. Максимальная растворимость в воде и щелочи в 73 и 87% соответственно наблюдается у продукта карбоксиметилирования, содержащего 19,0% КМГ (табл. 4). При содержании в исходном торфе 13,6% ОН-групп в его состав теоретически максимально можно ввести 32,5% карбоксиметильных групп, т.е. экспериментально обнаруженная степень превращения ОН-групп торфа составляет 65% (табл. 1). Следовательно, до 2/3 всех ОН-групп торфа алкилированы.

Таблица 1. Свойства карбоксиметилированных производных торфа*

Образец	t, ч	Содержание КМГ, %	Растворимость в H_2O, %	Растворимость в 2%-ном NaOH, %	$\eta_{отн.}$ в 2%-ном NaOH
1	1	13,2	42,7	44,6	0,91
2	2	13,4	53,3	56,1	1,01
3	3	14,8	56,7	66,0	1,03
4	4	16,0	61,1	72,1	1,10
5	5	16,6	83,1	81,5	1,14
6	6	21,2	88,0	90,5	1,16

*Масса торфа – 3,0 г, температура щелочной обработки – 50 °С, продолжительность карбоксиметилирования – 3 ч, температура карбоксиметилирования – 50 °С.

Таблица 2. Свойства карбоксиметилированных производных торфа*

Образец	Т, °С	Содержание КМГ, %	Растворимость в H_2O, %	Растворимость в 2% NaOH, %	$\eta_{отн.}$ в 2%-ном NaOH
3	50	14,8	56,7	66,0	1,03
7	60	16,6	61,7	68,9	1,04
8	70	17,7	67,2	76,2	1,05
9	80	18,5	73,4	80,8	1,06
10	90	19,6	78,3	84,7	1,08
11	100	20,5	80,1	87,2	1,10

*Масса торфа – 3,0 г, продолжительность щелочной обработки – 3 ч, продолжительность карбоксиметилирования – 3 ч, температура карбоксиметилирования – 50 °С.

Таблица 3. Свойства карбоксиметилированных производных торфа*

Образец	Т, °С	Содержание КМГ, %	Растворимость, в воде, %	Растворимость, в 2 %-ном NaOH, %	$\eta_{отн.}$ в 2%-ном NaOH
3	50	14,8	56,7	66,0	1,07
12	60	16,0	62,7	66,9	1,12
13	70	17,8	71,5	73,7	1,13
14	80	18,8	76,1	83,5	1,15
15	90	19,4	78,4	88,7	1,16
16	100	20,3	83,9	92,9	1,22

*Продолжительность щелочной обработки – 3 ч, температура щелочной обработки – 50 °С, продолжительность карбоксиметилирования – 3 ч.

Таблица 4. Свойства карбоксиметилированных производных торфа*

Образец	t, ч	Содержание КМГ, %	Растворимость в воде, %	Растворимость, в 2% NaOH, %	$\eta_{отн.}$ в 2%-ном NaOH
3	3	14,8	56,7	66,0	1,07
17	1	12,4	45,9	41,3	0,95
18	2	13,8	51,1	54,0	1,01
19	4	17,4	61,8	71,2	1,11
20	5	18,5	66,8	78,5	1,14
21	6	19,0	73,4	86,5	1,20

*Продолжительность щелочной обработки – 3 ч, температура щелочной обработки – 50 °С, температура карбоксиметилирования – 50 °С.

Таким образом, изменяя условия предварительной щелочной обработки торфа перед карбоксиметилированием, можно синтезировать продукты с заданными свойствами, то есть осуществлять направленный синтез его карбоксиметиловых эфиров.

Известно, что процесс ацетилирования целлюлозных материалов можно использовать для получения термопластичных сложных эфиров для применения в качестве связующих для плитных материалов [1]. Процесс этерификации древесины проводят в среде органических растворителей или в условиях механохимической обработки [1]. Механохимический метод активации древесины для химической модификации является наиболее перспективным в свете экономики и экологии [1]. Однако работ по систематическому изучению процесса этерификации торфа в различных средах в литературе не обнаружено. Поэтому одной из задач настоящей работы является изучение этерификации торфа уксусным ангидридом в присутствии гидроксида натрия в условиях механохимической активации для интенсификации процесса и расширения сырьевой базы для получения связующих для плитных композиционных материалов. Методика этерификации торфа состоит из двух стадий: щелочной предобработки и ацетилирования.

Щелочная предобработка. Для предварительной щелочной обработки (активации) навеску 200 г измельченного воздушно-сухого переходного торфа (фракция 0,25–1,0 мм) помещают в реактор емкостью 1 $дм^3$, содержащий в качестве размалывающих тел стальные шары диаметром 5 мм, добавляют NaOH (из расчета 25% щелочи от массы торфа) и подвергают измельчению в течение 5 мин на планетарной мельнице АГО-3. Затем полученную реакционную массу вынимают из реактора, отделяют от размалывающих тел и помещают в эксикатор.

Ацетилирование. Активированный щелочью торф массой 2,0 г помещают в круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и помещенную в колбонагреватель, нагретый до 80–120 °С. В реакционную смесь добавляют уксусный ангидрид (из расчета от 1–10 моль Ac_2O на 1 моль ОН-групп торфа) и выдерживают ее при 80–120 °С в течение 2–8 ч. По окончании реакции колбу охлаждают до комнатной температуры и полученный продукт осаждают добавлением 50 мл воды. Смесь отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре (пор. 100) и промывают осадок водой от уксусной кислоты до нейтральной среды. Продукт высушивают до постоянной массы в эксикаторе. Растворимость продуктов ацетилирования торфа определяли в ацетоне, а содержание ацетильных групп – после омыления спиртовым раствором щелочи с последующим обратным кондуктометрическим титрованием образующейся уксусной кислоты [2].

Изучено влияние продолжительности ацетилирования механохимически активированного в присутствии NaOH торфа на свойства полученных продуктов. Данные приведены в таблице 5. Измельчение торфа в планетарной мельнице АГО-3 в присутствии NaOH повышает его реакционную способность к этерификации с образованием растворимых в ацетоне продуктов (табл. 5). С увеличением продолжительности ацетилирования происходит увеличение содержания связанных ацетильных групп в полученных продуктах и их растворимости в ацетоне. Установлено, что при увеличении продолжительности процесса ацетилирования торфа от 2 до 8 ч происходит увеличение степени превращения его ОН-групп от 48 до 73% (табл. 5).

Изучено влияние температуры ацетилирования механохимически активированного в присутствии NaOH торфа на свойства продуктов. Данные представлены в таблице 6. Установлено, что с увеличением температуры ацетилирования от 80 до 100 °С происходит закономерное увеличение содержания ацетильных групп в получаемых продуктах и их растворимости в ацетоне. При содержании в исходном торфе 13,6% ОН-групп в его состав теоретически максимально можно ввести 25,3% ацетильных групп, т.е. экспериментально обнаруженная степень превращения ОН-групп торфа составляет до 73% (табл. 5). При увеличении температуры свыше 100 °С содержание ацетильных групп несколько уменьшается вследствие термической деструкции и растворения части ацетилированных продуктов в реакционной среде. Общая степень превращения ОН-групп торфа в зависимости от температурных условий изменяется от 43 до 58%.

Таким образом, новые методы химической модификации гидроксилсодержащих полимеров торфа позволяют получать полимерные композиции, растворимые в воде или органических растворителях, которые могут найти применение в качестве поверхностно-активных и термопластичных материалов.

Таблица 5. Влияние продолжительности ацетилирования механохимически активированного в присутствии NaOH торфа на свойства полученных продуктов*

Образец	t, ч	Содержание ацетильных групп, %	Растворимость в ацетоне, %	Степень превращения ОН-групп, %
Исходный торф	–	–	5	–
1	2	12,0	18	48
2	4	13,6	19	54
3	6	14,5	20	58
4	8	18,5	20	73

*Масса торфа – 2,0 г, мольное соотношение ОН : Ac_2O = 1 : 3, температура ацетилирования – 100 °С.

Таблица 6. Влияние температуры ацетилирования (t, ^{0}C) механохимически активированного в присутствии NaOH торфа на свойства полученных продуктов*

Образец	t, °С	Содержание ацетильных групп, %	Растворимость в ацетоне, %	Степень превращения ОН-групп, %
Исходный торф	–	–	5	–
5	80	10,8	14	43
6	90	11,3	20	45
3	100	14,5	20	58
7	110	13,5	24	54
8	120	13,8	24	55

*Масса торфа – 2.0 г, мольное соотношение ОН : Ac_2O = 1 : 3, продолжительность ацетилирования – 6 ч.

Список литературы

1. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И. Химическое модифицирование древесины // Российский химический журнал. 2004. Т. 68, №3. С. 108–115.
2. Методические указания по анализу торфа. Л., 1973. 87 с.
3. Ефанов М.В., Попова А.А. Карбоксиметилирование торфа в среде пропанола-2 // Химия твердого топлива. 2011. №4. С. 60–65.
4. ТУ 6-55-40-90. Na-КМЦ. Технические условия. М., 1990. 28 с.

ХИТОЗАН КАК ПРИРОДНЫЙ СТАБИЛИЗАТОР КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

С.А. Безносюк, И.А. Штоббе, А.С. Новикова

Алтайский государственный университет, ул. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: bsa1953@mail.ru, schtobbe@mail.ru

Хитин – важный структурный полисахарид беспозвоночных животных, встречающийся также и в растительном мире, например, в составе клеточных стенок сапрофитных растений и некоторых зеленых водорослей и лишайников. Хитозан – это производное хитина, получаемое в результате обработки последнего в жестких условиях раствором щелочи с замещением ацетильных групп хитина аминогруппами [1]. Физико-химические свойства данного полимера позволяют рассматривать хитозан как перспективное вещество для концентрирования ионов металлов, роста на основе матрицы из хитозановых цепей кристаллических полупроводниковых структур нанометрового масштаба и стабилизации полученных частиц путем образования на их поверхности защитной хитозановой оболочки, обеспечивающей их агрегативную устойчивость [2]. Обязательным условием возникновения агрегативной устойчивости является отсутствие непосредственных контактов между частицами, чего можно добиться, используя в качестве среды для синтеза коллоидных частиц растворы хитозана. В данной работе хитозан осуществлял защитное действие коллоидных растворов квантовых точек селенида кадмия.

Квантовые точки, как полупроводниковые кристаллические наночастицы, обладающие уникальными оптическими свойствами, в том числе способностью люминисцировать в видимом диапазоне длин волн, являются многообещающим объектом для использования в различных областях электроники, оптики и медицины [3]. Наличие на поверхности квантовых точек оболочки из молекул хитозана не только обеспечивает устойчивость коллоидных растворов, но и снижает их цитотоксичность в случае применения в качестве биомаркеров в живых организмах.

В данной работе было выявлено, что защитные свойства хитозана по отношению к коллоидным растворам квантовых точек селенида кадмия зависят от pH данных растворов. Известно, что степень протонирования влияет на конформацию полимерных молекул: при низких значениях pH степень протонирования хитозана

близка к единице, и молекула принимает линейный вид за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных NH_3^+ групп; при более высоком уровне pH число NH_3^+ групп уменьшается, соответственно, значение степени протонирования стремится к нулю, внутрицепочечные электростатические силы отталкивания снижаются, позволяя образовываться водородным связям внутри цепи, и молекула принимает более компактный вид, сворачиваясь в клубок [4].

Была исследована кинематическая вязкость растворов хитозана от pH среды и рассчитана степень протонирования хитозана в средах с разным значением pH. Для этого приготовили пять растворов хитозана в уксусной кислоте с pH, равным 4,15; 4,40; 4,75, 5,00 и 5,20. Полученные значения вязкости и степени протонирования приведены в таблице 1. Зависимости кинематической вязкости растворов хитозана и степени протонирования хитозана от pH среды показаны на рисунках 1 и 2.

Затем на основе растворов хитозана с разным значением pH низкотемпературным водным способом [5] были синтезированы квантовые точки селенида кадмия. В качестве прекурсора ионов Cd(II) использовали $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$, прекурсором ионов Se(II) выступал Na_2SeSO_3. При этом осадок селенида кадмия не выпадал за счет образования на поверхности частиц защитной хитозановой оболочки, препятствующей их агрегации.

С использованием фотоэлектроколориметра КФК-2 была исследована величина светопропускания растворов сразу после их образования в зависимости от pH. Результаты исследования светопропускания коллоидных растворов квантовых точек селенида кадмия в оболочке хитозана представлены на рисунке 3.

Таблица 1. Степень протонирования хитозана α_p и кинематическая вязкость η его растворов при различных значениях pH

№	1	2	3	4	5
pH	4,15	4,40	4,75	5,00	5,20
α_p	0,99	0,69	0,42	0,29	0,25
η, мм^2/с	2,74±0,02	2,35±0,02	2,02±0,03	1,88±0,01	1,72±0,02

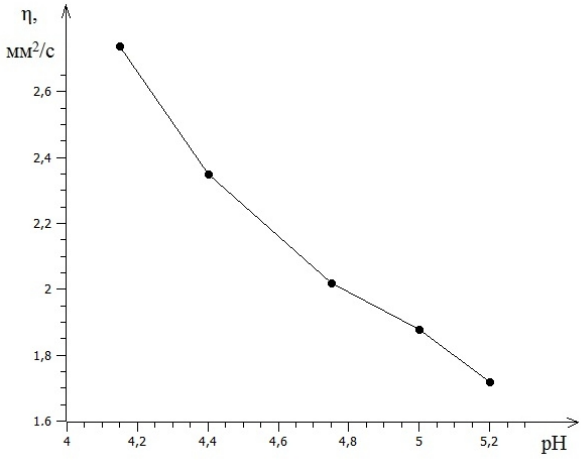


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости растворов хитозана от pH среды

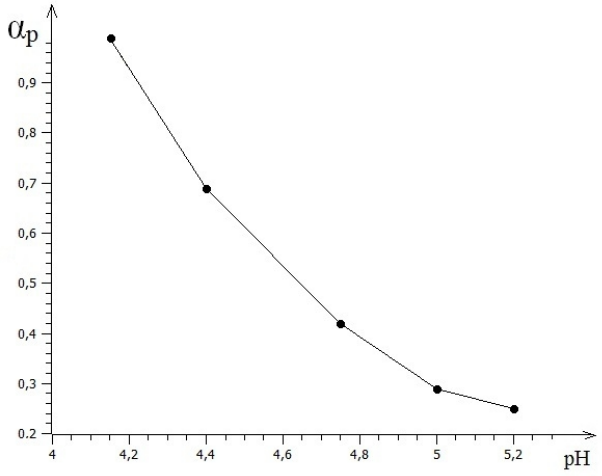


Рис. 2. Зависимость степени протонирования хитозана от pH среды

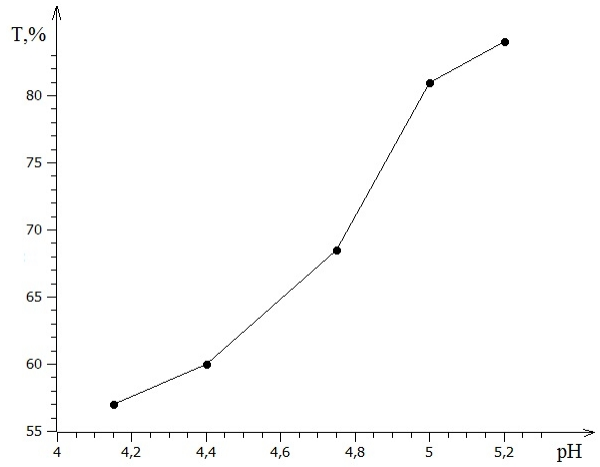


Рис. 3. Зависимость величины светопропускания коллоидных растворов квантовых точек селенида кадмия в оболочке хитозана от pH среды

Из рисунка 3 следует, что с ростом pH раствора покрывающего агента величина светопропускания увеличивается, это свидетельствует о том, что в растворах с более высоким pH образуются частицы с меньшим диаметром. Обнаруженный эффект может быть объяснен следующим образом: с увеличением pH снижается процент протонированных аминогрупп хитозана, благодаря чему большее количество аминогрупп становится доступным для образования электронодонорной связи с двухвалентным катионом кадмия, таким образом увеличивается число центров нуклеации, что приводит к образованию более мелких частиц селенида кадмия.

Таким образом, наличие оболочки хитозана на поверхности квантовых точек селенида кадмия обеспечивает агрегативную устойчивость их коллоидных растворов, снижает их цитотоксичность, а варьирование pH среды растворов хитозана позволяет создавать оптимальные условия для получения стабильных систем полупроводниковых наночастиц в водных средах.

Список литературы

1. Безносюк С.А., Штоббе И.А., Никифорова Я.О. Аналитические возможности оптически активных квантовых точек селенида цинка при концентрировании ионов Zn(II) в растворе хитозана // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы X Всеросс. науч. конф. с междунар. участием. Барнаул, 2016. С. 176–177.
2. Tanvi Jain, Sushil Kumar, PK Dutta Chitosan in the light of nanobiotechnology: a mini review // Journal of biomedical technology and research. 2015. N1(1). Pp. 11–17.
3. Yaghini E., Seifalian A.M., MacRobert A.J. In vivo applications of quantum dot nanoparticles for optical diagnostics and therapy // Nanomedicine. 2011. N4. Pp. 134–147.
4. Безносюк С.А., Штоббе И.А., Никифорова Я.О. Коллоидные квантовые точки селенида цинка в оболочке хитозана: низкотемпературный водный синтез // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы IX Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием. Бийск, 2016. С. 83–87.
5. Безносюк С.А., Штоббе И.А. Нанокристаллические биомаркеры – коллоидные квантовые точки селенида цинка: синтез и исследование физических свойств // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы VIII Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием. Бийск, 2015. С. 236–242.

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛИГНИФИЦИРОВАННОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Е.Ю. Кушнир, Н.Г. Базарнова

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

В многочисленных исследованиях [1, 2] показана необходимость и перспективность разработки способов получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из различных видов лигнифицированного целлюлозосодержащего сырья – биомассы древесных и травянистых растений, включая отходы лесоперерабатывающей промышленности и сельского хозяйства. Несмотря на актуальность решения этой проблемы технологии получения МКЦ в промышленных масштабах основаны на кислотном гидролизе относительно дорогого сырья с высоким содержанием альфа-целлюлозы – очищенной хлопковой и древесной целлюлоз. В настоящее время использование сырья с высоким содержанием лигнина в производстве высококачественной МКЦ по экономическим причинам невозможно в связи с увеличением расхода реагентов и энергии, числа стадий и продолжительности производственного процесса.

Одним из наиболее перспективных и удачных в технологическом и экономическом плане решений является совмещение кислотного гидролиза лигнифицированного целлюлозосодержащего сырья с воздействием экологически безопасных окислителей, не содержащих соединений хлора, что позволяет исключить возможность образования в продукте примесей высокотоксичных соединений, способных накапливаться в организме человека [3]. С 2002 г. на кафедре органической химии Алтайского государственного университета проводятся исследования, направленные на разработку способов химического модифицирования растительного сырья с применением кислородсодержащих окислителей – озона, пероксида водорода и надуксусной кислоты. Одним из результатов проводимых исследований является одностадийный способ получения высококачественной МКЦ непосредственно из древесного и травянистого сырья с применением надуксусной (НУК) и серной кислот при нагреве микроволновым излучением (МВИ) [4, 5]. Полученные результаты свидетельствуют о глубокой деструкции лигнина и гемицеллюлоз компонентами делигнифицирующих смесей (НУК, H_2SO_4 и H_2O_2) в условиях микроволнового нагрева. Согласно данным ИК- и УФ-спектроскопии практически полное отделение целлюло-

зы от лигнина и продуктов его окисления происходит за первые 0,5 ч окислительно-гидролитической обработки растительного сырья растворами НУК под воздействием МВИ.

Установлено, что при концентрации НУК в делигнифицирующих смесях от 10 до 15% окислительные превращения структурных компонентов древесины под воздействием МВИ не оказывают решающего влияния на разрушение паракристаллических участков элементарных фибрилл целлюлозы. Минимальная концентрация H_2SO_4, необходимая для полного разрушения некристаллических областей целлюлозы, при нагреве реакционных смесей МВИ составила 0,3 моль/дм^3. Оптимальная продолжительность окислительно-гидролитической обработки растительного сырья растворами НУК с содержанием H_2SO_4 от 0,3 до 0,7 моль/дм^3 при получении МКЦ по разработанному способу составляет от 1,5 до 2 ч. В зависимости от состава делигнифицирующих смесей средняя степень полимеризации образцов лиственной и хвойной МКЦ, оцененная по вязкости в кадоксеновых растворах, составила от 120 до 280, индексы кристалличности, оцененные по данным рентгеноструктурного анализа, находятся в пределах от 0,63 до 0,71. Характеристики полученных образцов древесной МКЦ соответствуют особенностям надмолекулярной организации нативной целлюлозы в исходном лигнифицированном сырье.

Список литературы

1. Paralikar K.M., Bhatawdekar S.P. Microcrystalline Cellulose from Bagasse Pulp // Biological Wastes. 1988. Vol. 24, N1. Pp. 75–77.
2. Virtanen T., Svedström K., Andersson S., Tervala L., Torkkeli M., Knaapila M., Kotelnikova N., Maunu S.L., Serimaa R. A physico-chemical characterisation of new raw materials for microcrystalline cellulose manufacturing // Cellulose. 2012. Vol. 19, N1. Pp. 219–235.
3. Кочева Л.С., Карманов А.П. Новые способы получения микрокристаллической целлюлозы // Химия и технология растительных веществ: материалы II Всероссийской конференции. Казань, 2002. С. 140.
4. Кушнир Е.Ю., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г. Получение микрокристаллической целлюлозы непосредственно из древесины под воздействием микроволнового излучения // Химия растительного сырья. 2014. №2. С. 41–50.
5. 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». Уфа, 2014. С. 23–25.

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

ДИЗАЙН СОВРЕМЕННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ – ГЛОБАЛЬНЫЕ ТРЕНДЫ И НАШИ ВОЗМОЖНОСТИ

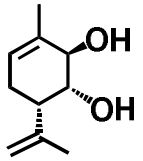
Н.Ф. Салахутдинов

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090, (Россия), e-mail: anvar@nioch.nsc.ru

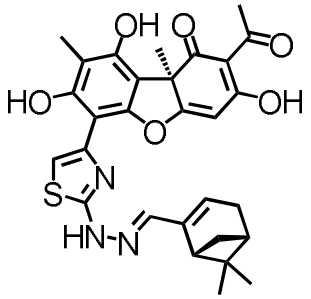
Важнейшим направлением медицинской химии, позволяющим получать новые эффективные препараты, является использование синтетических трансформаций природных соединений. Наиболее эффективным является вовлечение в синтез соединений, обладающих нативной биологической активностью и имеющих доступную сырьевую базу.

Так, одним из ярких воплощений этого подхода является создание перспективного антипаркинсонического препарата Диол, доклинические испытания которого недавно успешно закончены.

Другим примером может служить обнаружение самых эффективных ингибиторов Тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1 (Tdp1), являющимся важным ферментом системы репарации ДНК, ответственным за лекарственную устойчивость многих злокачественных заболеваний. Ингибирование Tdp1, проведенное с помощью производного природной усниновой кислоты, может позволить решить эту проблему.



Диол



Ингибитор Tdp1

НОВЫЙ ПОДХОД В ИСПОЛЬЗОВАНИИ БИОМАССЫ ЛИСТВЕННИЧНЫХ ЛЕСОВ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: babkin@irioch.irk.ru

Запасы древесины хвойных пород Сибири (сосна, ель) вокруг крупнейших целлюлозно-бумажных предприятий (Братский ПК, Усть-илимский ЦБК) в основном практически исчерпаны или вывезены в Китай. Остались громадные запасы биомассы лиственницы, которые могут быть переработаны по созданной в лаборатории химии древесины Иркутского института химии им. А.Е.Фаворского СО РАН нетрадиционной технологии замкнутого цикла. Данная технология предполагает использовать все части дерева, включая корни, ствол, кору и сучки.

В результате такой переработки утилизируются все классы экстрактивных соединений дерева: флавоноиды, терпеноиды, лигнаны, фенолокислоты, полисахариды, пектины, дубильные вещества и лигнин [1]. Все полученные вещества предполагается использовать для получения медицинских и ветеринарных препаратов, функциональной пищи, для производства косметических средств и стимуляторов роста растений. Исследования лаборатории направлены на создание технологии переработки биомассы лиственницы по принципу замкнутого цикла, предполагающего использование в качестве сырья каждого цикла остаток предыдущего цикла без выгрузки из экстрактора. Процесс проводится в одном экстракторе до полного использования исходной техноло-

гической щепы. При создании такой технологии особое внимание уделено проблеме замкнутого водооборота и отсутствию газовых выбросов.

По предлагаемому принципу нами разработаны технологии производства из древесины биофлавоноида дигидрокверцетина (ДКВ) [2], экстракционной смолы, полисахарида арабиногалактана (АГ) [3], кристаллической глюкозы, полифепана. Из коры лиственницы получаем антиоксидантный комплекс, пектин, парфюмерный воск и сорбенты для технических целей. Свойства и области применения этих продуктов приведены в таблице.

Расчетная добавленная стоимость перечисленных в таблице препаратов значительно превышает стоимость целлюлозных полуфабрикатов. Только реальная стоимость произведенного по технологии замкнутого цикла дигидрокверцетина и арабиногалактана из одного плотного кубометра древесины лиственницы сибирской составляет около 250–300 тыс. рублей, в то время как произведенная из 1 м^3 целлюлоза может быть реализована не более чем за 10–15 тыс. рублей.

Области применения и свойства продуктов из биомассы лиственницы

Название	Назначение	Свойства
	Древесина	
ДКВ-сырец ДКВ 70-75%	Парфюмерно-косметическая промышленность.	Способствует повышению защитных свойств кожи, препятствует воздействию излучений, радиации, микробов. Стабилизирует коллагеновый матрикс.
Лариксин	Сельское хозяйство	Биологический регулятор роста и развития растений, индуктор иммунитета к грибковым заболеваниям
ДКВ-субстанция 90-92 % ДКВ	Сырье для БАД Добавка в пищевые продукты	Антиоксидантные и капилляропротекторные свойства в сочетании с противовоспалительным, действием
ДКВ	АФС для фармацевтической продукции (медпрепарат Диквертин)	АФС (активная фармацевтическая субстанция для изготовления лекарственных препаратов) ДКВ применяют в качестве антиоксидантного и капилляропротекторного средства. При бронхолегочных заболеваниях, в том числе при острых пневмониях, хронических обструктивных бронхитах, бронхиальной астме, при ишемической болезни сердца
Таблетки ДКВ	Лекарственная форма Таблетки 0,02 г	
Комплексы ДКВ с Ca, Zn, Cu(II)	Лекарственные средства	Противовирусная, ранозаживляющая активность
АГ сырец	Добавка в корма с/х животных	Увеличение среднесуточных привесов, снижение заболеваемости молодняка.
АГ субстанция Сырье для БАД Добавка в пищевые продукты	БАДы к пище: Араглин Д; Ардиксин; Сибларин +; Лактовит; Овсяные пряники	Источники ДКВ, АГ (пищевых волокон), витамина С
	Кора:	
Воск	Косметическая промышленность	Бактерицидные и гидрофобные свойства
Антиоксидантный комплекс фенольных соединений	БАД «Пикнолар»	Гепатопротектор, капилляропротектор, антиоксидантная активность
Пектины	Пищевая промышленность, фармацевтика и косметика	Хорошие желирующие свойства, выведение из организма радионуклидов
Сорбенты	Лигноуглеводный комплекс	Сорбент для сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов. Полифепан

Естественно, что экономическая эффективность производства перечисленных в таблице продуктов и препаратов на их основе зависит от их количественного содержания в исходной биомассе лиственницы и от примененной технологии извлечения и очистки экстрактивных веществ.

В промышленном масштабе на базе ООО «Химия древесины» реализована экономически выгодная и экологически безопасная технология, позволяющая получать из древесины лиственницы дигидрокверцетин и арабиногалактан высокой степени чистоты [3, 4].

Показана эффективность использования этих препаратов в животноводстве, особенно при выращивании молодняка сельскохозяйственных животных [2]. Однако высокая стоимость существенно ограничивает их масштабное применение в сельхозпредприятиях.

Рациональным решением этой проблемы явилось создание технологии получения из отходов переработки биомассы лиственницы (древесины и коры) суммарных водных экстрактов без выделения и очистки индивидуальных соединений [1].

Предложенная технология позволяет использовать в качестве сырья как отходы лесозаготовки древесины лиственницы, так и смесь древесины и коры, образующуюся при ее переработке. Экстракты, полученные по разработанной технологии, можно использовать в животноводстве, как в жидком виде, так и для получения сухой биологически активной добавки к комбикормам [1].

Список литературы

1. Бабкин В.А., Малков Ю.А., Медведева Е.Н., Неверова Н.А., Левчук А.А. Технология получения биологически активных кормовых добавок из отходов переработки биомассы лиственницы // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. С. 19–24.
2. Кушеев Ч.Б., Бабкин В.А., Олейников Н.А., Ломбоева С.С., Медведева Е.Н., Доржиев Б.И. // Достижения науки и техники АПК. 2013. №9. С. 59–61.
3. Патент №2256668 (РФ). Способ получения арабиногалактана / В.А. Бабкин, Л.Г. Колзунова, Е.Н. Медведева, Ю.А. Малков, Л.А. Остроухова. 2005.
4. Патент №2174403 (РФ). Способ получения диквертина / В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Д.В. Бабкин. 2001.

АРАБИНОГАЛАКТАН СИБИРСКИХ ВИДОВ ЛИСТВЕННИЦЫ

Н.А. Неверова, Е.Н. Медведева, А.А. Левчук, В.А. Бабкин

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: woodemed@irioch.irk.ru

Водорастворимый полисахарид арабиногалактан (АГ), выделенный из древесины лиственницы, нашел применение в качестве сырья для производства биологически активных добавок (БАД) к пище и функциональных пищевых продуктов, кормовых добавок, косметических препаратов и др. В последние годы успешно развивается направление по использованию его для модификации известных лекарственных веществ (ЛВ), что позволяет существенно снизить эффективную терапевтическую дозу и токсичность ЛВ [1]. Показано, что АГ как носитель для адресной доставки лекарственных веществ к тканям и органам человека более эффективен, чем другие природные или синтетические полимеры [2], что обусловливает перспективность его использования в медицине.

Известно, что биологическая активность природных полисахаридов определяется их структурными особенностями. Для галактансодержащих полисахаридов важнейшими характеристиками являются величина галактанового кора, строение боковых углеводных цепей, а также молекулярная масса (ММ) и способность образовывать межмолекулярные ассоциаты [3]. Сырьем для промышленного производства АГ служит древесина лиственницы, поэтому для стандартизации арабиногалактана, а также сырья для его получения, необходимо изучение физико-химических свойств АГ, содержащегося в биомассе различных видов лиственницы. Многочисленными исследованиями показано, что количественный моносахаридный состав и ММ его макромолекул колеблется не только в зависимости от вида лиственницы, но и в пределах одного вида. Кроме того, физико-химические характеристики лиственничного арабиногалактана зависят также от способа выделения и очистки продукта [4].

На протяжении ряда лет в лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН проводятся систематические исследования арабиногалактана различных видов лиственницы, произрастающих в Сибири и на Дальнем Востоке.

С целью расширения сырьевой базы для промышленного получения арабиногалактана, предназначенного для фармацевтической, пищевой, косметической промышленности и ветеринарии, нами исследованы образцы древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) (Осинский р-н Иркутской обл.; табл. 1, образцы 1 и 2; фирма «Madera», Иркутск – образец 3), лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) (с. Выдрино, Бурятия – образцы 4 и 5; ООО ЦПК «Полярная», п. Амазар, Забайкальский край – образцы 6 и 7), а также лиственницы сибирской, отобранные в нескольких лесничествах Кодинского района Красноярского края (образцы 8–11). Все образцы, кроме №3, использовались в виде опилок. Образец 3 представлял собой отходы лесопиления – щепу.

Водную экстракцию древесного сырья осуществляли при гидромодуле 1 : 10, температуре 23 и 90 °С в течение 4 ч при постоянном перемешивании. Экстракт отфильтровывали и упаривали досуха. Арабиногалактан очищали осаждением из водного раствора экстракта в пятикратный избыток этанола. Осадок на фильтре промывали небольшим количеством этанола, затем ацетоном и высушивали. Содержание флавоноидов в пересчете на дигидрокверцетин (ДКВ) и таннинов в высушенных образцах экстрактов и в АГ определяли по методикам [5]. Среднюю молекулярную массу арабиногалактана определяли методом гельпроникающей хроматографии по методу, представленному в работе [6]. Степень полидисперсности макромолекул полисахарида рассчитывали как соотношение среднемассовой и среднечисловой ММ (M_w/M_n). Удельное вращение 2%-ных водных растворов образцов АГ определяли при 20 °С с помощью поляриметра Polamat A. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker DPX 400 с рабочей частотой 100 МГц, растворитель – D_2O. Соотношение звеньев галактозы и арабинозы в составе макромолекул АГ (Gal/Ara) рассчитывали по методу, описанному в работе [4].

Представленные в таблице 1 результаты свидетельствуют о том, что исследованные образцы древесины различаются как по содержанию экстрактивных веществ, так и по качественному составу экстрактов. При этом

играет роль не только вид лиственницы, но и район произрастания, что отчетливо проявляется при анализе древесины лиственницы сибирской из Красноярского края. Экстракты лиственницы сибирской, полученные при комнатной температуре, обогащены арабиногалактаном и содержат меньше фенольных примесей, которые экстрагируются горячей водой наряду с полисахаридом. Удельное вращение 2%-ных водных растворов – $[\alpha]_D^{20}$ всех исследованных образцов АГ составляет + 12 ÷ + 14.

Соотношение звеньев галактозы и арабинозы в макромолекулах АГ из лиственницы сибирской (Иркутская обл., образцы 1–7) варьирует в довольно узких пределах: на 10÷12 единиц галактозы приходится 1 единица арабинозы (табл. 1). В макромолекулах АГ лиственницы сибирской, произрастающей в Красноярском крае (образцы 8–11), это соотношение в 1,5–2 раза меньше. Эти данные могут быть полезными для прогнозирования мембранотропности препаратов АГ: вероятно, для адресной доставки ЛВ будут более эффективны образцы полисахарида, выделенные из лиственницы сибирской (Иркутская обл.) и лиственницы Гмелина, характеризующиеся высоким содержанием галактозных звеньев.

Разные условия выделения образцов также влияют на соотношение галактозных и арабинозных фрагментов в составе их макромолекул. Экстракция при нагревании приводит к снижению содержания арабинозных звеньев в макромолекулах полисахарида по сравнению с образцами, выделенными при комнатной температуре. Очевидно, в процессе нагрева происходит частичное отщепление боковых арабинозных звеньев. Аналогичные данные получены нами ранее [4].

Еще одним интересным источником получения АГ является лиственничная камедь. Камедь лиственницы выделяется в большом количестве на обгорелых стволах и пнях при лесных пожарах. В литературе сведения о точном химическом составе и физико-химических свойствах лиственничной камеди практически отсутствуют. В работе [7] установлено, что она на 96,8% состоит из арабиногалактана, однако вид лиственницы не указан и физико-химические свойства АГ не исследованы.

Нами исследовались образцы камеди лиственницы Гмелина, отобранные с различных деревьев и с разных частей дерева (Улан-Удэ, Бурятия; табл. 2, образцы 12–14). Образцы растворяли в дистиллированной воде, нерастворившиеся механические примеси, составляющие 0,1–4,8% от массы а. с. сырья, отделяли фильтрованием, фильтраты выпаривали досуха. Свойства полученных образцов приведены в таблице 2. Водные растворы камеди имеют слабокислую реакцию, как и АГ, выделенный из древесины различных видов лиственницы. Данные ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии, а также спектрофотомерии и элементного анализа свидетельствуют о том, что камедь представляет собой арабиногалактан с незначительными примесями ДКВ, таннинов и минеральных веществ (табл. 2). Кроме того, исследованные образцы камеди практически не содержат золы. По молекулярно-массовым характеристикам и моносахаридному составу он аналогичен образцам АГ, выделенным из древесины всех исследованных видов лиственницы. Отсутствие поглощения в области ~ 1700 $см^{-1}$ в ИК спектрах, а также сигналов в области 200–220 м.д. в спектрах ЯМР ^{13}C свидетельствует об отсутствии кислотных карбонильных групп в макромолекулах АГ лиственничной камеди.

Таблица 1. Характеристика водных экстрактов, полученных из древесины различных видов лиственницы

№	Лиственница	Температура экстракции, °С	Сухой остаток, % от массы а.с.д.	Содержание в сухом остатке, %			ММ АГ	Mw / Mn	Gal / Ara
				АГ	Флавоноиды	Таннины			
1	Сибирская (Иркутская обл.)	90	15,91	84,85	7,85	2,96	16820	1,40	11,7
2	Сибирская (Иркутская обл.)	23	14,24	89,12	2,99	1,90	17290	1,30	9,5
3	Сибирская (Иркутская обл.; щепа)	90	11,29	82,11	2,92	5,91	14620	1,50	12,4
4	Гмелина (Бурятия)	90	17,20	90,06	3,59	2,03	14980	1,30	12,0
5	Гмелина (Бурятия)	23	14,56	96,15	1,33	1,94	22700	1,30	9,3
6	Гмелина (п. Амазар)	90	11,15	78,03	1,04	6,93	19000	1,36	…
7	Гмелина (п. Амазар)	23	11,00	77,00	0,90	3,48	19510	1,36	…
8*	Тагаринское л-во	90	13,5	81,48	4,70	2,46	17235	1,47	5,52
9*	Хребтовское л-во, восток	90	21,8	85,32	3,42	1,13	17700	1,34	8,25
10*	Хребтовское л-во, запад	90	9,7	84,54	2,03	1,88	17060	1,48	5,39
11*	Лаушкардинское л-во	90	14,9	85,91	2,39	1,13	18760	1,34	5,24

* Кодинский р-н Красноярского края.

Таблица 2. Свойства лиственничной камеди

Образец	Место отбора пробы	Содержание, %			ММ	Площадь пиков с различной ММ, %	M_w/M_n	Gal /Ara
		ДКВ	Таннины	Зола				
12	Нижнее дупло, 0,2 м от земли	0,17	0,20	отс.	14710 1020	98,36 1,64	1,26	15,2
13	Комель, 2 м от земли	0,32	0,42	0,23	15830 1190	97,17 2,83	1,24	8,5
14	Ствол, 3-4 м от земли	0,17	0,51	0,55	12980	100	1,38	8,7

Совокупность полученных данных характеризует камедь из лиственницы Гмелина как арабиногалактан высокой степени чистоты.

Список литературы

1. Патент №2475255 (РФ). Способ получения противовирусного водорастворимого полимерного комплекса арбидола / В.А. Бабкин, О.И. Киселев. 2013.
2. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 236 с.
3. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Биоорганическая химия. 1998. Т. 24. №7. С. 483–501.
4. Медведева Е.Н., Федорова Т.Е., Ванина А.С. и др. Влияние способа выделения и очистки арабиногалактана из древесины лиственницы сибирской на его строение и свойства // Химия растительного сырья. 2006. №1. С. 25–32.
5. Медведева Е.Н., Остроухова Л.А., Неверова Н.А. и др. Фенольные примеси в арабиногалактане из древесины лиственницы // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 45–48.
6. Neverova N.A., Levchuk A.A., Ostroukhova L.A. Distribution of Extractive Substances in Wood of the Siberian Larch (*Larix sibirica* Ledeb.) // Russ. J. Bioorg. Chem. 2013. Vol. 39. N7. Pp. 712–719.
7. Терпукова А.Ф., Чочиева М.М., Антоновский С.Д. О термических свойствах арабиногалактана // Химия древесины. 1978. №2. С. 101–106.

ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

А.В. Ткачев

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

Традиционные системы медицины применяются на протяжении многих веков и тысячелетий в качестве эффективных средств лечения и профилактики различных заболеваний, поэтому фитопрепараты являются важной частью терапии во всём мире. Однако в настоящее время основу арсенала лекарственных средств составляют синтетические химические вещества. Вместе с тем, в последние 2–3 десятилетия наблюдается усточивый рост интереса к медицинским препаратам из растительного сырья. Возрождение интереса к фиопрепаратам обусловлено рядом причин, главные из которых заключаются во множестве побочных эффектов синтетических лекарственнх средств и отсутствии эффективных лекарств для лечения многих недугов. Увеличение спроса на препараты из растительного сырья закономерно привело к расширению их производства и почти также закономерно – к повсеместному снижению их качества. Результатом интенсивной коммерциализации этой сферы является фальсификация фитопрепаратов, которая в настоящее время приобрела угрожающие масштабы, а национальные фармакопеи, и Фармакопея СССР и Фармакопея РФ в том числе, в части характеристики растительных продуктов были сформулированы без учёта того, какого рода фальсификации возможны в ходе заготоки и переработки растительного сырья. Во многих странах травяной рынок плохо регулируется, и Российской Федерации – не исключение в этом плане. Одна из главных проблем – нехватка нормативно-технической документации, основанной на научно-обоснованных подходах к анализу, идентификации и определения подлинности фитопрепаратов.

В настоящее время решение проблемы стандартизации лекарственных растений и фитопрепаратов во всем мире анализируется в рамках парадигмы, рассматривающей живой организм определённого вида как совокупность ферментных систем, продуцирующих предопределённый набор первичных и вторичных метаболитов, что позволяет найти для каждого вида характерный набор веществ или групп веществ, которые являются химическими маркерами этого организма.

В докладе обсуждается концепция химических маркеров и связанные с этим проблемы химического профилирования растительных объектов с использованием современных хроматографических и спектральных методов исследования.

О ПЕРСПЕКТИВАХ ПРЯМОЙ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА

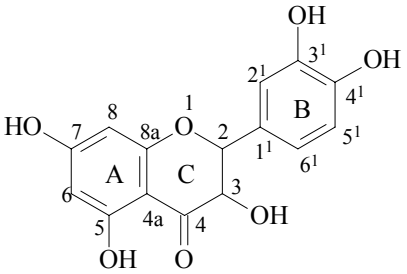
А.Ф. Гоготов[1], Л.В. Каницкая[2], Л.А. Остроухова[1], В.А. Бабкин[1], К.Ю. Гоготова[1]

[1]Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: alfgoga@mail.ru

[2]Байкальский государственный университет, ул. Ленина, 15, Иркутск, 664003 (Россия).

Дигидрокверцетин (2,3-дигидро-3,5,7-тригидрокси-2-(3,4-дигидрокси-фенил)-4Н-1-бензо-пиран-4-он; $C_{15}H_{12}O_7$; таксифолин; диквертин; ДКВ) относится к группе флаванонов. ДКВ отличается широким спектром биологической активности и является одним из самых эффективных природных антиоксидантов. При изучении антиоксидантной активности ДКВ установлено, что он сопоставим с известным антиоксидантом α-токоферолом и вдвое более активен, чем β-каротин [1].

Молекула ДКВ состоит из двух ароматических (фенольных) ядер («А» и «В») и одного гетероциклического кислородсодержащего фрагмента «С», представляющего собой конденсированное с ядром «А» карбонилсодержащее кольцо со свободной спиртовой группой (см. рис.). Брутто-формула ДКВ **$C_{15}H_{12}O_7$**, молекулярная масса 304,26 г/моль.



Структурная формула дигидрокверцетина

ДКВ, как следует из рисунка, относится к флавоноидам, наиболее богатым функциональными группами и содержит пять гидроксильных групп (из них 4 фенольных и 1 спиртовая), а также одну карбонильную группу. Столь большое количество незамещенных гидроксильных групп и их взаимное расположение указывает на возможность многочисленных таутомерных превращений в молекуле флавоноида, а также высокую реакционную способность его фенольных колец с одновременным снижением устойчивости ДКВ к воздействию реагентов-модификаторов.

В последние 10-15 лет интенсивно ведутся исследовательские работы по химической модификации многих известных соединений с целью придания им новых свойств и расширения областей их использования. Наиболее ярким примером изысканий в этом направлении является работа по химической модификации салициловой кислоты путем введения в ее молекулу группировок, генерирующих в определенных условиях NO и H_2S – мощные антирадикальные продукты [2]. Обнаружено также, что комбинация NO и H_2S обладает синергическим антиканцерогенным эффектом, что приводит к повышению селективности действия противораковых препаратов.

В монографии [3] показано, что введение в молекулу флавоноидов различных функциональных групп ($-NO_2$, -C=N- и других) придает этим соединениям новые специфические свойства и тем самым может привести к расширению областей их использования. В презентации Г.К. Мукушевой «Флавоноиды растений флоры Казахстана. Химическая модификация их молекул и биологическая активность» на VI-й Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2014 г.) на примере пиностробина приведен ряд реакций: галоидирования, оксимирования, гидразинолиза и т.д., которые показывают широкие возможности химической модификации флавоноидов.

С целью расширения областей использования ДКВ в последние годы предпринимаются разнообразные попытки по введению в молекулу этого флавоноида новых специфических функциональных групп.

Известны работы Э.Е. Нифантьева с сотр. по аминометилированию ДКВ [4, 5], когда введение аминометильных групп осуществляется в кольцо «А» (рис.), а также работы по ацетилированию ДКВ по гидроксильным группам [6]. Кольцо «В» в этих реакциях не проявляло своей активности.

Однако при прямом нитрозировании ДКВ нитритом натрия показано, что введение нитрозогруппы осуществляется именно в кольцо «В» [7].

Антиоксидантную активность флавоноидов, и ДКВ в частности, связывают со строением гетероциклического фрагмента молекулы (фрагмент «С») – наличием или отсутствием карбонильной группы, свободной спиртовой группы, а также двойной связи, а активность по дезактивации алкильных радикалов, которая зависит от количества свободных гидроксильных групп, связывают преимущественно с кольцом «В». Максимальная активность объясняется наличием пирокатехинового фрагмента [1, 3].

Благодаря фенольным группам, молекулы флавоноидов выступают в качестве ловушек свободных радикалов, а также обусловливают механизм их детоксикации. Предполагают, что механизм антиокислительного действия ДКВ заключается в перехвате и дезактивации липидных радикалов [1, 3].

Нами проведен ряд реакций по прямой модификации ДКВ: йодирование, радикальное нитрование, конденсация с барбитуровыми кислотами и ароматическими аминами.

Установлено, при йодировании в спиртовом растворе внедрения йода в молекулу ДКВ не происходит. При йодировании ДКВ в водной среде смесью J_2+KJ молекула флавоноида претерпевает деструкцию с образованием смеси йодированных соединений, при этом на одну деструктированную молекулу ДКВ приходится 3 атома йода. Аналогичные превращения происходят с дигидрокверцетином при нитровании смесью нитрита и нитрата натрия.

Барбитуровые кислоты (БК) являются селективными реагентами на карбонильную группу [8, 9]. Особенно эффективно и с высоким, практически количественным выходом реакция конденсации БК протекает с ароматическими альдегидами. Далее за альдегидами следуют алифатические кетоны, которые по реакционной способности существенно уступают альдегидам. Наименее реакционноспособными (более чем на порядок по отношению к кетонам) являются циклические кетоны.

При конденсации дигидрокверцетина с барбитуровыми кислотами и ароматическими аминами также наблюдается частичное разрушение молекулы ДКВ и выходы продуктов конденсации не превышают 40%. При реакции ДКВ с БК продукты конденсации образуются с выходами 34-42%. Объяснением этому факту может служить характеристика самих исходных веществ – ДКВ и барбитуровой кислоты. ДКВ является, во-первых, циклическим кетоном, а, во-вторых, весьма лабильным соединением и изменение pH среды в кислую или щелочную область может привести к его расщеплению [1, 3]. Поэтому реакции модификации ДКВ можно осуществлять только в узком интервале pH, близким к нейтральному (6,0–7,0). БК относится к классу одноосновных СН-кислот и ее считают более сильной по кислотным свойствам, чем уксусная кислота – $pK_{БК}$ ~10. Поэтому реакция конденсации даже в отсутствие кислого катализатора (чаще всего применяют HCl) протекает как автокатализ.

Основной особенностью реакции конденсации ДКВ по карбонильной группе является присутствие в продуктах конденсации смеси изомеров. Эта особенность проявляется как в реакции с барбитуровыми кислотами, так и в реакции с ароматическими аминами. То есть в условиях реакции (120 °С, водная среда) наблюдаются таутомерные превращения кольца «С» молекулы флавоноида между карбонильной и рядом стоящей спиртовой группами, что и приводит к получению продуктов конденсации в положениях 3 и 4 кольца «С». Поскольку барбитуровая кислота относится к достаточно сильным органическим кислотам, автокатализ реакции конденсации приводит к кислотному разрушению молекулы ДКВ. Также наблюдается процесс частичного разрушения ДКВ под действием кислотного катализатора реакции конденсации ароматических аминов с карбонильной группой.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что процесс прямой химической модификации ДКВ осложнен относительно высокой реакционной способностью модифицируемой молекулы из-за наличия в ней большого количества незамещенных гидроксильных групп и при химической модификации этого флавоноида по карбонильной группе необходима предварительная защита гидроксильных групп, например, методом ацетилирования [6]. Если реакцию модификации осуществлять при незащищенных гидроксильных группах, то продукты конденсации, как показали эксперименты, будут содержать большое количество таутомеров, что приводит к необходимости последующего трудоемкого разделения полученных изомеров для полного описания их свойств и дальнейшего использования.

Результаты экспериментов показывают также, что прямое введение в молекулу ДКВ таких функциональных групп, как йод либо нитрогруппа невозможно, и их введение можно осуществить только косвенным путем, например, в случае, если эти группы присутствуют в более сложном фрагменте, конденсируемом с карбонильной группой.

Список литературы

1. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н. Биомасса лиственницы. От химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 236 с.
2. Khosrow Kashfi. JASC Medicinal Chemistry Letters. 2012. N2. URL: http: //science.compulenta.ru
3. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007. 232 с.
4. Нифантьев Э.Е., Мосюров С.Е., Кухарева Т.С. и др. Аминометилирование дигидрокверцетина // Доклады академии наук. 2013. Т. 448. С. 51–55.
5. Кухарева Т.С., Краснова В.А., Коротеев М.П., Казиев Г.З., Кулешова Л.Н., Корлюков А.А., Антипин М.Ю., Нифантьев Э.Е. Электрофильное замещение в системе дигидрокверцетина. Аминометилирование // Журнал органической химии. 2004. Т. 40, вып. 8. С. 1237–1240.
6. Нифантьев Э.Е., Коротеев А.М., Поздеев А.О., Коротеев М.П., Васянина Л.К., Казиев Г.З., Роговский В.С., Князев В.В., Широких К.В., Семейкин А.В., Федотчева К.В., Матюшин А.И., Шимановский Н.Л. Синтез и цитотоксическая активность ацилпроизводных дигидрокверцетина // Химико-фармацевтический журнал. 2015. Т. 49. №2. С. 8–11.
7. Гоготов А.Ф., Каницкая Л.В., Дам Тхи Тхань Хай, Остроухова Л.А., До Тьем Тай, Битухеева Э.А., Шапошникова А.Н., Бабкин В.А., Станкевич В.К. Повышение антирадикальных свойств дигидрокверцетина путем нитрозирования // ЖПХ. 2014. Т. 87, вып. 12. С. 1801–1808.
8. Наметкин С.С. Гетероциклические соединения. М., 1981. 356 с.
9. Левина Р.Я., Величко Ф.К. Успехи химии барбитуровых кислот // Успехи химии. 1960. Т. XXIX, вып. 8. С. 929–971.

ТОВАРОВЕДЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИСТЬЕВ ЕЖЕВИКИ КАВКАЗСКОЙ

Р.Г. Мелкадзе

Институт механики машин им. Р. Двали, ул. Миндели, 10, Тбилиси, 0186 (Грузия), e-mail: remeisi@mail.ru

Введение. Род *Rubus* богат и разнообразен по количеству входящих в его состав видов, которые нередко трудно различать друг от друга даже квалифицированному ботанику. Однако на основании закона гомологических рядов и наследственной изменчивости можно утверждать, что виды данного рода существенно не различаются между собой по химическому составу, хотя и различаются по соотношению химических соединений [1].

Листья ежевики – традиционное средство народной медицины [2–4]. Особенно много свидетельств и публикаций о фармакологической активности ежевики, листья которой используют как суррогат чая, для монотерапии заболеваний желудочно-кишечного тракта или в состав многочисленных фитотерапевтических прописей для лечения истерических припадков, атеросклероза и гипертонической болезни [5, 6].

Основные районы распространения ежевики кавказской – территория всего Кавказа, на лесных опушках, вырубках, вблизи чайных плантаций и др. Запасы сырья неограничены. Время сбора сырья устанавливается на основе накопления фармакологически активных веществ [7–9].

Материалы и методы. Для идентификации сырья применяли количественные реакции. Для этого измельченные листья в количестве 0,5 г кипятили с 25 мл воды в течение 2-3 мин и фильтровали через бумажный фильтр.

К 5 мл фильтрата прибавляли 10 мл 10% уксусной кислоты, 5 мл 10% раствора ацетата свинца и перемешивали. Через 5 мин отфильтровывали образовавщийся осадок. К 2 мл фильтрата прибавляли 0,1 г натрия ацетата, 5 капель 1% раствора железоаммониевых квасцов и перемешивали; образовалось фиолетовое окрашивание (отличное от листьев малины). 3 мл фильтрата разводили водой до объема 20 мл. К 10 мл полученного раствора прибавляли 2 капли раствора хлорида окисного железа, появлялся черно-синее окрашивание и осадок (дубильные вещества).

Для количественного определения дубильных веществ аналитическую пробу сырья измельчали до размера частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями диаметром 3 мм. Около 2 г (точная навеска) измельченного сырья помешали в коническую колбу вместимостью 500 мл. Заливали 250 мл нагретой до кипения воды и кипятили с обратным холодильником на электрической плитке с закрытой спиралью в течение 30 мин при периодическом перемешивании. Жидкость охлаждали до комнатной температуры и процеживали около 100 мл в коническую колбу вместимостью 200–250 мл через вату так, чтобы частицы сырья не попали в колбу. Затем отбирали пипеткой 25 мл полученного извлечения в другую коническую колбу вместимостью 750 мл, прибавляли 500 мл воды, 25 мл раствора индигосульфокислоты и титровали при постоянном перемешивании 0,02 моль/л раствором перманганата калия до золотисто-желтого окрашивания.

Параллельно проводили контрольный опыт.

1 мл 0,02 моль/л раствора перманганата калия соответствует 0,004157 г дубильных веществ в пересчете на танин.

Содержание дубильных веществ (X) в процентах в пересчете на танин вычисляли по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0{,}004157 \cdot 250 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25 \cdot (100 - W)},$$

где V – объем раствора перманганата калия (0,02 моль/л), израсходованного на титрование экстракта, мл; V_1 – объем раствора перманганата калия (0,02 моль/л), израсходованного на титрование в контрольном опыте, мл; 0,001457 – количество дубильных веществ, соответствующее 1 мл раствора перманганата калия (0,002 моль/л) в пересчете на танин, г; K – поправочный коэффициент; 250 – общий объем извлечения, мл; 25 – объем извлечения, изятого для титрования, мл; m – масса сырья, г; W – потеря в массе при высушивании, %.

Результаты и их обсуждение. Результаты проведенных гистохимических реакций на некоторые классы БАВ приведены в таблице 1 и подтверждают литературные данные о качественном составе сырья.

Таким образом, установлены различия в локализации природных соединений в листьях ежевики и в листьях малины. Отличать их друг от друга возможно качественной реакцией. Во всех видах данного рода ацетатом свинца в среде уксусной кислоты осаждаются гидролизуемые дубильные вещества. Однако после добавления солей окисного железа экстракт листьев малины дает положительную реакцию на конденсированные дубиль-

ные вещества (образуется темно-зеленое окрашивание), в то время как с листьями ежевики получается фиолетовое окрашивание.

Вторая качественная реакция предложена на гидролизуемые дубильные вещества по образованию черно-синего окрашивания осадка с раствором железоаммониевых квасцов.

В таблице 2 представлены результаты товароведческого анализа.

Таблица 1. Локализация БАВ в тканях листа ежевики

Класс природных соединений	Реакция	Локализация БАВ	
		В листьях малины *(Rubus idaeus)*	В листьях ежевики *(Rubus caucasicus)*
Дубильные вещества	С хлоридом окисного железа	Почернели все ткани	Окрасились основания волосков, верхняя эпидерма, кутикула
	С молибденово-кислым амонием (по способу Гардинера)	Окрасилась верхняя и нижняя эпидерма, слабо – жилки	Окрасились волоски, нижняя эпидерма, мезофилл
	С двухромовокалиевой солью	Окрашивается жилка, постепенно – мезофилл	Аналогично малине и волоски
Катехины	По способу Рива	Слабая окраска жилок	Колленхима жилок
Арбутин	С раствором аммиака и 10% раствором фосфорно-молибденовой кислоты в HCl	Положительная реакция клеток верхней эпидермы	Синее окрашивание колленхимы и флоемы
Флавоноиды	С металлическим Mg и концентрированной HCl	Красная окраска проводящих элементов	Окрасились интенсивно волоски, менее – мезофилл
Производные флороглюцина и резорцина, катехины	С 1% спиртовым раствором ванилина и концентрированной HCl	Общий фон – малиновый. Окрасились колленхима, отдельные клетки паренхимы, элементы флоемы, обкладки вокруг тяжей склеренхимы и ее отдельные клетки	Общий фон – светлый. Окрасились волоски, колленхима, слабо окрашена флоема и первичная ксилема

Таблица 2. Результаты товароведческого анализа листьев ежевики кавказской

Наименование показателя	Норма	Методы испытания
Внешние признаки	Смесь цельных тройчатых листьев, отдельных листочков слоцного листа или частично измельченных листочков; листья черешковые, тонкие, по краю пильчато-зубчатые, верхний листочек обратнояйцевидной формы, с закругленными верхушкой и основанием, на котором (около 1 см) полуцилиндрический черешок; боковые листочки округлые, ассиметричные, почти сидячие; жилкование перистое, жилки сверху вдавленные, снизу выдающиеся; боковые жилки прямые, отходят от главной жилки под углом 45^0 и расположены друг по отношению к другу параллельно, к краю листочка слегка веерообразно расходятся; черешки листа и главная жилка усажены отогнутыми вниз шипами; длина листовой пластинки сложного листа 7–15 см, ширина 5–9 см, длина черешка до 9 см. Цвет листьев с верхней стороны зеленый, опушение, видимое под лупой, редкое, с нижней – беловатый от войлочного опушения. Запах слабый, травянистый	ГФ XI, вып. I, с. 252 [10]
Микроскопия	Клетки верхнего эпидермиса многоугольные, с толстыми извилистыми стенками; волоски двух типов: простые, длинные, слегка изогнутые, конические, тупозаостренные, редкие и звездчатые, с 3-7 короткими, одноклеточными ветвями, расположены на одноклеточной, возвышающейся над эпидермисом, подставке; клетки нижнего эпидермиса более мелкие, тонкостенные, устьица мелкие, немногочисленные, окружены двумя околоустьичными клетками, опушение сходное, но более интенсивное, простые волоски длинные, толстые; звездчатые волоски расположены равномерно, их лучи длинные, переплетенные	ГФ XI, вып. I, с. 277 [10]

Выводы. На основе проведенных исследований и полученных результатов можно заключить, что листья кавказской ежевики является полноценным сырьем для использования его по разному назначению (средство лечебного действия, дубителя, для корма, изготовления чайных напитков и др.).

Список литературы

1. Torre L.C., Barritt B.H. Quantitative evaluation of Rubus fruit anthocyanin pigments //J. Food Sci. 1977. Vol. 42, N2. Pp. 488–490.
2. Modern herbal medicine / Ed. V. Petkov. Sofia, 1982, 517 p.
3. Patel A.V., Rojas-Vera J., Dacke C.G. Therapeutic constituents and actions of Rubus species // Curr. Med. Chem. 2004. Vol. 11. Pp. 1501–1512.

4. Martini S.D., Addario C., Colacevich A., Focardi S., Borghini F., Santucci A., Figura N., Rossi C. Antimicrobial activity against Helicobacter pylori strains and antioxidant properties of blackberry leaves (*Rubus ulmifolius*) and isolated compounds // Int. J. Antimicrob. Agents. 2009. Vol. 34. Pp. 50–59.
5. Larrosa M., García-Conesa M.T., Espín J.C., Tomás-Barberán F.A. Ellagitannins, ellagic acid and vascular health // *Mol. Asp. Med.* 2010. Vol. 31. Pp. 513–539.
6. Oszmiański J., Wojdyło A., Nowicka P., Teleszko M., Cebulak T., Wolanin M. Determination of Phenolic Compounds and Antioxidant Activity in Leaves from Wild *Rubus* L. Species // J. Molecules. 2015. Vol. 20, N3, Pp. 4951–4966.
7. Melkadze R.G., Chikovani N.Sh., Kachniashvili E. Characteristics of the Composition of Caucasian Blackberry (Rubus caucasicus L.) Leaves as a Raw Material for Tea Production // Applied Biochemistry and Microbiology. 2008. Vol. 44, N6. Pp. 647–651.
8. Melkadze R.G., Kintsurashvili K.M. The Phenolic complex and antioxidant activity of Caucasian Blackberry *(Rubus caucasicus L)* leaves // Cambridge Journal of Education and Science. 2016. Vol. II, N1. Pp. 150–155.
9. Мелкадзе Р.Г. Листья кавказской ежевики (*Rubus caucasicus* L.) – перспективное сырье для производства травяного чая // Химия растительного сырья. 2015. №1. С. 155–166.
10. Государственная фармакопея СССР. М., 1989. Ч. 1. 400 с.

МОРФОЛОГО-КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПЛОДОВ ФЕЙХОА

Р.Г. Мелкадзе

Институт механики машин им. Р. Двали, ул. Миндели, 10, Тбилиси, 0186 (Грузия), e-mail: remeisi@mail.ru

Введение. Фейхоа Селлова (*Feijoa sellowiana Berg.)* семейства *Myrtaceae* широко культивируется в Грузии как пищевое плодовое растение. Плоды являются ценным источником водо- и спирторастворимых органических соединений йода, органических кислот цикла Кребса, витаминов, ферментов, содержат эфирное масло, количество которого зависит от сорта растения (Аллегро, Анасеульский, Сочинский ранний, Адлерский крупный). Сбор плодов производят в ноябре-декабре по мере созревания. Сушка тепловая искусственная, с раскладыванием тонким слоем на решетах или листах при температуре 55–60 °С, после подвяливания плодов. Выход сухого сырья – 17% [1, 2].

Целью исследования являлось изучение внешних признаков, микроскопии и установление оптимальных сроков сбора сырья по показателю содержания в плодах органических кислот.

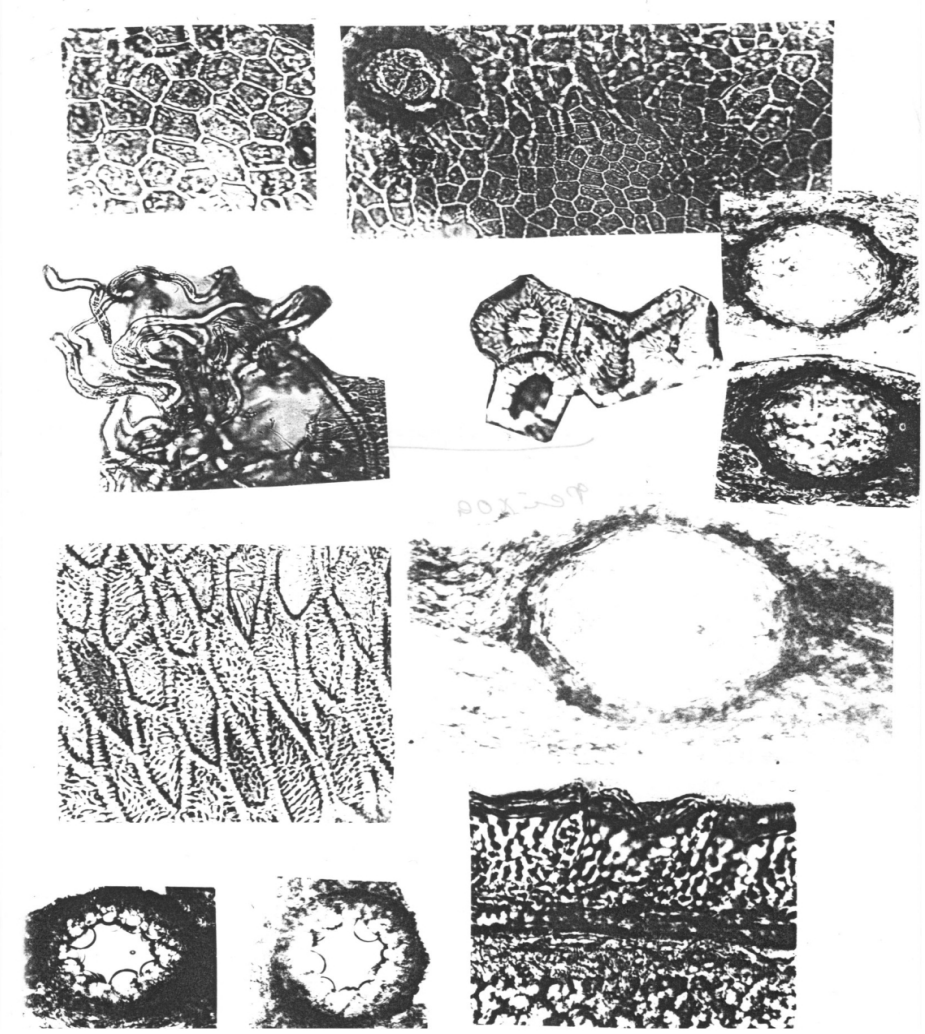
Внешние признаки: плоды – ягоды яйцевидной или овальной формы; длина плодов – 2,5–4,5 см, диаметр – 1,8–3,2 см, поверхность бугристая или морщинистая с продольно-ориентированными складками. На верхушке плода имеется пятипастная чашечка с углублением в центре. В мякоти плода находятся многочисленные мелкие семена округло-бобовидной формы, длиной около 1,0–1,5 мм.

Цвет плодов от зеленовато-бурого до бурого; цвет семян белый или коричневатый в зависимости от степени спелости плода, на вогнутой стороне семена коричневые. Запах слабый, своеобразный. Вкус – кисловатый.

Микроскопические характеристики: при рассмотрении экзодермы (эпидермы) плода с поверхности видны мелкие, многосторонние клетки преимущественно без устьиц и волосков. Волоски сохраняются только у основания плодов и под остатками чашечки, где изредка могут встречаться и устьица. Устьица в 4–5 раз крупнее клеток эндодермы. Волоски простые, одноклеточные, толстостенные, мелкие, извилистые, спутанные; образуют войлочное покрытие. На поперечном срезе мезокарпия видны крупные, округлые, толстостенные клетки, среди которых очень часто встречаются группы склереид и, ближе к эндодерме, крупные, округлые эфиромасличные вместилища, в которых могут сохраняться капли эфирного масла. Друзы крупные, с обмятыми лучами, встречаются реже, чем склереиды. На продольном срезе плода видны очень мелкие жилки, ксилемная часть которых состоит из очень мелких спиральных сосудов.

Эндокарпий не определяется. Эпидерма семени с поверхности состоит из толстостенных, неравномерно утолщенных, вытянутых вдоль семени, многогранных, иногда с вытянутыми углами, клеток. На поперечном срезе семени видны три утолщенные внутренние стенки клеток эпидермы; наружная стенка этих клеток тонкая, покрыта толстой кутикулой (рис.).

Качественные реакции на наличие свободного йода. Измельченное сырье в количестве 0,1 г насыпают на кусочке целлофана (25×25 мм), который сворачивают в виде пакетика, помещают в фиксатор и сжигают в колбе с кислородом вместимостью 300–400 мл (ГФ XI, вып. 1, с. 181). В качестве поглощающей жидкости используют 10 мл 0,5% раствора крахмала, содержащего 0,2% сульфамоновой кислоты; поглащающий раствор приобретает голубое окрашивание (йод).



Микроскопия плодов фейхоа

О качестве плодов фейхоа и своевременности сбора сырья судили по содержанию суммы органических кислот, для чего проводили соответствующий анализ: аналитическую пробу сырья массой 25 г измельчали до размера частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями диаметром 2 мм. Около 5 г (точная навеска) измельченного сырья помещали в колбу вместимостью 250 мл, заливали 100 мл воды и выдерживали 2 часа на водяной бане, затем охлаждали и фильтровали, отбрасывая первые порции фильтрата. 50 мл извлечения пропускали через колонку, заполненную катионом КУ-2-8, со скоростью 1,5-2 мл в 1 мин. Колонку промывали 150 мл воды с той же скоростью. Элюат и промывные воды собирали в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляли 1 мл бромтимолового синего и титровали 0,1 М раствором натра едкого до синего окрашивания [3, 4].

Параллельно проводили контрольный опыт, титруя 200 мл воды, пропущенной с той же скоростью.

Содержание органических кислот в пересчете на яблочную кислоту абсолютно сухом сырье в процентах (X) вычисляли по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0{,}0067 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 50 \cdot (100 - W)},$$

где V – объем 0,1 М раствора натра едкого, пошедшего на титрование испытуемого раствора, мл; V_1 – объем 0,1 М раствора натра едкого, пошедшего на титрование контролього раствора, мл; 0,0067 – количество яблочной кислоты, соответствующее 1 мл 0,1 М раствора натра едкого, г; K – поправочный коэффициент к молярности 0,1 М раствора натра едкого; m – масса навески сырья, г; W – содержание влаги в сырье, %.

В таблице приведены результаты статистической обработки количественного содержания суммы органических кислот. Величина относительной ошибки среднего результата 5,94% может быть связана с неравномерным распределением семян фейхоа в навеске измельченных плодов.

Выводы. На основе проведенных исследований установлены товароведческие характеристики плодов фейхоа, методы идентификации содержания йода и определения оптимальных сроков сбора сырья.

Результаты статистической обработки данных количественного содержания органических кислот в плодах фейхоа

X	$X_{ср.}$	S^2	P, %	$t_{(P,f)\Delta}$	Δ X	ε, %
1,21 1,33 1,43 1,36 1,34 1,27	1,32	0,0056	95	2,57	0,078	5,94

Список литературы

1. Лікарські рослини: Енциклопедичний довідник / Відп. ред. А.М. Гродзінский. Kiev, 1989.
2. Вехов В.Н., Губанов И.А., Лебедева Г.Ф. Культурные растения СССР. М., 1978.
3. Алюкина Л.С., Мацуцина Л.Б. Органические кислоты некоторых корневых дубителей // Растительные ресурсы. 1968. Т. 4, вып. 2.
4. Государственная фармакопея СССР. Вып. 2. Общие методы анализа. 11-е изд. М., 1989.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ *ARCTIUM LEIOSPERMUM*

А.А. Ибрагимов[1], П.К. Игамбердиева[2], О.М. Назаров[1], И. Хазраткулова[1]

[1]Ферганский государственный университет, Фергана (Узбекистан)
[2]Ферганский филиал Ташкентской медицинской академии, Фергана (Узбекистан),
e-mail: parizod70@mail.ru

Arctium leiospermum Jaz. et C.Serg. семейство Asteraceae (Compositae) – Лопух гладкосемянный (рус.), Силлиқ уруғли қариқиз (узб.) – однолетнее лекарственное растение. Широко распространено, встречается в том числе в Центральной Азии. Произрастает реже в горах по берегам рек, ручьев, родников; чаще вдоль арыков, в садах, посевах, на залежах. Ботаниками характеризуется как сорное растение.

По литературным данным, в составе содержит лигнан арктиин; сесквитерпеноид арктин; кумарины, флавоноиды гиперозид, рутин, лютеолин; витамин С, каротин; суммарно органические кислоты, алкалоиды, эфирное масло. Корни и стебли растения съедобны. Сумма сесквитерпеноидов проявляет антибактериальную и антифунгальную активность. Сумма флавоноидов в эксперименте увеличивает диурез.

Таким образом, неприхотливость произрастания, с одной стороны, а также достаточно высокая физиологическая активность и отсутствие токсичности – с другой обусловливают реальную перспективу лечебного и профилактического использования растения. Тем более что в литературе есть указания на противопухолевую и антилепрозойную активность отдельных видов данного рода [1–3]. Поскольку ферганские образцы сравнительно мало изучены, нами поставлена цель более детального их исследования.

Качественный анализ показал наличие алкалоидов, кумаринов, флавоноидов, стероидов.

Экстракцией 5,25 кг размельченного сухого сырья получили 254 г (4,83%) неочищенной суммы экстрактивных веществ. Для разделения природной смеси применили метод колоночной хроматографии на окиси алюминия. Первоначально получили 130 фракций. Первые три фракции после отгонки растворителя (ацетон) оказались жидкими, их объединили и получили душистую фракцию эфирных масел.

Близкие по составу 20–60 фракции объединяли и повторно рехроматографировали на колонке силикагеля. Из отдельных фракций выделили белое кристаллическое вещество состава $C_{29}H_{50}O$, т. пл. 139 °С. В его ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями ассоциированной межмолекулярной водородной связью гидроксильной группы при 3436 $см^{-1}$ (колебания связи О-Н), насыщенных С-Н связей при 2975и 2935 $см^{-1}$, а также С-О связи при 1216 $см^{-1}$. Из этого следует, что вещество №1 является насыщенным углеводородом, содержащим гидроксильную группу.

В масс-спектре соединения (рис. 1) имеются следующие пики ионов, m/z (интенсивность, %): 414 (M^+,100%), 415 (M+1, 32%), 397 (M-OH, 10%), 396 (M-H_2O, 23%), 399 (M-CH_3, 19%), 381 (M-H_2O-CH_3, 13%), 329 (17), 303 (23), 272 (18), 255 (28) и т.д. Из спектра можно сделать вывод о выбросе гидроксильной группы, воды, а также параллельно и последовательно – нескольких метильных групп.

Масс-спектр содержит достаточно информации, позволяющей судить о структуре выделенного вещества. Интенсивность иона M+1, составляющая 31% однозначно указывает на состав углеродного скелета: 32:1,11=29С. Четная молекулярная масса говорит об отсутствии в составе молекулы атома азота, что подтверждается качественными реакциями данного вещества на алкалоиды. Принимая во внимание наличие гидроксильной группы, установили молекулярную формулу вещества – **$C_{29}H_{50}O$.** Молекулярная масса, молекулярная

формула, близкая тритерпеноидам, а также температура плавления исследуемого вещества соответствуют β-ситостерину [4]. Действительно, анализ фрагментации соединения подтверждает это предположение. На схеме 1 приведены основные направления фрагментации и предполагаемая структура главных фрагментных ионов. После выброса воды образуется ион с m/z 396. В результате разрыва связи C17-C20 образуются два осколочных иона с m/z 272 и 141(и 142). Вследствие параллельного разрыва связей C-O и C17-C20 образуется третий по интенсивности после M^+ и $(M+1)^+$ ион с m/z 255. Все это не оставляет сомнений, что выделенное вещество является β-ситостерином. Оно является компонентом неомыляемой фракции жиров и выделено из хлопкового масла в 1938 г., из натурального каучука в 1945 г. и из некоторых других растительных объектов [4]. Из исследуемого нами объекта выделяется впервые.

Другое вещество, выделенное в результате рехроматографии, содержит полосу поглощения колебаний O-H связи в области 3450 $см^{-1}$, а также – насыщенных связей C–H в области между 3000–2800 $см^{-1}$, что указывает на насыщенное соединение со спиртовой группой. Основная информация по структуре данного вещества получена из анализа масс-спектрометрической фрагментации (рис. 2.).

Спектр содержит следующие пики ионов, m/z(%): 426(48), 427(16) 411(6), 408(5), 364(9), 336(6), 218(57), 208(52), 203(20), 190(51), 173(16), 161(17), 160(13), 136(25), 135(46), 109(49), 97(62), 83(77), 69(100). Незначительная примесь с m/z 439 не влияет на интерпретацию спектра.

Кроме высокоинтенсивных пиков между одной (C_5H_8) m/z 69 и двумя ($C_{10}H_{16}$) m/z 136 изопреновыми единицами, образующимися на конечной стадии фрагментации, типичной для терпеноидов, остальная часть спектра также полностью согласуется со структурой амирина. Пик иона $(M+1)^+$ с m/z 427, интенсивность которого составляет 33% от интенсивности молекулярного иона, точно соответствует 30 атомам углерода. Наличие кислорода и отсутствие азота приводит к молекулярной формуле **$C_{30}H_{50}O$.**

Основное направление фрагментации связано с разрывом двух аллильных связей C9-C11 и C8-C14, в результате чего образуются два больших осколочных иона А и Б. Они сами, а также образующиеся в результате их распада вторичные ионы достоверно объясняют происхождение практически всех пиков в спектре амирина (схема 2). Ион А образуется из циклов А и В, содержащих гидроксильную группу, m/z 208; это один из самых интенсивных пиков в спектре. Этот фрагмент после выброса воды является таким же интенсивным, m/z 190. Последущие ионы образуются с выбросом метильных групп. Ион Б содержит в своем составе циклы D и E; в спектре ему соответствует высокоинтенсивный пик, m/z 218 и последующие с отщеплением метильных групп.

Выбор между β-амирином и α-амирином (в первом при C19 нет метильных групп, а при C20 имеются две CH_3-группы) сделан на основании следующих заключений. Связи четвертичного углерода в спиросоединениях и гемдизамещенных углеводородах менее прочны, нежели в других производных. Выброс двух метильных групп из фрагмента А (m/z 160) превалирует над выбросом одной из них (m/z175). Распад фрагмента Б, наоборот, сопровождается преобладающим отщеплением главным образом одной метильной группы (m/z203).

Таким образом, детальный анализ спектральных характеристик выделенных веществ позволил иденифицировать их с β-ситостерином, α-амирином и ацетиламирином. Эти вещества из исследуемого объекта выделяются впервые.

Гликозиды амиринов входят в состав тонизирующего активного начала женьшеня, улучшают общее состояние организма, укрепляют иммунитет. Содержащие их растения используются для лечения воспаления половых органов и многих других недугов [5]. Сапонины широко используются также в качестве пенообразователя.

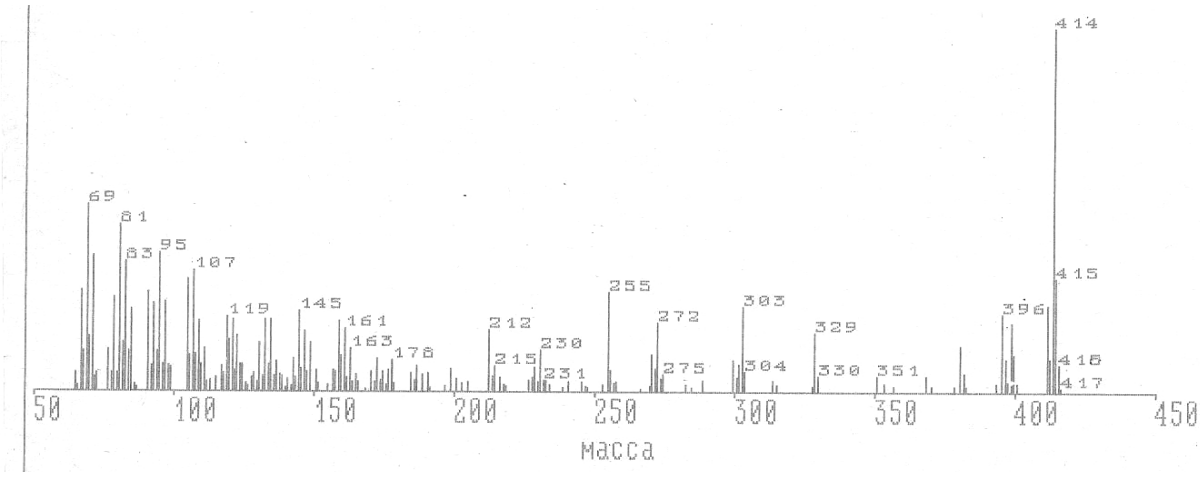


Рис. 1. Масс-спектр β-ситостерина

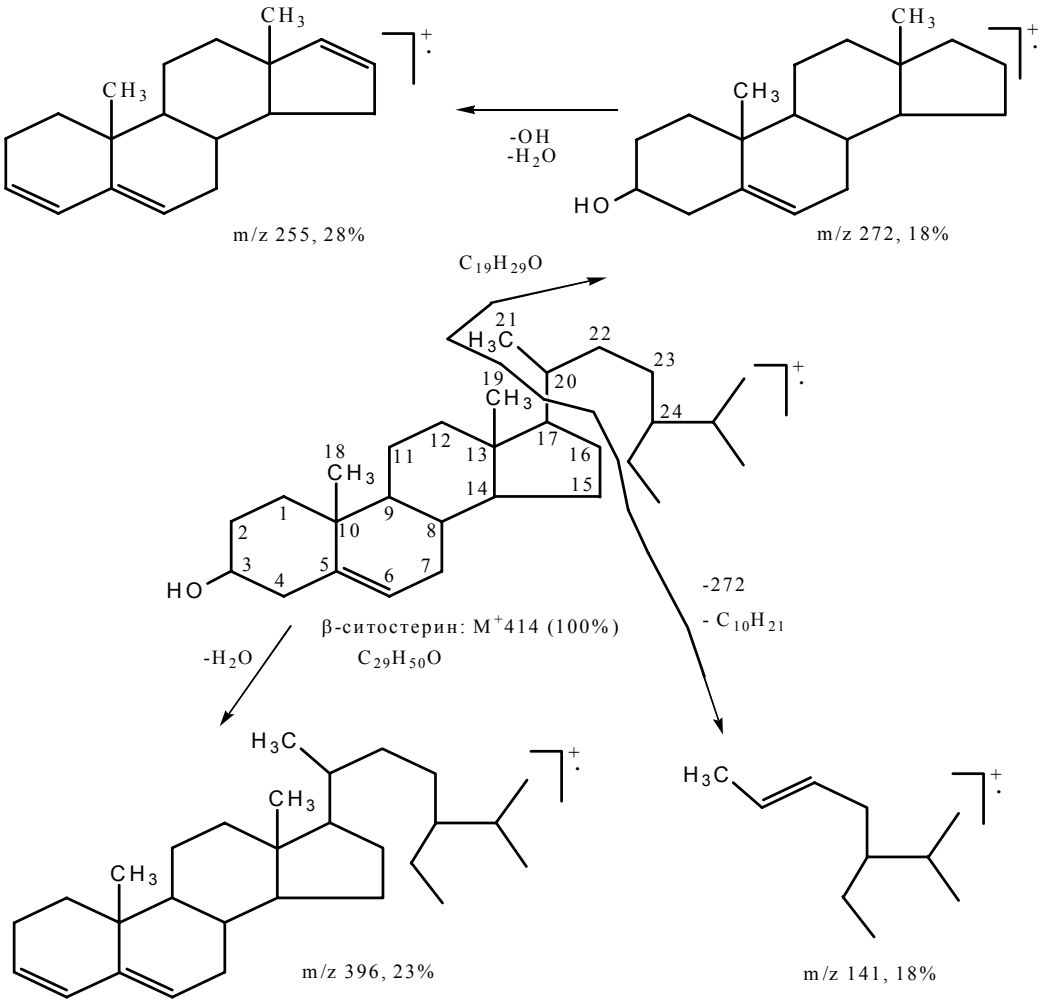


Схема 1. Основные направления масс-спектрометрической фрагментации β-ситостерина

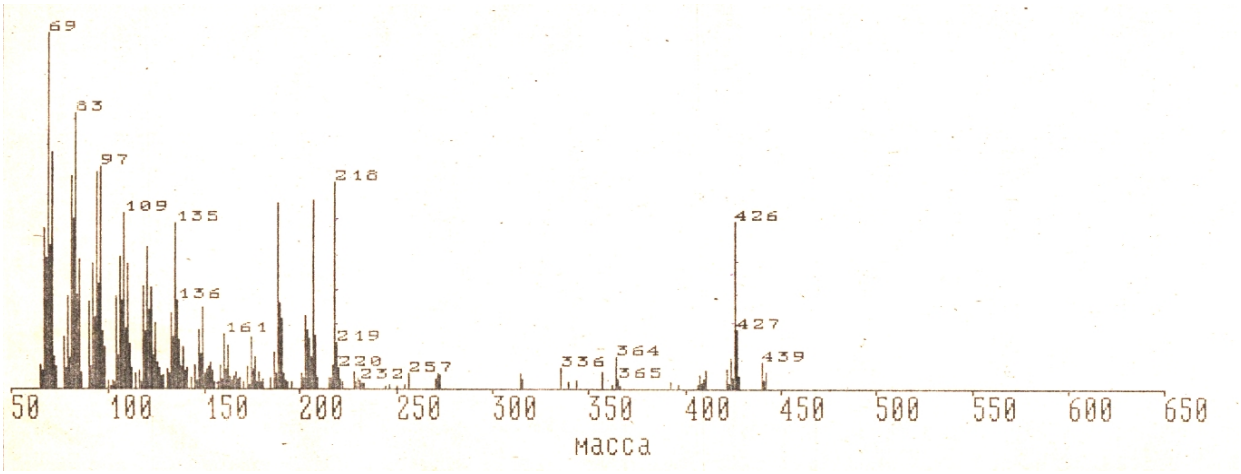


Рис. 2. Масс-спектр α-амирина

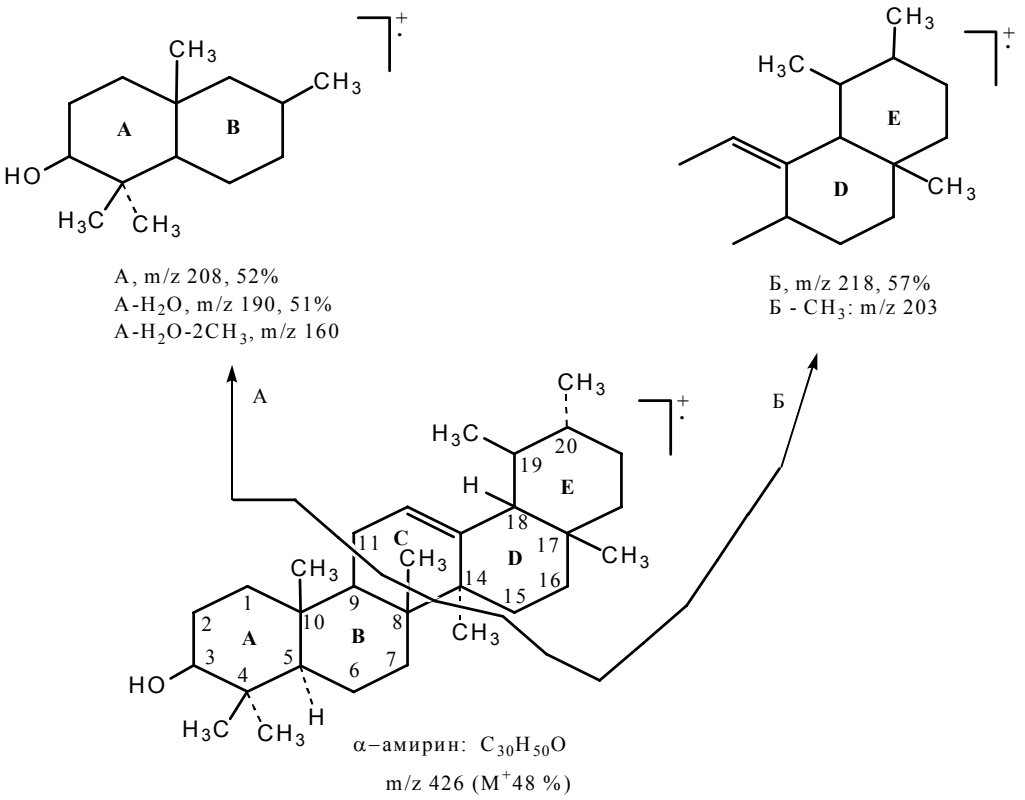


Схема 2. Основное направление масс-спектрометрической фрагментации α-амирина

Список литературы

1. Растительные ресурсы СССР. СПб., 1993. №7. С. 26.
2. Беклемишев Н.Д., Сатыбалдиева Ж.А. Кортикосероиды, иммунитет и аллергия. Алматы, 1999. С. 234.
3. Утешев Б.С., Байбурин Ф.Я., Прокопенко Л.Г. Иммуномодуллирующее и антиоксидантное действие фитопрепаратов при нарушениях липидного обмена // Экспериментальная и клиническая фармакология. М., 2008. Т. 61. №5. С. 30–33.
4. Мавсумов И.С., Гараев Э.А. Изучение химических компонентов некоторых растений из Азербайджана с целью получения биологически активных веществ // Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 5–10.
5. Бурбелло А.Т. Аптечные препараты лекарственных растений. М., 2009. С. 192.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЛА ИЗ СЕМЯН РОБИНИИ ПСЕВДОАКАЦИИ И ЕГО СОСТАВ

Е.А. Юртаева[1], С.Б. Носачев[2], А.Г. Тырков[2]

[1]Научно-исследовательский институт по изучению лепры МЗ РФ, пер. Н. Островского 3, Астрахань, 414057 (Россия)

[2]Астраханский государственный университет, пл. Шаумяна, 1, Астрахань, 414000 (Россия), e-mail: huitre_88@mail.ru

В последние годы в России возрос интерес к изучению растительного сырья из-за наличия в них большого количества биологически активных веществ. Они используются для оздоровления организма человека в пищевой, парфюмерной промышленности, фармации и ветеринарии [1]. Робиния псевдоакация (*Robinia pseudaacacia L.*) является эндемичным растением Астраханской области и широко распространена в этом регионе, относится к лекарственным растениям, однако химический состав низкомолекулярных экстрактивных веществ изучен недостаточно, слабо освещен в литературе и поэтому нуждается в дополнительном исследовании. Известно, что в семенах присутствует комплекс низкомолекулярных биологически активных веществ, их состав входит метилантранилат, гелиотропин, линалоол, бензиловый спирт и α-терпинеол, причем без указания их количественного содержания [2]. Учитывая тот факт, что содержание отдельных биологически активных веществ в эндемичных растениях определяется природно-климатическими условиями их произрастания, важно знать, какие биологически активные соединения содержатся в робинии псевдоакации Астраханского региона.

Ранее нами был разработан способ получения экстрактивных веществ из семян робинии псевдоакации, предусматривающий трехкратную экстракцию петролейным эфиром измельченных семян робинии псевдоакации при нагревании в течение 45 мин [3]. Недостатком этого метода является то, что технология включает применение органического сольвента, что отрицательно сказывается на экологии и обслуживающем персонале.

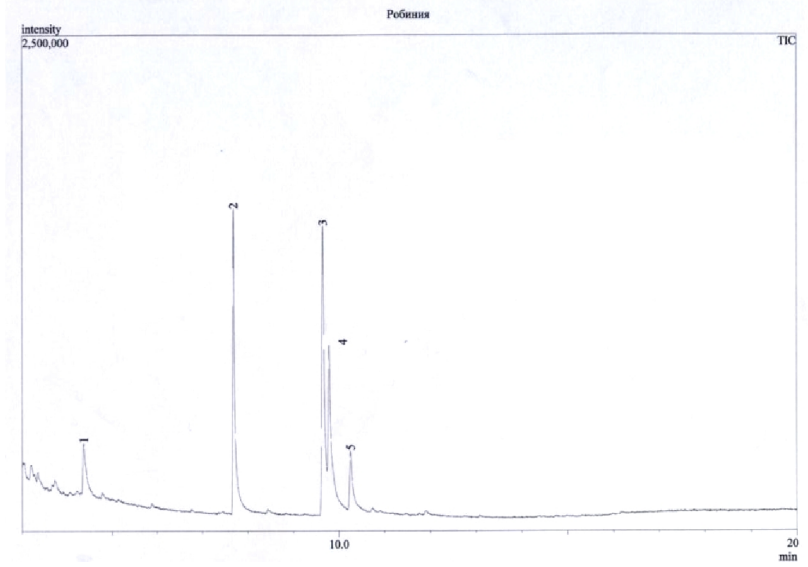
Нами было найдено, что измельчение семян робинии псевдоакации собранных преимущественно в октябре месяце до частиц размером 3,0–4,0 мм приводит к увеличению выхода экстрактивных веществ (до 20%) при использовании метода сверхкритической флюидной экстракции в токе жидкого диоксида углерода. Технология предусматривает проведение экстракции в течение 50 мин, при давлении 300 атм., температуре 40 °С, скорости потока сверхкритического диоксида углерода 40 г/мин. При более длительной экстракции происходит уменьшение выхода жирных кислот, в частности пальмитиновой и линолевой. Метод сверхкритической флюидной экстракции не оказывает негативного влияния на окружающую среду и позволяет получать экстрактивные вещества из семян робинии псевдоакации с более высоким содержанием жирных кислот, не нарушая их структуры.

Процесс проводили с использованием сверхкритического экстрактора марки SFE-500 M1 (фирма THAR, США) с объемом сепаратора 200 мл. Химический состав полученных образцов экстрактивных веществ определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent с библиотекой 40 тыс. химических соединений, количественное определение компонентов экстрактивных веществ проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Shimadzu QP 2010 с масс-селективным детектором после превращения жирных кислот в соответствующие метиловые эфиры при обработке диазометаном. Для идентификации использовали библиотеку масс-спектров NIST 02. Количественный состав экстрактивных веществ из семян робинии псевдоакации по данным газовой хроматографии приведен в таблице. На рисунке приведена хроматограмма экстрактивных веществ из семян робинии псевдоакации.

Таким образом, метод сверхкритической флюидной экстракции можно отнести к «зеленому» способу получения экстрактивных веществ, так как при данном способе более высокий выход экстрактивных веществ сочетается с более высоким содержанием в экстракте высших жирных кислот.

Количественный состав экстрактивных веществ из семян робинии псевдоакации (по данным газовой хроматографии)

Пик	Время выхода, мин	Содержание, %	Идентифицированное соединение
1	4,45	7,25	Азелаиновая кислота
2	7,71	28,90	Пальмитиновая кислота
3	9,82	28,51	Линолевая кислота
4	9,92	25,73	Олеиновая кислота
5	10,24	9,61	Стеариновая кислота



Хроматограмма масла семян робинии псевдоакации (*Robinia pseudaacacia L.*)

Список литературы

1. Гуринович Л.К., Пучкова Т.В. Эфирные масла. Химия, технология, анализ и применение. М., 2005. 192 с.
2. Артамонов В.А. Робиния // Наука и жизнь. 1991. №6. С. 158–160.
3. Тырков А.Г., Суханко Л.Т., Акмаев Э.Р. Исследование химического состава и антимикробной активности экстрактивных веществ из семян *Robinia Pseudacacia L.* // Химия растительного сырья. 2012. №2. С. 119–123.

СОДЕРЖАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ В ТОРФАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Н.В. Сизова, Е.Б. Стрельникова, И.В. Русских

Институт химии нефти, Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академический, 4, Томск, 634055 (Россия), e-mail: SizovaNV@mail.ru

Биологически активные вещества торфов и сапропелей обладают лечебными свойствами и востребованы для применения в бальнеологии, растениеводстве, ветеринарии. Поэтому работы по совершенствованию методик выделения и оценки биологической активности органических веществ (ОВ) этих природных объектов являются актуальными. Как правило, аналитические методики разрабатываются для количественного анализа определенной группы веществ в экстрактах растительного сырья.

Природные антиоксиданты (АО) объединены в синергетический комплекс биологически-активных веществ: токоферолов (ТФ), фенолов, убихинонов, флавоноидов и каротиноидов, которые одновременно обладают противовирусным, противовоспалительным эффектом [1].

Целью данной работы является исследование антиоксидантной активности ОВ торфов и сапропелей в зависимости от способа получения экстрактов и происхождения исходного сырья.

Объекты и методы исследования. В работе исследовали ОВ торфов и сапропелей Томской (ТО) и Новосибирской областей (НО), Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО). ОВ экстрагировали из высушенных образцов раствором метанола (7%) в хлороформе при 60 °С. Органические соединения экстрактов идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «ThermoScientific» (Германия), предоставленного центром коллективного пользования ТомЦКП СО РАН в соответствии с [2]. Для оценки антиоксидантной активности экстрактов использовали метод микрокалориметрии, основанный на регистрации теплоты, выделяемой в процессе модельной реакции инициированного окисления кумола [1, 3].

Результаты и их обсуждение. Оценку антиоксидантной активности ОВ исследуемых образцов осуществляли по продолжительности периода ингибирования реакции окисления (τ), по которому рассчитывали концентрацию антиоксидантов [АО], и снижению скорости реакции окисления ($w_{ок}$). Известно, что гомологи токоферола проявляют четко выраженный период индукции, который прямо пропорционален количеству ингибитора-токоферола [3]. Если на экспериментальной кривой тепловыделения реакции окисления в присутствии объекта исследования не наблюдается выраженного периода индукции, то о наличии ингибиторов в нем может свидетельствовать снижение конечной скорости окисления. Такая методика применена к оценке антиоксидантного действия азулен-содержащих эфирных масел [4].

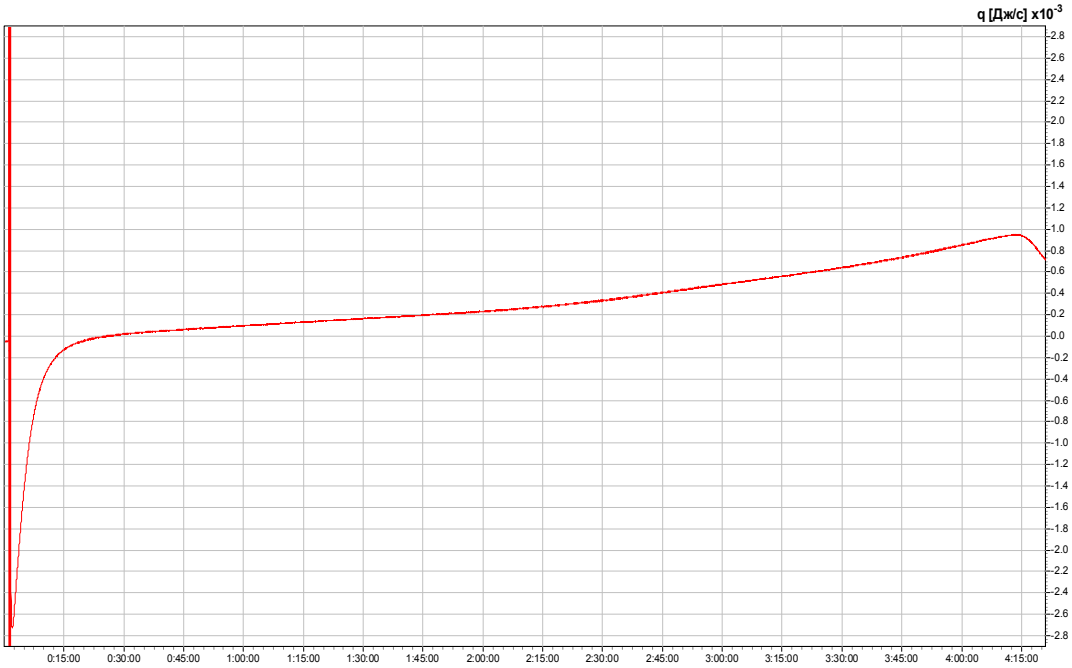
На кривой тепловыделения модельной реакции инициированного окисления кумола (рис.) в присутствии экстракта пушицевого слаборазложившегося торфа (Болото Темное, ТО) наблюдается период индукции (100 мин) и снижение конечной скорости окисления на 75%, что характерно для ОВ всех исследованных торфов и сапропеля озера Долгого. Поскольку период индукции по такой кривой точно не определяется из-за сложной смеси экстрактивных веществ, рассчитать концентрацию АО в экстракте пушицевого слаборазложившегося торфа удается с погрешностью. В ОВ исследуемых образцов концентрация антиоксидантов достаточно высока – $(25–186)\cdot10^{-3}$ моль/кг (см. табл.), что объясняется как использованием эффективного экстрагента (метанол+хлороформ), так и происхождением исходного сырья. Полученное количество АО сравнимо с количеством АО, установленном в углекислотных экстрактах розмарина и шалфея – $(45–140)\cdot10^{-3}$ моль/кг, известных как источники наиболее активных АО [1]. При использовании подсолнечного масла в качестве экстрагента ОВ из торфов концентрация извлеченных АО увеличивается незначительно (не более 10%) [4]. С экологической точки зрения использование органических растворителей для экстракции хотя и является более эффективным, достаточно вредно для человека, поэтому органические растворители стараются заменить на более безопасные.

Максимальное количество антиоксидантов обнаружено в сфагнум фускум торфах, а минимальное – в сфагнум фаллакс торфе, что прямо пропорционально содержанию токоферолов. Из трех экстрактов сапропелей только в одном, полученном из озера Долгого Нижневартовского района ХМАО, присутствуют АО. По двум критериям оценки антиоксидантной активности экстракт сфагнум фускум торфа Кондинского района ХМАО является наиболее активным. Для этого образца наблюдался и период индукции, и значительное понижение скорости окисления кумола: за 3 ч реакции инициированного окисления она снизилась в 10 раз.

В основном для всех исследованных образцов наблюдается корреляция количества АО с концентрацией идентифицированных органических соединений [ОС] (табл.), в состав которых входят алканы, жирные кислоты, стероиды, терпеноиды, токоферолы.

Содержание антиоксидантов в экстрактах торфов и сапропелей. Модельная реакция окисления кумола, кислород, t = 60 °C. $w_i = 6{,}8\ 10^{-8}$ л/моль с [1, 2]

Объект исследования, место отбора пробы	[ОС], мкг/г	[АО]·10^3, моль/кг	τ, сек	$w_{ок}\cdot10^6$, л/моль с
Холостой опыт	–	–	–	8,3
Низинный древесный торф (Болото Темное, Томский район, ТО)	131	90	3480	4,1
Низинный древесно-осоковый торф (Болото Темное, ТО)	186	38-47	2400	2,9
Пушицевый слаборазложившийся торф (Болото Темное, ТО)	Не определяли	139	6000	2,4
Сфагново-пушицевый сильноразложившийся торф (Болото Темное, ТО)	Не определяли	96	4100	2,0
Сфагнум фускум торф (Верхнекетский район, ТО)	110	22 184	950 7900	6,7 2,9
Сфагнум фаллакс торф, (Бакчарский район, ТО)	44	40	1700	6,9
Пушицевый торф (Убинский район, НО)	25	107	4600	2,1
Сфагнум фускум торф (Кондинский район, ХМАО)	73	183	8000	0,8
Экстракты сапропеля озер Ханты-Мансийского автономного округа				
Озеро Карасевое (Колпашевский район, ТО)	35	0	0	6,3
Озеро Долгое (ХМАО Нижневартовский район)	201	108	14400	0,8
Озеро Вачлор (Сургутский район, ХМАО)	307	0	0	6,6



Кривая тепловыделения модельной реакции инициированного окисления кумола в присутствии экстракта пушицевого слаборазложившегося торфа. $C_т = 2{,}3$ г/л; $w_i = 6{,}8\cdot 10^{-8}$ л/(моль с); [АО] = $135\cdot10^{-3}$ моль/кг, $w_{ок} = 2{,}4\ 10^{-6}$ л/моль с

Выводы. Применение эффективного экстрагента для извлечения антиоксидантов из торфов и сапропелей обеспечивает выход большого количества биологически активных соединений с высокой антиоксидантной активностью, которые можно использовать в производстве лечебных и косметических препаратов. По антиоксидантной активности исследованные образцы торфа располагаются в следующем порядке: сфагнум фускум > пушицевый > низинный древесный > сфагнум фаллакс. В качестве оптимального сырья для получения экстракта с максимальной биологической активностью можно рекомендовать сфагнум фускум торфа. Используемый в работе метод микрокалориметрии универсален для определения активности как синтетических антиоксидантов, так и общей антиоксидантной активности сложных природных смесей (нефтяных объектов, растительных масел, углекислотных и масляных экстрактов, эфирных масел).

Список литературы

1. Сизова Н.В., Попова И.Ю. Содержание антиоксидантов в экстрактах растительного сырья, полученных сверхкритической экстракцией // Химико-фармацевтический журнал. 2006. Т. 40, №4. С. 29–33.
2. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В., Прейс Ю.И., Дучко М.А. Химический состав липидов листостебельных мхов – торфообразователей эвтрофных болот Западной Сибири и Алтая // Химия растительного сырья. 2016. №1. С. 63–69.

3. Патент №224205 (РФ). Способ количественного определения токоферолов в растительных маслах / А.А. Великов, Н.В. Сизова. 27.03.2005.
4. Selyanina S.B., Sizova N.V., Zabelina S.A., Yarygina O.N., Ponomareva T.I., Bogolitsyn K.G. Biological activity of extractives of high-moor of European north of Russia // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов: в 5 т. Екатеринбург, 2016. Т. 4. С. 553.
5. Сизова Н.В. Состав и антиоксидантная активность эфирных масел, содержащих производные азулена // Химико-фармацевтический журнал. 2012. Т. 46, №6. С. 80–83.

ГИСТОЛОГИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Т.А. Ишунина

Курский государственный медицинский университет, ул. Карла Маркса, 3, Курск, 305041 (Россия), e-mail: ishunina@gmail.com

Классификация гистологических красителей, предназначенных для изучения морфологии клеток и тканей, предусматривает их деление не только по химическому строению [1] и механизму окрашивания [2], но и по происхождению на природные (растительные и животные) и синтетические. Тогда как синтетические красители изучены достаточно хорошо, информация о растительных красителях довольно ограничена. В основном все пособия приводят в качестве примера растительных красителей гематоксилин, получаемый за рубежом из кампешевого дерева, произрастающего в Центральной Америке. Целью собственных исследований стала разработка простых методов гистологического окрашивания на основе экстрактов растений, широко распространенных в Центрально-Черноземном районе России.

В серии предыдущих работ было показано, что основные красители для окрашивания ядер и базофильных структур цитоплазмы могут быть получены из плодов растений, богатых антоциановыми пигментами [3–5]. Механизм избирательной окраски ядер в этом случае объясняется наличием в химической структуре антоцианов положительно заряженного оксониевого кислорода, вступающего в реакции комплексообразования с ионами меди в составе медного купороса, используемого в качестве протравы. Цитоплазматические красители можно получить из цветков, листьев, травы и коры растений, содержащих значительное количество флавоновых и флавоноловых пигментов [5, 6]. В данной статье представлены собственные и литературные данные о возможности получения стойких гистологических красителей из растительных производных антрацена.

На протяжении многих веков стойкие протравные красители для тканей ализарин и пурпурин (антрахиноновые красители, производные антрацена) получали из корней марены красильной (*Rubia tinctorium*). С открытием химического способа получения ализарина число красящих веществ на основе оксипроизводных антрахинона значительно увеличилось. Вместе с этим расширилась и сфера применения этих красителей. Их стали использовать не только в текстильной промышленности для крашения хлопчатобумажных, шерстяных и шелковых тканей, но и в производстве чернил, в т.ч. для принтеров, полиграфических красок, автомобильных покрытий и др. Важными преимуществами антрахиноновых красителей являются яркость и высокая устойчивость, обусловленная образованием прочных цветных лаков с металлами протравных соединений [7]. Ализарин, как основной представитель этой группы красителей, нашел применение и в гистологии для выявления солей кальция [1]. Сравнительно редко для гистологических целей использовались ализариновый синий, ализариновый черный, ализариновый зеленый, антрапурпурин, хинализарин, ализарин-цианин, антраценовый голубой [1].

В собственных исследованиях стойкий цитоплазматический краситель был получен на основе спиртового экстракта щитковидных соцветий зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.), собранных в разгар цветения в конце июня на территории Курской области. В этом случае основным красящим пигментом ярко-красного цвета является гиперицин, который относится к конденсированным производным антрацена [8, 9]. Из числа гистологических красителей конденсированная структура встречается у альцианового синего (рис. 1). В отличие от последнего гиперицин не содержит катионов, отвечающих за основные (базофильные) свойства альцианового синего. Напротив, в его формуле несколько фенольных гидроксильных группировок, объясняющих его «кислые» свойства (рис. 2).

Из зверобоя получают красный краситель для пищевой и легкой промышленности, но в основном это растение используют в медицинских целях в качестве противовоспалительного, антимикробного, противовирусного и даже противоопухолевого средства при лечении заболеваний пищеварительного тракта, дыхательной системы, кожи и суставов. Отдельно следует упомянуть и антидепрессивный эффект, осуществляемый в основном

за счет активизации допаминэргической системы головного мозга [10]. Следует отметить, что антидепрессивное действие зверобоя многие авторы ассоциируют не с гиперицином, а гиперфорином, который также входит в его состав [9, 11]. Гиперицин в составе зверобоя отвечает главным образом за фотосенсорные и противовирусные эффекты [11].

Для извлечения красящих пигментов цветков зверобоя продырявленного использовался 90% спирт. Свежие цветки разминали и заливали экстрагентом в соотношениях 1 : 1, 1 : 2, 1 : 2,5. Длительность экстракции составляла 1 день, 1 неделю, 2 недели, 1 месяц. Сравнивались экстракты, полученные из цветков, собранных в начале и в разгар цветения. Настаивание производилось при комнатной температуре и при введении стадии нагревания до 85-90 °С в течение 10 мин. Во всех случаях получен непрозрачный темно-красный экстракт с pH = 2. В качестве протравы использовался цинковый купорос (сульфат цинка). При использовании других разновидностей протравных солей (железного и медного купороса, сульфата магния, алюмокалиевых квасцов) окрашивания гистологических препаратов не наблюдалось. Краситель на основе цветков зверобоя принадлежит к группе цитоплазматических. Он хорошо окрашивает цитоплазму различных клеток в красно-коричневый цвет и не окрашивает их ядра (рис. 2).

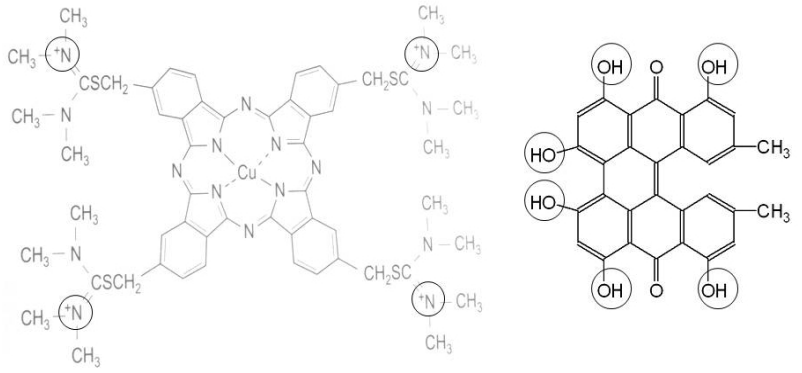


Рис. 1. Структурные формулы растительного пигмента гиперицина и синтетического гистологического красителя альцианового синего. Кружочком отмечены группы, отвечающие за противоположные красящие свойства красителей

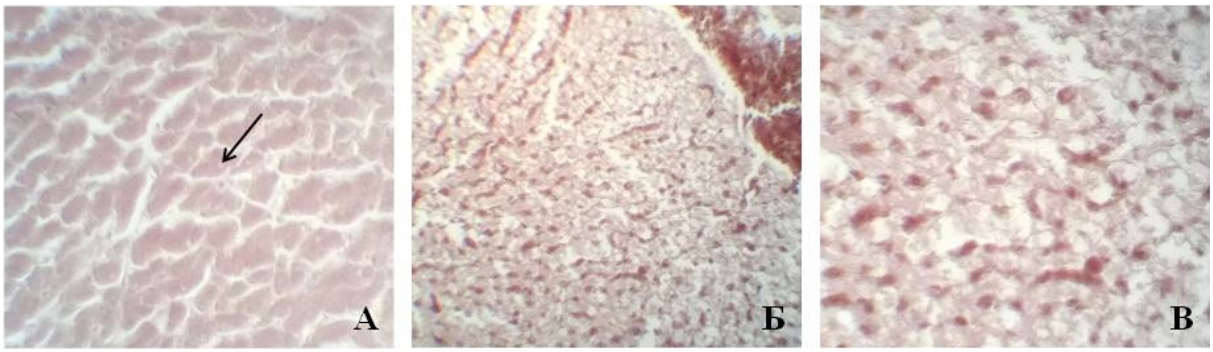


Рис. 2. Окрашивание гистологических срезов сердца крысы (А) и печени морских свинок (Б, В) новым красителем на основе экстрактов цветков зверобоя. Увеличение А, В – ×400, Б – 200. Стрелкой отмечено неокрашенное ядро на фоне прокрашенной цитоплазмы. В печени окрашивается цитоплазма гепатоцитов и эритроциты в синусоидных капиллярах и центральной вене

К важным достоинствам следует отнести стойкость окраски и длительность хранения экстракта. Время настаивания не оказывает существенного влияния на интенсивность и цвет окрашивания. Однако нагревание экстрактов в процессе экстракции не рекомендуется, так как окраска срезов получается бледнее. Оптимальное с точки зрения качества окраски и экономичности соотношение сырье : экстрагент составляет 1 : 2. 1 : 1 – больший расход сырья, 1 : 2,5 – менее интенсивная окраска. Оптимальное время настаивания 1 день – 2 недели. Очень важный критерий – время сбора сырья. Наиболее интенсивно красят экстракты цветков, собранных в разгар цветения. При наличии в соцветиях около половины нераспущенных цветков интенсивность крашения снижается. При использовании в качестве сырья травы зверобоя окраска экстракта приобретает более выраженный коричневый оттенок, срезы окрашиваются бледнее. Это означает, что красящий пигмент сосредоточен именно в цветках, поэтому срезать соцветия следует как можно выше.

Таким образом, на основе экстракта цветков зверобоя продырявленного получен стойкий цитоплазматический краситель для гистологических целей, подтверждающий широкие возможности использования красителей на основе антраценпроизводных, выделенных из растительного сырья.

Список литературы

1. Селиванов Е.В. Красители в биологии и медицине: справочник. Барнаул: Азбука, 2003. 40 с.
2. Милованова З.П., Лысенко Л.В. Общие принципы и методы окрашивания гистологических препаратов. Микроскопическая техника: руководство для врачей и лаборантов / под ред. Д.С. Саркисова, Ю.Л. Перова. М., 1996. 544 с.
3. Ишунина Т.А., Солоненко О.В. Гистологический краситель на основе антоцианов ягод черноплодной рябины (*Aronia melanocarpa*) // Морфологические ведомости. 2014. №4. С. 58–61.
4. Ишунина Т.А. Гистологические красители на основе экстрактов ягод винограда и черной смородины // Морфологические ведомости. 2015. №4. С. 65–68.
5. Ишунина Т.А. Разработка технологии приготовления красителей для гистологических целей на основе экстрактов растений // Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе. Петрозаводск, 2016. С. 111–115.
6. Ишунина Т.А., Савинова О.В., Шепелева Т.А. Гистологические красители на основе экстрактов коры дуба и вишни // Морфологические ведомости. 2015. №3. С. 58–60.
7. Шапошников В.Г. Органические красящие вещества. К., 1954. 520с.
8. Зимина Л.Н., Куркина В.А., Рыжов В.М. Сравнительное исследование компонентного состава травы фармакопейных видов зверобоя методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Химия растительного сырья. 2013. №1. С. 205–208.
9. Овчинникова В.Н., Гончарова И.С., Харченко П.Н., Леонова Т.Г., Буряк А.К. Масс-спектрометрия с лазерной десорбцией/ионизацией для сравнительной оценки содержания гиперицина, псевдогиперицина и гиперфорина в культурном и дикорастущем *Hypericum perforatum* L in vivo и in vitro // Химия растительного сырья. 2016. №3. С. 35–40.
10. Yoshitake T., Iizuka R., Yoshitake S., Weikop P., Muller W.E., Ögren S.O., Kehr J. *Hypericum perforatum* L (St John's wort) preferentially increases extracellular dopamine levels in the rat prefrontal cortex // British Journal of Pharmacology. 2004. Vol. 142. Pp. 414–418.
11. Barnes J., Anderson L.A., Phillipson J.D. St John's wort (*Hypericum perforatum* L.): a review of its chemistry, pharmacology and chemical properties // Journal of Pharmacy and Pharmacology. 2001. Vol. 53. Pp. 583–600.

ФЛАВОНОИДЫ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДА SAUSSUREA DC

Е.А. Борисова, Л.Н. Зибарева, А.С. Ревушкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия), e-mail: borisova200292@yandex.ru

Семейство сложноцветных *Asteraceae* – крупнейшее семейство цветковых растений, виды которого характеризуются исключительно богатым составом вторичных продуктов биосинтеза [1]. Одним из крупнейших родов семейства является *Saussurea* DC. – Соссюрея, или Горькуша, он объединяет более 400 видов. На территории Сибири встречается 52 вида растений рода *Saussurea* [2]. Большинство сибирских представителей рода являются многолетними растениями, произрастающими в различных экологических условиях: степь, лесостепь, каменистые склоны, субальпийские и альпийские луга, а также тундра [3]. В современной ботанической номенклатуре принята система рода *Saussurea*, предложенная С.Ю. Липшицом, который наиболее полно описал весь род и является его монографом [4].

Растения рода Соссюрея издавна применяли в народной медицине для лечения различных заболеваний желудочно-кишечного тракта, печени, почек, диареи, экземы [5]. Лекарственное сырье растений рода *Saussurea* используется для получения препаратов, обладающих гепатопротекторной активностью и способностью нормализовать функцию печени [6, 7]. В результате фармакологических исследований выявлена противолямблиозная, противоописторхозная, туберкулоцидная, противоопухолевая, желчегонная активность препаратов на основе горькуш [7, 8]. В ряде экспериментов показано существенное положительное влияние экстрактов соссюреи на течение экспериментального остеомиелита, а также иммуномодулирующее действие [9, 10].

Основной группой веществ, обусловливающих фармакологическую активность препаратов на основе горькуш, принято считать флавоноиды. Благодаря лечебному эффекту, флавоноиды занимают значительное место среди природных соединений. Они обладают широким спектром фармакологического действия: гемостатическим, противоопухолевым, противовоспалительным, антиканцерогенным, противовирусным, антипротозойным, бактерицидным и др. На основе флавоноидов создаются новые антибиотики, а также агенты, способствующие усилению действия различных лекарств, благодаря способности флавоноидов подавлять работу механизмов множественной лекарственной устойчивости [11, 12].

Наличие флавоноидов у соссюрей представляет интерес для научных исследований, обусловливает актуальность их использования для получения новых высокоэффективных препаратов разнообразного действия [13, 14]. Следует отметить недостаточность изучения флавоноидов растений рода *Saussurea*, произрастающих на территории Сибири.

Цель данной работы – определение количественного содержания флавоноидов в некоторых видах рода *Saussurea*, распространенных на территории Республики Алтай. Определение видов производилось сравнением с материалами гербария им. П.Н. Крылова Томского государственного университета.

Объектами для исследований служили надземные органы восьми видов растений из рода *Saussurea*, собранные в фазу массового цветения в Кош-Агачском районе Республики Алтай: *S. frolowii* Ledeb., *S. alpina* (L.) DC., *S. salsa* (Pall. ExBieb.) Spreng., *S. controversa* DC., *S. amara* (L.) DC., *S. pricei* N.D. Simpson, *S. baicalensis* (Adam) Robins., *S. pseudoalpina* N.D. Simpson.

Содержание флавоноидов в наземной части некоторых видов рода *Saussurea*

Вид	Место и дата сбора	Содержание флавоноидов, %
S. frolowii – с. Фролова	Республика Алтай, Кош-Агачский район, окр. с. Курай, верховье р. Ортолык, разнотравный лиственничек, 27.07.2014	0,20 ± 0,001
S. alpina – с. альпийская	Республика Алтай, Кош-Агачский район, окр. с. Курай, верховье р. Ортолык, низкотравный субальпийский луг, 27.07.2014	2,27 ± 0,04
S. salsa – с. солончаковая	Республика Алтай, Кош-Агачский район, окр. с. Чеган-Узун, каменистый южный склон, опустыненная степь, 29.07.2014	1,64 ± 0,01
S. controversa – с. спорная	Республика Алтай, Кош-Агачский район, окр. с. Курай, верховье р. Ортолык, низкотравный субальпийский луг, 27.07.2014	0,64 ± 0,13
S. amara– с. горькая	Республика Алтай, Кош-Агачский район, окр. с. Чеган-Узун, каменистый южный склон, опустыненная степь, 29.07.2014	0,14 ± 0,02
S. pricei – с. Прайса	Республика Алтай, Кош-Агачский район, окр. пос. Кош-Агач, опустыненная каменистая степь, 29.07.2014	0,64 ± 0,31
S. baicalensis – с. байкальская	Республика Алтай, Кош-Агачский район, окр. с. Курай, верховье р. Ортолык, альпийский луг, 27.07.2014	1,001 ± 0,02
S. pseudoalpina – с. ложноальпийская	Республика Алтай, Кош-Агачский район, окр. с. Курай, верховье р. Ортолык, низкотравный субальпийский луг, 27.07.2014	1,61 ± 0,06

Примечание: M – среднестатистическое значение, m – ошибка среднего.

Количественное содержание флавоноидов определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Воздушно-сухое сырье массой 1 г трехкратно экстрагировали 70% этиловым спиртом. Полученные экстракты концентрировали, центрифугировали. ВЭЖХ анализ выполнен на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20AD (Япония), хроматографическая колонка Perfect Sil Target ODS-3; элюирование – смесью ацетонитрила и изопропилового спирта (5:2 v/v) в градиенте 0,1% трифторуксусной кислоты от 15 до 35%. Скорость элюирования – 1 мл/мин. Объем пробы – 5 мкл. Аналитическая длина волны λmax = 272 нм.

Результаты исследования представлены в таблице. Наибольшим содержанием флавоноидов характеризуются растения *S. alpina* – 2,27, *S. salsa* – 1,64, *S. baicalensis* – 1,0, *S. pseudoalpina* – 1,61.

Согласно литературным данным, в листьях *S. frolowii* и *S. controversa* содержание флавоноидов составило 2,91 и 4,36%, соответственно, в наземной части *S. amara* – 2,74% [7, 15]. В то время как содержание флавоноидов в надземной части одноименных видов, собранных на Алтае, ниже: *S. frolowii* – 0,20, *S. controversa* – 0,64, *S. amara* – 0,14. Возможно, различия в содержании флавоноидов обусловлены условиями произрастания исследованных видов, собранных в Кош-Агачском районе, расположенном на границе с Монголией, существенно отличающимся от Хакасии и Омской области семиаридным климатом.

Таким образом, изучено содержание флавоноидов восьми видов рода *Saussurea*. Наиболее перспективными в качестве источников флавоноидов являются *S. alpina*, *S. salsa*, *S. pseudoalpina* и *S baicalensis.*

Список литературы

1. Положий А.В. Систематика цветковых растений. Томск, 1978. 247 с.
2. Красноборова И.М. Флора Сибири. Новосибирск, 1997. Т. 13. 472 с.
3. Постников Б.А. К изучению биологических и морфологических особенностей сибирских видов рода Saussurea DC // Комплексное изучение полезных растений Сибири. Новосибирск, 1974. С. 56–61.
4. Липшиц С.Ю. Род Saussurea DC. (Asteraceae). Л., 1979. 283 с.
5. Буданцев А.А. Растительные ресурсы России. СПб.; М., 2013. 312 с.
6. Патент №2464036 (РФ). Средство на основе растений рода Saussurea DC., обладающее гепатопротекторным действием / К.А. Нурмухаметова. 2011.
7. Погодин И.С. Фармакогностическое изучение соссюреи горькой как источника биологически активных веществ: автореф. дис. … канд. биол. наук. Пермь, 2014. 23 с.
8. Нурмухаметова К.А. Исследование некоторых видов Соссюреи как источник противопаразитарного средства: автореф. дис. ... канд. фарм. наук. Пермь, 2000. 23 с.
9. Авдеева Е.Ю., Зоркальцев М.А., Завадовская В.Д., Слизовский Г.В., Краснов Е.А., Пехенько В.Г., Степанов М.Ю. Исследование активности экстрактов *Saussurea controversa* и *Filipendula ulmaria* при экспериментальном остеомиелите с помощью трехфазной сцинтиграфии // Бюллетень сибирской медицины. 2015. Т. 14. №3. С. 5–9.
10. Авдеева Е.Ю., Краснов Е.А. Исследование биологически активных веществ экстракта *Saussurea controversa*, обладающего иммуномодулирующей активностью // Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты. М., 2015. С. 12–15.

11. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007. 232 с.
12. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абурасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пущино, 2013. 310 с.
13. Рубинчик М. А., Вичканова С.А., Шретер А.И. Противоамебные свойства некоторых высших растений // Растительные ресурсы. 1971. Т. 7. Вып. 1. С. 80–85.
14. Шишкина Е.С., Никитин Ю.П., Соболевская К.А., Потехин К.Г., Минаева В.Г., Израильсон В.Ф. К изучению свертывающих и противосвертывающих свойств некоторых растений флоры Сибири // Исследование лекарственных препаратов природного и синтетического происхождения. Томск, 1975. С. 90–92.
15. Шурупова М.Н., Кукушкина Т.А., Петрук А.А., Щетинин П.П. Исследование химического состава некоторых видов *Saussurea* // Лекарственные растения: фундаментальные и прикладные проблемы. Новосибирск, 2015. С. 131–133.

АЛКАЛОИДЫ *LATHYRUS* PISIFORMIS L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В ЮЖНО-УРАЛЬСКОМ РЕГИОНЕ

П.Р. Петрова[1,2], А.В. Ковальская[1], О.И. Михайленко[3], Е.Г. Галкин[1], И.П. Цыпышева[1]

[1]Уфимский институт химии РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054 (Россия), e-mail: tsipisheva@anrb.ru
[2]Башкирский государственный университет, Уфа (Россия)
[3]Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа (Россия)

Чина гороховидная *Lathyrus pisiformis* L. Семейства Fabaceae представляет собой травянистый многолетник, высотой до одного метра. В России это растение широко распространено, встречается в европейской части, в предгорьях Кавказа, в Западной и Восточной Сибири, исключение составляют Крайний Север и юго-восток РФ. Обычно *L. pisiformis* растет в смешанных и хвойных лесах, на их опушках, среди кустарников, по склонам оврагов, по берегам рек, встречается и в степных лугах [1]. Растения рода *Lathyrus*, в том числе и чина гороховидная, являются кормовыми растениями с высоким содержанием белка и легко вводятся в культуру [2].

В отличие от таких представителей семейства *Fabaceae,* как *Thermopsis*, *Genista*, *Chamaecytisus*, являющихся известными алкалоидоносами, алкалоидный состав *L. pisiformis* до настоящего времени систематически не изучался. Лишь в нескольких работах прошлого века и одной 2011 года упоминается о присутствии в этих растениях алкалоидов (их наличие подтверждается только качественными реакциями) [3–5].

Методом хромато-масс-спектрометрии нами проведен анализ алкалоидного состава наземной части чины гороховидной, собранной 08.06.2015 возле поселка Гурьевка Уфимского района в фазе начала плодоношения. Подготовку растительного сырья и извлечение суммы алкалоидов в виде свободных оснований осуществляли известным способом согласно [6]. Процедура идентификации компонентов суммы алкалоидов подробно описана нами в [7].

Согласно полученным результатам, вес суммы алкалоидов *L. pisiformis* составляет 0,66% от веса воздушно-сухого сырья (ВСС). Основными компонентами являются следующие хинолизидиновые алкалоиды – спартеин, лупанин и 12-*N*-формилцитизин. Их содержание составляет 0,02, 0,02 и 0,37% от веса ВСС (табл.).

Таким образом, впервые показано, что чина гороховидная содержит хинолизидиновые алкалоиды в количестве 0,66% от веса сухого растения, и трициклический алкалоид 12-*N*-формилцитизин является мажорным компонентом суммы алкалоидов *L. pisiformis*.

Алкалоды *L. pisiformis L*.

	Алкалоид	RRT[1]	%[2]	Q[3]
1	Спартеин	6,73	0,02	95
2	Лупанин	11,86	0,02	94
3	12-N-формилцитизин	13,96	0,37	84

[1]Относительный индекс удерживания, условия: температура инжектора 250 °С, колонка HP-5MS, 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм толщина фазы; режим: начальная температура 120 °С 3 мин, изотерма 250 °С 10 мин.
[2]В процентах от веса воздушно сухого сырья (ВСС).
[3]Вероятность сходства зарегистрированных и библиотечных спектров.

Список литературы

1. Губанов И.А. и др. *Lathyrus pisiformis* L. – Чина гороховидная // Иллюстрированный определитель растений Средней России: в 3 т. М., 2003. Т. 2. Покрытосеменные (двудольные: раздельнолепестные). С. 443.
2. Абрамчук А.В. Интродукция чины гороховидной (*Lathyrus pisiformis* L.) // Аграрное образование и наука. 2013. №3 [Электронный ресурс]. URL: http://aon.urgau.ru/en/issues/5/articles/57
3. Guillaume A. Alkaloidal content of leguminous seeds of the genera Lupinus and Lathyrus. Use of potassium silicotungstate // Bulletin des Sciences Pharmacologiques. 1923. Vol. 30. Pp. 604–608.

4. Sastry M.S., Mahadevan V., Prakash R. Lathyrus sativus. Nontoxic character of Lathyrus sativus seeds and their nutritive value // Indian journal of Medical Research. 1963. Vol. 51. Pp. 468–475.
5. Lugmanova M.R., Fedorov N.I., Mikhailenko O.I., Gurkova Ya.O. Total content of alkaloids in some plants of the forest belt of Southern Urals // Restitel'nye Resursy. 2011. Vol. 47. Pp. 113–118.
6. National Institute of Standarts and Thecnology. URL: http://www.nist.gov.
7. Цыпышева И.П., Галкин Е.Г., Петрова П.Р, Байкова И.П., Галин Ф.З., Федоров Н.И. Сезонная динамика алкалоидов Chamaecytisus ruthenicus, произрастающего на Южном Урале // Химия растительного сырья. 2015. №3. С. 65–69.

ВАРИАЦИИ СОДЕРЖАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИФЕНОЛОВ В ОРГАНАХ *LONICERA CAERULEA* SUBSP. *PALLASII* В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ПРОИЗРАСТАНИЯ

И.Г. Боярских[1], В.Г. Васильев[2]

[1]Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, Новосибирск (Россия), e-mail: irina_2302@mail.ru

[2]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск (Россия)

Жимолость синяя (*Lonicera caerulea* L. s. l.) – очень пластичный вид, обладающий широкой экологической амплитудой, повсеместно распространен в природе в зоне бореальных лесов. Полезные свойства этого вида определяются набором биологически активных фенольных соединений (БАС), основными среди которых являются гидроксикоричные кислоты (ГКК) и флавоноиды – антоцианы, флавонолы, флавоны [1]. В медицине, косметологии, пищевой промышленности и сельском хозяйстве используются только плоды *L. caerulea*. Ранее методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) нами было проведено сравнительное изучение индивидуально-группового состава флавоноидов и ГКК в плодах и листьях двух подвидов жимолости синей – *L. caerulea* subsp. *altaica* (Ball) и *L. caerulea* subsp. *pallasii* (Ledeb.) Browic. из природных популяций Горного Алтая [2]. Было показано, что в листьях уровень накопления БАС (за счет высоких концентраций ГКК) значительно выше, чем в плодах, что позволяет использовать их в качестве фармацевтического и пищевого сырья.

L. caerulea subsp. *pallasii* распространен в таежной зоне Европы, Урала, Западной и Восточной Сибири, по долинам рек заходит в горные районы. На бóльшей части ареала его плоды горького и хинно-горького вкуса, в связи с чем имеют ограниченное применение. Данные по изменчивости биохимических характеристик листьев этого подвида практически отсутствуют.

Целью данной работы было сравнительное изучение индивидуально-группового состава биологически активных фенольных соединений в листьях *L. caerulea* subsp. *pallasii* в природных популяциях южно-таежной подзоны Западно-Сибирской равнины и Горного Алтая, а также при интродукции в условиях г. Новосибирска.

Исследования проводили в 2012 и 2013 гг., различающихся по метеорологическим характеристикам вегетационного периода. Пробы отбирали в окрестностях с. Плотниково (Томская обл., Бакчарский р-н) в пределах одной ценопопуляции в пихтово-березово-кедрово-еловом злаково-хвощевом лесу. На участке почвы были неоднородны по реакции почвенной среды. В преобладающих оподзоленных почвах она сильнокислая (солевой pH = 3,7–4,4), а в локально встречающихся насыщенных почвах на породах, содержащих карбонаты, – нейтральная (солевой pH = 5,8). В 2012 г. вегетационный период был аномально засушливым для южной тайги, в 2013 г. – характерным для этой зоны по количеству осадков и температуре воздуха. В Горном Алтае пробы отбирали в популяции *L. caerulea* subsp. *pallasii* в долине р. Урсул. (Республика Алтай, Онгудайский р-н), в прирусловом березово-лиственичном разнотравно-злаковом лесу.

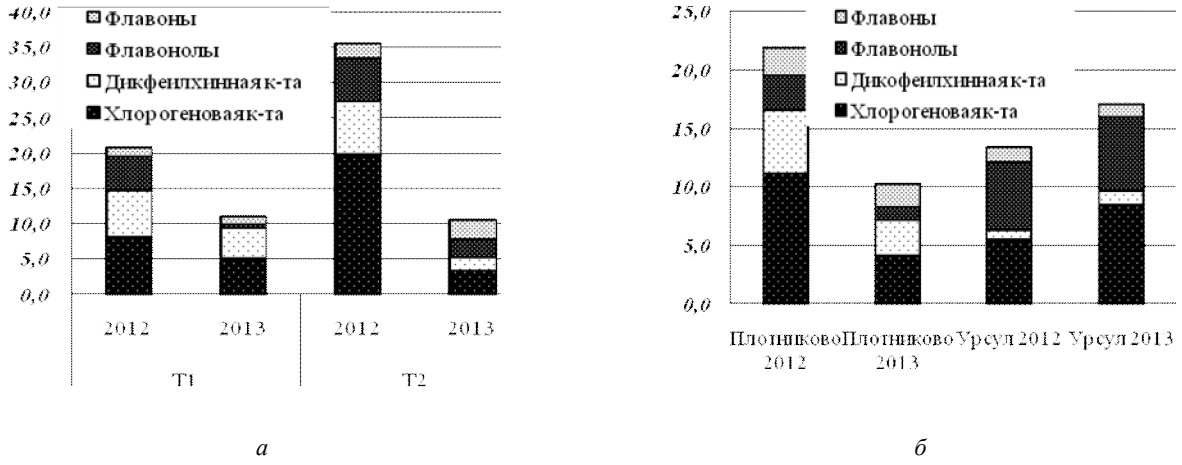
Эксперимаментальная часть. Отбор проб растительных образцов проводили с 10 растений, произрастающих в различных местах лесного массива, в период созревания плодов. Пробы высушивали в естественных условиях до воздушно-сухого состояния и измельчали. Содержание флавоноидов и ГКК в листьях определяли методом ВЭЖХ. Для получения экстрактов листьев точную навеску измельченного сырья (около 0,5 г) исчерпывающе экстрагировали 70%-ным этанолом на водяной бане при температуре кипения растворителя. Перед анализом проводили пробоподготовку образца методом твердофазной экстракции: охлажденный экстракт пропускали через концентрирующий патрон Диапак С16 (ЗАО «БиоХимМак»). Идентификацию отдельных компонентов анализируемых экстрактов и оценку их относительного содержания проводили с помощью ВЭЖХ-МС анализа [3]. В состав системы для ВЭЖХ-МС анализа входили: жидкостной хроматограф Agilent 1200 (с диодно-матричным детектором) и гибридный квадруполь-времяпролетный масс-спектрометр micrOTOF-Q (фирма Bruker); колонка Zorbax SB-Aq, UV-Vis-детектирование велось при длине волны 340/32 нм. Сравнительный анализ содержания индивидуально-группового состава фенольных соединений экстрактов листьев растений проводили по площадям хроматографических пиков. С использованием стандартных образцов рутина и хлоро-

геновой кислоты было определено содержание флавонолов и флавонов в пересчете на рутин и производных ГКК – в пересчете на хлорогеновую кислоту.

Результаты исследований. Во всех исследуемых популяциях в экстрактах листьев *L. caerulea* subsp. *pallasii* выявлено наличие производных ГКК – хлорогеновой, неохлорогеновой и дикофеилхинной кислот, а также присутствие в большом количестве гликозидов лютеолина, апигенина и кверцетина, всего до 18 индивидуальных компонентов, что соответствует данным, полученным ранее [4]. Содержание индивидуальных компонентов полифенолов в экстрактах листьев из южно-таежной подзоны значительно различалось в зависимости от места произрастания растений. Во всех растениях популяции в листьях присутствовали хлорогеновая (790–4600 мг/100 г) и дикофеилхинная кислоты (450–1300 мг/100 г), рутин (130–550 мг/100 г), гликозид лютеолина с М.м. = 448,10 (110–590 мг/100 г) и апигенин (24–190 мг/100 г). Остальные компоненты содержались в листьях в минорных количествах и отсутствовали в отдельных растениях. Увеличение концентрации всех исследуемых классов БАС и их суммарного содержания в листьях происходило в Т2 на насыщенных основаниями почвах с нейтральной реакцией среды (рис. 1а). В 2012 г., аномально засушливом для южно-таежной подзоны, наблюдалось более чем в 2 раза увеличение уровня накопления производных ГКК и флавонолов. Содержание флавонов практически не изменялось по годам исследований.

В гидролизатах листьев из горноалтайской популяции отмечалось увеличение 1,5 раза содержания ГКК в 2013 г. (чрезмерно увлажненном для Горного Алтая) (рис. 1б). По сравнению с южно-таежной подзоной в листьях *L. caerulea* subsp. *pallasii* накапливалось в 2-6 раз больше гликозидов кверцетина в основном за счет вклада рутина.

При интродукции растений из южно-таежной подзоны и Горного Алтая в условия лесостепи Приобья (г. Новосибирск) содержание дикофеилхинной кислоты (производная хлорогеновой кислоты) в экстрактах листьев увеличивалось в 20 и 37 раз соответственно, по сравнению с природными популяциями (рис. 2). Уровень накопления остальных индивидуальных компонентов оставался практически неизменным.



а *б*

Рис. 1. Изменение уровня накопления классов БАС в экстрактах листьев, собранных в популяциях *L. caerulea* subsp. *pallasii:* а) южно-таежной подзоны (Плотниково) на кислых (Т1) и нейтральных насыщенных основаниями (Т2) почвах; б) южно-таежной подзоны (Плотниково) и Горного Алтая (Урсул). По оси абсцисс – точки отбора проб по годам исследования; по оси ординат – площадь хроматографических пиков, %

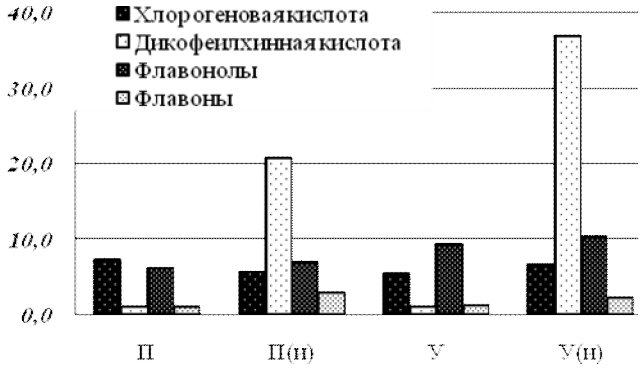


Рис. 2. Изменение содержания классов БАС в экстрактах листьев, собранных в природных и интродукционной популяциях *L. caerulea* subsp. *pallasii.* По оси абсцисс – точки отбора проб: П – южно-таежная подзона, У – Горный Алтай, П(и) и У(и) – интродукция (Новосибирск); по оси ординат – площадь хроматографических пиков, %

Среди вторичных метаболитов флавоноиды и ГКК занимают особое место и рассматриваются как один из элементов взаимодействия растений со средой. Известно, что они принимают активное участие в окислительно-

восстановительных процессах, фотосинтезе и дыхании, передаче сигналов, мужской фертильности, транспорте ауксина, защищают растения от УФ-излучений [5]. Фенольные соединения участвуют в защите растений от действия множества неблагоприятных экологических факторов, таких как повышенная интенсивность света, низкие и высокие температуры, тяжелые металлы, водный дефицит и т.д. [6, 7].

Полученные нами результаты говорят о том, что производные ГКК (хлорогеновая и дикофеилхинная кислоты) в наибольшей степени могут служить мерой устойчивости к неблагоприятным условиям произрастания.

Список литературы

1. Jurikova T., Rop O., Mlcek J., Sochor J., Balla S., Szekeres L., Hegedusova A., Hubalek J., Adam V., Kizek R. Phenolic Profile of Edible Honeysuckle Berries (Genus *Lonicera*) and Their Biological Effects // Molecules. 2012. Vol. 17 (1). Pp. 61–79.
2. Боярских И.Г., Васильев В.Г., Кукушкина Т.А. Содержание флавоноидов и гидроксикоричных кислот в *Lonicera caerulea* (*Caprifoliaceae*) в популяциях Горного Алтая // Раст. ресурсы. 2014. Вып. 1. С. 105–121.
3. Шинкаренко Ю.В., Васильев В.Г. Фенолкарбоновые кислоты *Myosotis krylovii* and *M. palusstris* // Химия природных соединений. 2008. №5. С. 512–513.
4. Боярских И.Г., Сысо А.И., Васильев В.Г., Сиромля Т.И. Содержание полифенольных соединений, микро- и макроэлементов в стеблях и листьях *Lonicera caerulea* subsp. *pallasii* (*Caprifoliaceae*) // Раст. ресурсы. 2016. Т. 52, вып. 1. С. 135–150.
5. Falcone Ferreyra M.L., Rius S.P., Casati P. Flavonoids: biosynthesis, biological functions, and biotechnological applications // Front Plant Sci. 2012. Vol. 3. P. 222.
6. Michalak A. Phenolic compounds and their antioxidant activity in plants growing under heavy metal stress review // Pol. J. Environ. Stud. 2006. Vol. 15. Pp. 523–530.
7. Edreva A., Velikova V., Tsonev T., Dagnon S., Gürel A., Aktaş L., Gesheva E. Stress-protective role of secondary metabolites: diversity of functions and mechanisms // Gen. Appl. Plant Physiol. 2008. Vol. 34. Pp. 67–78.

ДИЭФИРЫ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ *EQUISETUM ARVENSE L.*

В.М. Боначева, Э.Х. Ботиров

Сургутский государственный университет, ул. Ленина, 1, Сургут, 628412 (Россия), e-mail: bwmbeml@mail.ru

Фталевая кислота и ее эфиры широко распространены в лекарственных и пряно-ароматических растениях [1–8]. Так, из корней *Codonopsis pilosula*, используемого в китайской и вьетнамской медицине в качестве тонизирующего средства, выделен бис-(2-этил- гексил) фталат [2]. В эфирном масле листьев базилика *Ocimum basilicum* наряду с фталевой кислотой обнаружены диэтил-, бутил, гексил- и дибутилфталаты [3]. Максимальное содержание фталевой кислоты (49,44%) в эфирном масле *O. basilicum* отмечается при экстракции этилацетатом [3].

Установлено, что обитающие в ризосфере эндофитные микроорганизмы защищают растения, синтезируя фталаты, обладающие репеллентной, ларвицидной и инсектицидной активностью [1].

Объектом нашего исследования является *Equisetum arvense L.*(хвощ полевой). Экспериментально и клиническими наблюдениями установлено, что хвощ полевой имеет широкий спектр биологической активности: диуретической, противомикробной, противовоспалительной, гепатопротекторной и др. [9, 10].

Нами методом хромато-масс-спектрометрии установлено наличие диэфиров фталевой кислоты в составе петролейно-эфирной и хлороформной фракций этанольного экстракта надземной части хвоща полевого. Из петролейно-эфирной фракции хроматографированием на колонке с силикагелем в градиентной системе петролейный эфир – этилацетат выделили фталат 1. Хлороформную фракцию также хроматографировали на колонке с силикагелем в градиентной системе гексан – этилацетат. Рехроматографированием отдельных фракций на колонке с оксидом алюминия выделили фталат 2.

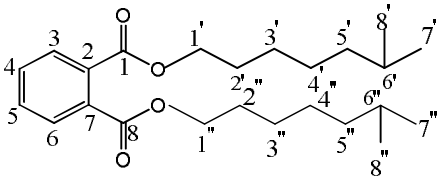
Фталат (1) представляет собой сиропообразную желтоватую массу состава $C_{24}H_{38}O_4$. УФ-спектр (EtOH, λ_{max}, нм): 231, 281; ИК-спектр (см$^{-1}$): 1725 (C=O сложного эфира), 1595 (ароматические C=C-связи). В его спектре ^{1}H-ЯМР (DMSO-d_6, δ, м.д.) проявляются сигналы ароматических протонов 1,2-дизамещенного бензольного кольца и двух изооктильных групп при 0.84-0.88 (12H, т, 7,2 Гц, 4CH_3-), 1,22-1,37 (16H, м, 8CH_2-), 1,61-1,66 (2H, м, 2 -CH), 4,10-4,17 (4H, т, 6,8 Гц, 2CH_2O-), 7,66 (2H, дд, 3,6 и 5,6 Гц, H-4, 5), 7.73 (2H, дд, 3.6 и 5.6 Гц, H-3, 6).

В спектре ^{13}C-ЯМР соединения 1 (DMSO-d_6, δ м.д.) присутствуют сигналы атомов углерода 1,2-дизамещенного бензольного ядра, двух карбонильных и двух изооктильных групп: 167.02 (C-1,8),131.74 (C-2,7), 131,63 (C-4,5), 128,69 (C-3,6), 67,42 (C-1′, 1″), 38,10 (C-2′, 2″), 29,82 (C-3′, 3″), 28,39 (C-4′, 4″), 23,27 (C-5′, 5″), 22,43 (C-6′, 6″), 13,93 (C-7′, 7″), 10,83 (C-8′, 8″).

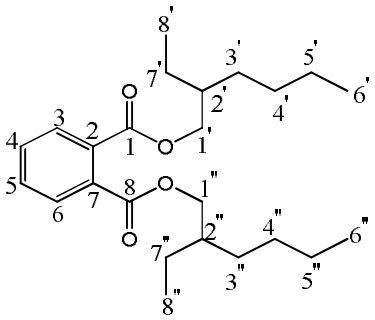
При щелочном гидролизе вещества 1 получили фталевую кислоту. Следовательно, исследуемое соединение является диизооктиловым эфиром фталевой кислоты.

Ранее диизооктилфталат был обнаружен в *Adenophora lilifolia* [1], *Didemnum psamma- thoides* [5], *Cardiospermum canescens* [6], *Coriandrum sativum* [7] и других растениях.

Фталат (2) – желтое маслообразное вещество состава $C_{24}H_{38}O_4$. В его УФ-спектре (EtOH) присутствуют две полосы поглощения при 229, 280 нм. Масс-спектр соединения **2** содержит интенсивные пики ионов с *m/z*: 390, 279, 167, 149 и другие. Сравнение масс-спектра вещества **2** бис(2-этилгексил) фталата с данными баз масс-спектров «NIST-2005» показывает, что, вероятно, выделенное соединение является бис(2-этилгексил)фталатом. Данные ^{1}H- и ^{13}C-ЯМР-спектров, приведенные ниже, вполне согласуются с этим предположением. ^{1}H-ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д., J/Гц): 7,68 (2H, дд, J = 5,6, 3,5, H-3, 6), 7,51 (2H, дд, J = 5,6, 3,5, H-4, 5), 4,21 (2H, дд, J = 10,5, 5,6, H-1′, 1″), 4,18 (2H, дд, J = 11,2, 6,3, H-1′, 1″), 1,66 (2H, м, H-2′, 2″), 1,39 (4H, м, H-7′, 7″), 1,33 (4H, м, H-3′, 3″), 1,29 (8H, м, H-4′, 5′, 4″, 5″), 0,90 (6H, т, J = 7,7, H-8′, 8″), 0,87 (6H, т, J = 7,7, H-6′, 6″).



(1)



(2)

^{13}C-ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 168,0 (C-1,8), 132,7 (C-2,7), 131,1 (C-4,5), 129,0 (C-3,6), 68,4 (C-1′,1″), 38,9 (C-2′,2″), 30,6 (C-3′,3″), 29,1 (C-4′,4″), 23,9 (C-7′,7″), 23,3 (C-5′,5″), 14,3 (C-6′,6″), 11,2 (C-8′,8″).

Таким образом, рассматриваемое соединение является бис(2-этилгексил)фталатом. Это подтверждено получением фталевой кислоты в результате щелочного гидролиза соединения 2.

Бис(2-этилгексил)фталат ранее был выделен из корней *Codonopsis pilosula* [2], из семян *Coriandrum sativum* [7], из хвои *Cedrus deodara* [8] и других растений. Его содержание в гексановом экстракте листьев и стеблей *Lavandula officinalis* достигает 12,8 и 16,7% [4].

Диизооктифталат и бис(2-этилгексил)фталат из растений рода *Equisetum L.* выделены впервые.

Список литературы

1. Баширова Р.М., Кудашкина Н.В., Грицаенко Д.И., Галкин Е.Г. Производные бензол-дикарбоновой кислоты в корнях *Adenophora lilifolia* // Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: материалы докл. VIII межд. симп. М., 2012. С. 27–31.
2. Trinh T. T., Tran V. S., L. Chemical constituents of the roots of *Codonopsis Pilosula* // Vietnam J. Chem. 2003. Vol. 41. N4. Pp. 119–123.
3. Dev N., Das A.K., Rahman M.A. Chemical Compositions of Different Extracts of *Ocimum basilicum* Leaves // J. Sci. Res. 2011. Vol. 3. N1. Pp. 197–206.
4. Shafaghat Ali, Salimi F., Amani-Hooshyar V. Phytochemical and antimicrobial activities of *Lavandula officinalis* leaves and stems against some pathogenic microorganisms // J. of Med. Plants Research. 2012. Vol. 6. N3. Pp. 455–460.
5. Veerabahu C., Meenaksh V.K., Roselin K.F. Infra red and gas chromatogram-mass spectral studies on ethanolic extract of *Didemnum psammathoides* // J. Curr. Chem. Pharm. 2013. Vol. 3. N3. Pp. 196–202.
6. Shivamanjunath M.P., Sreenath K.P. Phytochemical studies on *Cardiospermum canescens* Wall // Am. Int. J. Res. Formal, Appl. Nat. Sci. 2013. Vol. 3. N1. Pp. 61–65.
7. Paarakh M. Analysis of oil composition of the benzene extract of *Coriandrum sativum* Linn fruit by soxhlation and maceration technique // Int. J. Phytother. 2014. Vol. 4. N4. Pp. 154–161.
8. Zhang J.M., Shi X.F., Ma Q.H., He F.J., Fan B., Wang D.D., Liu D.Y. Chemical constituents from pine needles of *Cedrus deodara* // Chem. Nat. Compd. 2011. Vol. 47. Pp. 272–274.
9. Растительные ресурсы России и сопредельных государств. Часть 1. Семейства Lycopo-diaceae - Ephedraceae. СПб.: Мир и семья-95, 1996. С. 12–15.
10. Коломиец Н.Э. Растения рода хвощ // Фармация. 2006. №3. С. 46–48.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИННОВАЦИОННЫХ АНТИГЕЛЬМИНТНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ

С.С. Халиков[1], А.В. Душкин[2], И.А. Архипов[3], А.И. Варламова[3], М.Б. Мусаев[3]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 (Россия), e-mail: salavatkhalikov@mail.ru

[2]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Академгородок, Новосибирск (Россия)

[3]Всероссийский НИИ фундаментальной и прикладной паразитологии животных и растений им. К.И. Скрябина РАН, ул. Б. Черемушкинская, 28, Москва (Россия), e-mail: arkhipovhelm@mail.ru

Введение. Гельминтозы относятся к особо опасным паразитарным болезням человека, животных и растений, вызываемых паразитическими червями-гельминтами. По данным ВОЗ, каждый год приблизительно каждый человек на планете заражается одним из трех основных видов гельминтов, что приводит к энтеробиозу (1,2 млрд чел.), анкилостомозу (900 млн.) и трихоцефалезу (до 700 млн.). По числу больных заражение кишечными гельминтами занимает третье место в мире, а общее число заболеваний и смертей от кишечных гельминтозов выше, чем от бактериальных, вирусных инфекций и других паразитарных болезней, вместе взятых. Пораженность населения России кишечными гельминтозами составляет в среднем около 2%, в южных районах страны она достигает 7–10%.

На протяжении последних десятилетий для лечения гельминтозов активно используются синтетические лекарственные средства из класса бензимидазолов (медамин, мебендазол, альбендазол, фенбендазол и др.) [1]. Они обладают рядом существенных недостатков, среди которых высокая токсичность и резистентность ювенильных форм паразитов. Более того, в ряде случаев лечение паразитарных инвазий приводит к тяжелым последствиям – истощению иммунной системы и возникновению вторичного иммунодефицита, нарушениям механизмов гомеостаза, возникновениям аритмий, нарушениям психики, образованиям опухолей, в том числе злокачественных.

Цель данной работы – разработка новых антигельминтных бензимидазольных лекарственных средств повышенной эффективности и безопасности с использованием методов механохимии.

Экспериментальная часть. Для выполнения поставленной задачи были выбраны следующие субстанции (альбендазол, фенбендазол, триклабендазол) бензимидазольных препаратов и полисахариды – арабиногалактан (АГ), гидроксиэтилкрахмал (ГЭК), глицирризиновая кислота (ГК) и ее производные. Процесс получения межмолекулярных комплексов проводили при совместной обработке компонентов в измельчителях-активаторах ударно-истирающего типа с регулируемой энергонапряженностью [2–4]. Полученные при этом межмолекулярные комплексы были исследованы, в первую очередь, на растворимость в воде, а также методами РФА, термического анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Изменение антигельминтной активности было изучено *in vitro* и *in vivo* на лабораторных животных и овцах.

Обсуждение результатов. На основе данных физико-химических исследований синтезированных межмолекулярных комплексов (далее «комплексы») были выделены комлексы, перспективные с точки зрения увеличения водорастворимости как параметра, ответственного за увеличение биодоступности, а также антигельминтной активности. Отобранные по этим критериям комплексы были подвергнуты фармакологическому скринингу на лабораторных моделях [5–7].

Изучение *нематодоцидной активности* комплексов альбендазола на лабораторной модели трихинеллеза на белых мышах показало, что комплекс АБЗ/АГ обладал 100%-ной активностью, а комплекс АБЗ/ГЭК (1/10) оказал нематодоцидный эффект, равный 97,47%. Эффективность базового препарата оказалась значительно ниже, а у животных контрольной группы обнаруживали в среднем по 248,4±6,3 трихинелл.

Испытание *на цестодоцидную активность* альбендазола и его комплексов с полисахаридами в сравнении с альбендазолом в равных дозах по 10 мг/кг проводили на белых мышах, экспериментально инвазированных *H. Nana.*При этом 100%-ную эффективность проявил комплекс АБЗ/АГ (1/10). Препарат активен как против имагинальных, так и неполовозрелых цестод. При вскрытии кишечника мышей, получавших этот препарат, цестод не обнаруживали. Комплекс АБЗ/ГЭК (1/10) оказался недостаточно эффективным против изученных гельминтов. Активность его против цестод была равной 23,6%. Базовый препарат – альбендазол в испытанной дозе не проявил активности против *H. nana*. Испытание на *трематодоцидную активность* комплексов альбендазола с полимерами проводили в дозах по 10 мг/кг (по препарату). Результаты испытаний показали 95,2%-ную эффективность комплексов АБЗ/АГ (1/10), тогда как эффективность базового альбендазола составила 45,5% (в дозе 10 мг/кг), т.е. в два раза ниже эффективности комплекса.

Таким образом, данные лабораторных тестов показали, что комплекс АБЗ/АГ (1/10) показал 100%-ную эффективность как против нематод *T.spiralis* и цестод *H. nana*, так и фасциол *F. Hepatica,* что подтверждает широкий спектр его антигельминтного действия.

Выявленная высокая эффективность на лабораторных моделях комплексов альбендазола с полимерами была также подтверждена испытаниями в производственных условиях. Испытание комплексов альбендазола проводили в экспериментальном хозяйстве «Курилово» Подольского района Московской области [8–10] на 45 помесных овцах разного возраста, спонтанно инвазированных нематодирусами и другими видами желудочно-кишечных стронгилят. При этом комплекс АБЗ/АГ (1/10) в дозе 0,9 мг/кг по действующему веществу (АБЗ) проявил эффективность в 9,5 и 8,7 раза выше базового препарата при нематодирозе и в 10 раз выше при других желудочно-кишечных стронгилятозах овец. Тогда как базовый препарат альбендазол в дозе 10 мг/кг проявил 100%-ный эффект против нематодирусов и других желудочно-кишечных стронгилят овец, а в дозе 1,0 мг/кг оказался практически неэффективным.

Аналогичные испытания комплекса ФБЗ/АГ (1/10) в этом же экспериментальном хозяйстве, а также в ООО «Агроресурс» Пестравского района Самарской области показали, что комплекс обладает 95,67% эффективностью при нематодирозе и 100% эффективности против стронгилят других видов. Базовый препарат – фенбендазол в дозе 10 мг/кг проявил 96,39% эффект против нематодирусов и 100% – против других желудочно-кишечных стронгилят овец, а в дозе 1,0 мг/кг оказался практически неэффективным. Кроме того, комплекс ФБЗ/АГ (1/10) в дозе 3,0 мг/кг показал 100%-ную эффективность при диктиокаулезе, стронгилоидозе и стронгилятозах пищеварительного тракта ягнят и 98,3%-ную активность – при трихоцефалезе овец.

Учитывая, что для дегельминтизации животных при фасциолезе эффективным средством является триклабендазол (ТКБ), который эффективен и против молодых, и взрослых фасциол, нами изучены комплексы триклабендазола на модели *Fasciola hepatica* в Южном федеральном округе на 67 овцах тушинской породы спонтанно инвазированных фасциолами. При этом было установлено, что комплекс ТКБ/АГ (1 : 9) имел показатель экстенсэффективности (ЭЭ) = 90,0%, а интенсивность яиц фасциол в г/фекалий снизилось (ИЭ) на 97,5%. Тогда как базовый препарат триклабендазол в той же дозе 1,0 мг/кг (в 10 раз уменьшенной терапевтической дозы) эффективности не проявил – 27,9%.

Подводя итоги испытаниям комплексов на основе триклабендазола, установили, что все образцы по параметрам острой токсичности при энтеральном пути введения белым мышам согласно ГОСТ 12.1.007-76 относятся к IV классу безопасных веществ. Испытание эффективности комплексов триклабендазола показало их достаточно высокую экстенсэффективность (70,0-100%) на спонтанно инвазированных фасциолами овцах при дозе 1,0 мг/кг по ДВ, что в 10 раз ниже терапевтической нормы самой субстанции триклабендазола.

Выводы. Путем расширения спектра исходных бензимидазолов подтверждена универсальность разработанной нами [2–4] твердофазной механохимической технологии модификации свойств лекарственных веществ при их совместной обработке в измельчителях-активаторах с регулируемой энергонапряженностью. Образование межмолекулярных комплексов доказано с помощью современных физико-химических методов. Высокая антигельминтная эффективность полученных комплексов подтверждена на лабораторных моделях и в производственных условиях. При этом эффективность препаратов коррелирует с полученными нами физико-химическими данными о комплексообразующей способности различных полимеров и о стабильности данных комплексов в водных растворах. Экспериментальные данные подтвердили широкий спектр антигельминтной активности комплексов альбендазол/АГ, фенбендазол/АГ и триклабендазол/АГ при нематодозах и фасциолезе овец. Учитывая то, что эти комплексы испытаны в дозе 10 мг/кг (а по ДВ 1,0 мг/кг), то можно полагать, что их эффективность почти в 10 раз выше базовых препаратов (АБЗ, ФБЗ и ТКБ соответственно). Животные хорошо переносили препараты, побочного их действия на организм не отмечали [5–10].

Полученные результаты подтверждают возможность создания инновационных антигельминтных препаратов широкого спектра действия в виде межмолекулярных комплексов путем механохимической модификации субстанций плохорастворимых антигельминтиков и полимеров, в частности, полисахаридов.

Список литературы

1. Архипов И.А. Антигельминтики: фармакология и применение. М.: РАСХН, 2009. 406 с.
2. Халиков С.С., Халиков М.С., Метелева Е.С., Гуськов С.А., Евсеенко В.И., Душкин А.В., Буранбаев В.С., Фазлаев Р.Г., Галимова В.З., Галиуллина А.М. Механохимическая модификация свойств антигельминтных препаратов // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. №6. С. 699–703.
3. 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.
4. 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. N5. Pp. 477–490.
5. 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.
6. 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.
7. Варламова А.И., Архипов И.А., Одоевская И.М., Данилевская Н.В., Халиков С.С., Чистяченко Ю.С, Душкин А.В. Эффективность лекарственной формы фенбендазола, полученной на основе нанотехнологии и адресной доставки Drug Delivery System при гельминтозах // Медицинская паразитология и паразитарные болезни. 2014. №4. С. 43–44.
8. 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.
9. Варламова А.И., Данилевская Н.В., Архипов И.А., Халиков С.С., Чистяченко Ю.С., Душкин А.В. Эффективность комплекса фенбендазола, полученного путем механохимической технологии и адресной доставки // Ветеринария, зоотехния и биотехнология. 2015. №7. С. 13–16.
10. Варламова А.И., Лимова Ю.В., Садов К.М., Садова А.К., Белова Е.Е., Радионов А.В., Халиков С.С., Чистяченко Ю.С., Душкин А.В., Скира В.Н., Архипов И.А. Эффективность супрамолекулярного комплекса фенбендазола при нематодозах овец // Российский паразитологический журнал. 2016. Т. 35, вып. 1. С. 76–81.

ФЛАВОНОИДЫ *RUSSOWIA SOGDIANA* (BGE). FEDSCH

М.М. Тожибоев[1], Г.А. Усманова[1], Э.Х. Ботиров[2]

[1]Андижанский государственный медицинский институт, ул. Ю. Отабекова, 1, Андижан, 710015 (Узбекистан), e-mail: dr.tojiboev@mail.ru

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

В настоящее время ученые всего мира проявляют колоссальный интерес к флавоноидам лекарственных растений, что обусловлено их высокой биологической активностью, широтой терапевтического эффекта и малой токсичностью [1–4]. Флавоноиды привлекают внимание исследователей как физиологически активные вещества с разносторонним спектром действия. Они являются важными и даже наиболее активными действующими началами растений и растительных препаратов, используемых в народной и научной медицине в качестве желчегонных, противовоспалительных, спазмолитических, противоаллергических и сосудорасширяющих средств [1, 4]. В результате проведенных в последнее время исследований получены препараты гипоазотемического, гипогликемического и антивирусного действия [4]. Однако препаратов, содержащих флавоноиды, пока имеется немного. Чаще эти соединения находятся в растениях в комплексе с другими БАВ и используются суммарно. Следовательно, поиск новых источников флавоноидов с целью их практического использования относится к актуальным задачам.

Из литературных данных известно, что многие представители растений семейства *Asteraceae* богаты биологически активными флавоноидами [4, 6]. *Russowia sogdiana* (Bge). Fedsch (руссовия согдийская) относится к данному семейству и представляет собой однолетнее травянистое растение, встречающийся на выходах пестроцветных пород в нижнем поясе гор Средней Азии, долины рек Зеравшан, Сырдарья, Кызылкум, Каракум, Памиро-Алай (хребты Зеравшанский, Гиссарский, Кугитанг, Копет-Даг) [6].

Растительное сырье (надземная часть *Russowia sogdiana*) для исследования заготовили в середине мая 2016 г. в период цветения в окрестностях г. Ферганы Республики Узбекистан. Высушенную и измельченную надземную часть экстрагировали при комнатной температуре 96%-ным этанолом. Объединенный экстракт сгущали в вакууме, разбавляли водой в соотношении 1 : 1. Водно-спиртовый экстракт последовательно подвергали жидкость-жидкостной экстракции петролейным эфиром, хлороформом, этилацетатом и *н*-бутанолом.

Этилацетатную фракцию хроматографировали на колонке (180×3,5 см) с силикагелем в градиентной системе растворителей хлороформ-пропанол-2. Собирали фракции по 400 мл. При элюировании колонки смесью хлороформ-пропанол-2 в соотношении (92 : 8) из отдельных фракций после рехроматографирования на колонке с сефадексом LH-20 и перекристаллизации из этанола выделили вещества 1, 2 и 3. При дальнейшем элюировании колонки смесью хлороформ-пропанол-2 в соотношении (86 : 14) выделили вещества 4 и 5. Продолжая промывание колонки смесью хлороформ-пропанол-2 в соотношении (82 : 18), выделили вещества 6 и 7. Полученные вещества очищены дробной перекристаллизацией из различных растворителей и рехроматографированием на полиамиде.

На основании изучения спектральных данных соединения 1, 6 и 7 отнесены к производным флавона, а вещества 2-5 – к производным флавонола [6, 7]. Флавоноиды идентифицировали на основании результатов ки-

слотного гидролиза, изучением спектральных данных и сравнением физико-химических констант с литературным сведениями.

Апигенин (1). Кристаллы светло-желтого цвета состава $C_{15}H_{10}O_5$, 346–348 °С (с разл.). $C_{15}H_{10}O_5$, т.пл. 346–347 °С (с разл.), λ_{max} 270, 340 нм. Данные ^{1}Н- и ^{13}С-ЯМР спектров соответствуют опубликованным параметрам [6, 7].

Кверцетин (2). Кристаллы желтого цвета состава $C_{15}H_{10}O_7$ (M^+ 302) с т.пл. 313-314 °С, λ_{max} 257, 268, 372 нм. Данные ^{1}Н- и ^{13}С-ЯМР спектров соответствуют опубликован- ным сведениям [6, 7].

Изорамнетин (3). Кристаллы желтого цвета состава $C_{16}H_{12}O_7$, M^+ 316 (100%), т. пл. 294-297 °С (водный спирт), λ_{max} EtOH 257, 270 пл, 371 нм. ^{1}Н-ЯМР спектр (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 3,85 (с, 3Н, -OCH_3), 6,35 (д, 2,0 Гц, Н-6), 6,68 (д, 2,0 Гц, Н-8), 6,83 (д, 9,0 Гц, Н-5') 7,69 (дд, 2,0 и 9,0 Гц, Н-6'), 7,58 (д, 2,0 Гц, Н-2'), 12,56 (с, 5-ОН) [6, 7].

Кверцетин-7-О-β-D-глюкопиранозид (4) – кристаллы желтого цвета состава $C_{21}H_{20}O_{12}$ с т. пл. 245-247 °С, λ_{max} 257, 266, 374 нм; +NaOAc 273, 390. ПМР-спектр (Ру-d_5 δ, м.д.): 3,87-4,60 (протоны глюкозы), 5,73 (д, 6,5 Гц, Н-1''), 6,69 (д, 2,5 Гц, Н-6), 6,91 (д, 2,5 Гц Н-8), 7,25 (д, 8,5 Гц, Н-5'), 7,96 (дд, 2,5 и 8,5 Гц, Н-6') и 8,50 (д, 2,5 Гц, Н-2).

Гидролиз вещества 4,5%-ным раствором хлороводородной кислоты привел к получению кверцетина и D-глюкозы [7, 8].

Изорамнетин-7-О-β-D-глюкопиранозид (5) – кристаллы светло-желтого цвета состава $C_{22}H_{22}O_{12}$, с т. пл. 250-252 °С, λ_{max} 255, 271, 327, 376 нм; +NaOAc 273, 390. ПМР-спектр (Ру-d_5, δ, м.д.) содержит сигналы при 3,77 (с, -OCH_3), 3,90-4,57 (протоны глюкозы), 5,70 (д, 6,5 Гц, Н-1''), 6,72 (д, 2,5 Гц, Н-6), 7,02 (д, 2,5 Гц, Н-8), 7,24 (д, 8,0 Гц, Н-5'), 8,08 (дд, 2,5 и 8,0 Гц, Н-6'), 8,14 (с, Н-2'), 13,08 (уш. с, 5-ОН).

В результате кислотного гидролиза вещества 5,5%-ным раствором хлороводородной кислоты получили кверцетин и D-глюкозу [7, 8].

Сапонаретин (апигенин-6-С-β-D-глюкопиранозид) (6) – кристаллы светло-желтого цвета состава $C_{21}H_{20}O_{10}$ с т.пл. 222-224 °С, λ_{max} 272, 294, 339 нм. Спектр ^{13}С-ЯМР (DMCO-d_6, δ, м.д.): 61,4 (С-6''), 70,2 (С-2''), 70,5 (С-4''), 73,2 (С-1''), 78,9 (С-3''), 81,3 (С-5''), 93,8 (С-8), 102,9 (С-3), 103,5 (С-10), 108,9 (С-6), 116,1 (С-3',5'), 121,3 (С-1'), 128,3 (С-2',6'), 156,4 (С-5), 160,6 (С-4'), 161,2 (С-9), 163,3 (С-2), 163,7 (С-7), 182,0 (С-4).

При окислении гликозида 6 раствором $FeCl_3$ получили апигенин и D-глюкозу [7, 9].

Витексин (апигенин-8-С-β-D-глюкопиранозид) (7) – кристаллы желтого цвета состава $C_{21}H_{20}O_{10}$ с т.пл. 247-249 °С, λ_{max} 285, 337 нм. ПМР-спектр (Ру-d_5, δ, м.д.): 4,05-4,55 (протоны углеводной части), 4,75 (т, 8,0 Гц, Н-2''), 5,79 (д, 8,0 Гц, Н-1''), 6,76 (с, Н-3), 7,07 (д, 9,0 Гц, Н-3',5'), 7,35 (с, Н-6), 7,74 (д, 9,0 Гц, Н-2',6') [7, 9].

Список литературы

1. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пущино: Synchrobook, 2013. 310 с.
2. Middleton E., Kandaswami C., Theoharis C.T. The Effects of Plant Flavonoids on Mammalian Cells: Implications for Inflammation, Heart Disease, and Cancer // Pharmacol. Rev. 2000. Vol. 52. Pp. 673–751.
3. Flavonoids in Health and Disease. / Ed. by Catherine A. Rice-Evans, Lester Packer. New York: Marcel Dekker Inc. 2003. 458 p.
4. Литвиненко В.И. Флавоноиды и лекарственные препараты на их основе // Фармация Казахстана. 2004. Спец. выпуск. С. 16–19.
5. Флора Узбекистана. Ташкент. 1961. Т. 6. С. 386.
6. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007. 232 с.
7. Mabry T.T., Markham K.R., Thomas M.B. The systematic identification of flavonoids. New York-Heidelberg-Berlin, 1970. 354 p.
8. Чумбалов Т.К., Фадеева О.В., Никитченко Т.К. // Химия природных соединений. 1974. С. 89.
9. Kumarasamy Y., Byres M., Cox P.J., Delazar A., Jaspars M., Nahar L., Shoeb M., Sarker S.D. Isolation, structure elucidation, and biological activity of flavone 6-C-glycosides from Alliaria petiolata // Chem. Natur. Compounds. 2004. Vol. 40. N2. Pp. 122–128.

ФЛАВОНОИДЫ РАСТЕНИЙ РОДА *SCUTELLARIA*: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Э.Х. Ботиров[1], А.М. Каримов[2,3]

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

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

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

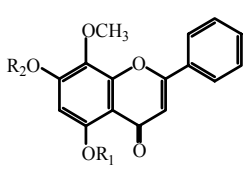
Растения рода *Scutellaria L.* (семейство Lamiaceae) на земном шаре представлены 360 видами и широко распространены в умеренных, субтропических и тропических регионах. Многие из них обладают широким спектром биологической активности и используются как в официальной, так и в народной медицине. В научной медицине России настойку корней *S. baicalensis* применяют в качестве гипотензивного и седативного средства. Корни *S. baicalensis* и трава *S. barbata* включены в фармакопеи Китая и Японии. В Фармакопее США высушенная надземная часть *S. lateriflora* рекомендуется в качестве успокоительного и спазмолитического средства для лечения эпилепсии, нервного возбуждения, невралгии. Надземная часть *S. scordifolia* в тибетской медицине применяется при пневмонии, миокардитах, тахикардии, полиартрите, как жаропонижающее, а в народной медицине Бурятии – при почечных и печеночных коликах, малярии, анорексии. В народной медицине Сибири *S. galericulata* используется при гипертоническеой болезни, асците, малярии, при кровотечениях и острых респираторных инфекциях [1, 2]. На территории Узбекистана произрастают 32 вида *Scutellaria* L. (по-узбекски *кукамарон*), некоторые из них используются в народной медицине для лечения эпилепсии, аллергии, невроза, гипертонии и других заболеваний.

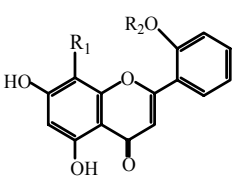
Химический состав растений рода *Scutellaria* разнообразен, и к настоящему времени из видов данного рода выделены флавоноиды, фенилпропаноиды, фенолокислоты, иридоиды, дитерпеноиды клероданового ряда, стероиды, тритерпены, лигнаны, алкалоиды, фитостерины, полисахариды, дубильные вещества, эфирные масла и другие классы природных веществ [1–3]. Флавоноиды *Scutellaria* представлены флавонами, флаванонами, флавонолами, халконами, изофлавонами, бифлавонами и флаволигнанами. К настоящему времени исследованы флавоноиды более 60 видов *Scutellaria*, из которых выделены и идентифицированы около 330 веществ, в том числе: флавоны – 199, флаваноны – 72, флавонолы – 17, флаванонолы – 11, халконы – 11, изофлавоны – 5, флаволигнаны – 7, бифлавоноиды – 5 [4, 5]. Современные фармакологические исследования подтвердили, что экстракты и индивидуальные флавоноиды растений рода *Scutellaria* – байкалин, байкалеин, вогонин обладают противоопухолевым, гепатопротекторным, антиоксидантным, противовоспалительным, противосудорожным, антибактериальным и противовирусным действиями [1–4].

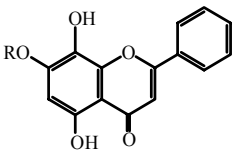
Проведен наукометрический анализ данных по степени изученности и хеморазнообразию флавоноидов видов рода *Scutellaria* L. мировой флоры, а также представлена информация о составе флавоноидов 63 видов *Scutellaria*, о распространении в растениях, структуре и источниках получения 327 флавоноидов [4, 5].

Нами изучен состав флавоноидов надземной части и корней 7 видов растений рода *Scutellaria* (*S. adenostegia Briq.,S. comosa* Juz., *S.haematochlora* Juz., *S.immaculata* NEVSKI EX JUZ., *S. intermedia* POPOV, *S. nepetoides* POPOV EX JUZ., *S. ocellata* Juz.), произрастающих в Узбекистане, из которых выделено 40 индивидуальных флавоноидов. В таблице приведен перечень изученных растений и названия выделенных из них веществ.

С использованием химических и спектральных методов исследований установлено строение 5 новых, не описанных ранее в литературе соединений: 7-гидрокси-5,8-диметоксифлавон 7-*O*-β-*D*-глюкопиранозида (иммакулозида, **1**), 5,7-дигидрокси-8-метоксифлавон 7-*O*-β-*D*-глюкопиранозида (**2**), 5,7,2'-тригидроксифлавон 2'-O-β-D-глюкуронопиранозида (**3**), 5,7,2'-тригидрокси-8-метоксифлавон 2'-*O*-β-D-глюкуронопиранозида (**4**) и 5,7,8-тригидроксифлавон 7-*O*-β-*D*-галактуронопиранозида (непетозида А, **5**).







1. R_1=CH_3, R_2=*Glcp*
2. R_1=H, R_2=β-D-*Glcp*
3. R_1=H, R_2=β-D-*GlcAp*
4. R_1=OCH_3, R_2=β-D-*GlcAp*
5. R=β-D-*GalAp*

Флавоноиды, выделенные из растений рода *Scutellaria* L.

Растение	Выделенные флавоноиды
Scutellaria adenostegia Briq.	*Надземная часть:* ороксилина А, апигенин, норвогонин, гиспидулин, скутеллареин, скутелларин и кверцетин, норвогонин 7-O-β-D-глюкопиранозид, изоскутеллареин 7-O-β-D-глюкопиранозид. *Корни:* (±)-5,2'-дигидрокси-6,7,6'-триметоксифлаванон, (-)-5,2'-дигидрокси-6,7,8,6'-тетраметоксифлаванон, хризин, вогонин, апигенин, хризин-7-O-β-D-метилглюкуронид, ороксилозид, вогонозид
Scutellaria comosa Juz.	*Надземная часть:* гиспидулин, норвогонин 7-O-β-D-глюкопиранозид, скутеллареин-7-*O*-β-*D*-глюкопиранозид
Scutellaria haematochlora Juz.	*Надземная часть:* (±)-5,2'-дигидрокси-6,7,6'-триметоксифлаванон, ривулярин, 5,2',6'-тригидрокси-6,7,8-триметоксифлавон, диосметин-7-*O*-*β*-*D*- глюкопиранозид, норвогонозид
Scutellaria immaculata Nevski.	*Надземная часть:* хризин-7-*O*-β-*D*-глюкуронид, ороксилозид, байкалеин-7-*O*-β-*D*- глюкопиранозид, скутеллареин-7-*O*-β-*D*-глюкопиранозид, космосиин, норвогонин-7-*O*-β-*D*-глюкопиранозид, иммакулозид, вогонозид *Корни:* хризин, апигенин, скутеллареин, изоскутеллареин, вогонин, (–)-5,2'-дигидрокси-6,7,8,6'-тетраметоксифлаванон, (±)-5,2'-дигидрокси-6,7,6'-триметоксифлаванон, вогонин-7-*O*-β-*D*-глюкопиранозид.
Scutellaria intermedia Popov	*Надземная часть:* хризин, ороксилин А, 7-O-метилнорвогонин, 5,7,2'-тригидроксифлавон, скутевулин (5,7,2'-тригидрокси-8-метоксифлавон), 2(S)-5,7,2'-тригидроксифлаванон, байкалеин, апигенин, хризин 7-O-β-D-глюкуронид, вогонин 7-O-β-D-глюкуронид, байкалин, 5,7,2'-тригидроксифлавон 2'-O-β-D-глюкуронопиранозид, скутевулин 2′-*O*-β-D-глюкуронопиранозид
Scutellaria nepetoides M. Pop	*Надземная часть:* апигенин, вогонин, ороксилин А, байкалин, непетозид А *Корни:* скутелларин, апигенин-7-*O*-β-*D*-глюкуронид, норвогонозид, непетозид А
Scutellaria ocellata Juz	*Надземная часть:* 7-*O*-метилнорвогонин, 7-*O*-метилвогонин, ороксилин А, апигенин, вогонин, 3,7,4'-тригидроксифлавон, байкалин, цинарозид, вогонозид

Изучены неполярные соединения надземной части и корней S. *comosa* Juz., обнаружены 77 соединений, относящихся к карбоновым кислотам и сложным эфирам, альдегидам и кетонам, спиртам и эпоксидам, фенолам, стероидам, терпеноидам, кумаринам и производным фталевой кислоты.

Главными компонентами гексанового экстракта надземной части и корней являются углеводороды, причем в надземной части обнаружили значительное количество фитостерина стигмаста-3,5-диен-7-она (18,25%). В составе хлороформного экстракта корней преоб- ладают (Z)-14-метил-8-гексадеценаль (44,85%), 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-этанон (11,49%), 7-метоксикумарин (5,65%), бутил, 8-метилнонилфталат (5,26%), тогда как основным компонентом хлороформной фракции надземной части является диизооктилфталат (96,97%).

Всего в составе изученного растения обнаружили 6 различных эфиров фталевой кислоты: бутил,8-метилнонилфталат, бутил,2-этилгексилфталат, диизооктилфталат, циклобутилизобутилфталат, бутилундецилфталат в значительных количествах.

Фталевая кислота и фталаты широко распространены в лекарственных и пряно-ароматических растениях. Установлено, что обитающие в ризосфере эндофитные микроорганизмы защищают растения, синтезируя фталаты, обладающие репеллентной, ларвицидной и инсектицидной активностью [6, 7].

Таким образом, наличие фталатов в корнях и надземной части S. *comosa* Juz. свидетельствует об активности эндофитных организмов, выполняющих функцию защиты хозяина.

Результаты фармакологических испытаний позволили выявить новые препараты адаптогенного, противовоспалительного и противогипоксического действия, имеющие преимущества перед соответствующими аналогами, используемыми в медицинской практике. Результаты научных исследований будут положены в основу технологических разработок лекарственных препаратов.

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. Оленников Д.Н., Чирикова Н.К., Танхаева Л.М. Фенольные соединения шлемника байкальского (*Scutellaria* baicalensis Georgi) // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 89–98.
3. Литвиненко В.И., Попова Т.П., Воловик В.Г., Гольдберг Е.Д., Дыгай А.М., Суслов Н.И. Фитохимия и фармакологические свойства препаратов шлемника байкальского. Харьков, 2007. 763 с.
4. Каримов А.М., Ботиров Э.Х., Маматханов А.У., Сагдуллаев Ш.Ш. Флавоноиды растений рода *Scutellaria* L.: монография. Ташкент, 2016. 180 с.
5. Каримов А.М., Ботиров Э.Х. Структурное разнообразие и степень изученности флавоноидов рода *Scutellaria L.* // Химия растительного сырья. 2016. №1. С. 5–28.
6. Баширова Р.М., Кудашкина Н.В., Грицаенко Д.И., Галкин Е.Г. Производные бензолдикарбоновой кислоты в корнях Adenophora lilifolia // Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: материалы докл. VIII междунар. симпозиума. М., 2012. С. 27–31.
7. Shafaghat Ali, Salimi F., Amani-Hooshyar V. Phytochemical and antimicrobial activities of *Lavandula officinalis* leaves and stems against some pathogenic microorganisms // J. of Med. Plants Research. 2012. Vol. 6. N3. Pp. 455–460.

ФЛАВОНОИДЫ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *SCUTELLARIA INTERMEDIA* POPOV

А.М. Каримов[1,2], Т.Н. Слободянюк[3], Э.Х. Ботиров[3]

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

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

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

Многие виды растений рода *Scutellaria* L. (шлемник) обладают широким спектром биологической активности и используются в научной и народной медицине [1–3]. Некоторые из 32 видов *Scutellaria*, произрастающих в Узбекистане, используются в народной медицине для лечения эпилепсии, аллергии, невроза, гипертонии и других заболеваний. Биологическая активность флавоноидов *Scutellaria* L. обусловила непрекращающийся интерес к этой теме и возрастающее число научных публикаций. К настоящему времени из различных видов выделено более 330 флавоноидов, и этот список постоянно пополняется новыми веществами. С целью поиска новых биологически активных соединений и их доступных источников нами проводится систематическое исследование флавоноидов растений рода *Scutellaria* L. Объектом настоящего исследования явилась надземная часть растения_*Scutellaria intermedia* Popov (шлемник средний), произрастающий на каменистых, щебнистых склонах, скалах и галечниках Западного Тянь-Шаня и Памиро-Алая. В доступной нам литературе отсутствуют сведения об исследовании флавоноидов данного растения.

Из этилацетатной фракции спиртового экстракта надземной части растения методом хроматографирования на колонках с различными сорбентами выделили 8 флавоноидов. На основании изучения спектральных данных и результатов непосредственного сравнения с подлинными образцами выделенные флавоноиды идентифицированы с хризином, ороксилином А, 7-О-метилнорвогонином, 5,7,2'-тригидроксифлавоном, скутевулином (5,7,2'-тригидрокси-8-метоксифлавоном), 2(S)-5,7,2'-тригидроксифлаваноном, байкалеином и апигенином.

Из *н*-бутанольной фракции выделили 5 флавоноидов, три из них на основании изучения спектральных данных и результатов кислотного гидролиза идентифицировали с известными флавоноидами хризин 7-О-β-D-глюкуронидом (1), вогонин 7-О-β-D-глюкуронидом (2) и байкалеин-7-О-β-D-глюкуронидом (3) [2, 3].

Данные ^{13}С-ЯМР-спектров флавоноидов (100 Мгц, ДМСО-d_6, δ, м.д.)

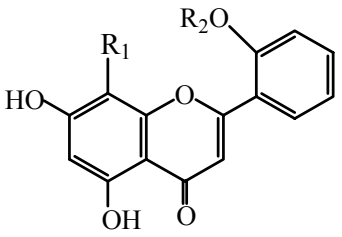
С	4а	5а	4	5
2	161,8	161,5	161,2	160,4
3	109,3	108,3	109,8	109,7
4	182,5	181,9	182,3	181,7
5	161,6	156,5	157,9	156,5
6	99,6	99,2	98,5	99,1
7	166,3	157,3	164,1	157,0
8	94,5	127,2	94,1	127,3
9	158,3	150,2	161,1	149,5
10	103,6	103,8	103,5	103,2
1′	117,6	117,4	120,6	120,1
2′	158,0	156,6	155,7	154,5
3′	117,4	117,7	115,8	115,2
4′	133,0	132,5	132,3	132,2
5′	119,1	119,2	122,3	121,7
6′	128,8	128,6	128,9	128,4
1″			99,2	99,0
2″			72,8	72,6
3″			75,4	75,2
4″			71,3	71,5
5″			75,7	75,4
6″			170,1	170,3
OCH_3		60,8		61,1

Флавоноид 4 состава $C_{21}H_{18}O_{11}$ имеет УФ-спектр (λ_{max} 254, 260, 268, 326 нм), характерный для производных флавона. Изучением спектров, снятых в присутствии AcONa и $AlCl_3$ установлено наличие свободных фенольных гидроксильных групп в положениях 5 и 7 флавонового ядра. В ИК-спектре флавоноида 4 проявляются полосы поглощения гидроксильных групп, карбонильных групп -СООН и γ-пирона, а также ароматических С=С-связей. В спектре ^{1}Н-ЯМР флавоноида 4 в ДМСО-d6 проявляются сигналы протонов 5,7,2'-тризамещенного флавонового ядра, хелатной 5-ОН группы (12,84 м.д.), аномерного протона (δ 5,12 м.д., 1Н, д, 7,4 Гц) и других протонов углеводного остатка. Хроматографическая подвижность на ТСХ и данные ИК- и ^{1}Н- и ^{13}С-ЯМР-спектров (табл.) свидетельствуют о гликозидной природе флавоноида 4, причем наличие в ИК-спектре полосы поглощения карбонильной группы при 1742 $см^{-1}$ позволяет предполагать, что углеводная часть представлена остатком уроновой кислоты.

Действительно, при кислотном гидролизе соединения 4 получили 5,7,2'-тригидроксифлавон (**4а**) и D-глюкуроновую кислоту. Сигналы атомов углерода остатка D-глюкуроновой кислоты в спектре ^{13}С-ЯМР проявляются при 99,2 (С-1″), 72,8 (С-2″), 75,4 (С-3″), 71,3 (С-4″), 75,7 (С-5″), 170,1 (С-6″) м.д. Место присоединения углеводного остатка установлено на основании сравнительного изучения спектров ^{13}С-ЯМР соединения и 5,7,2'-тригидроксифлавона (табл.), а также вышеуказан-

ных данных УФ-спектров. Следовательно, флавоноид 4 имеет строение 5,7,2'-тригидроксифлавон 2'-O-β-D-глюкуронопиранозида и является новым, не описанным в литературе гликозидом 5,7,2'-тригидроксифлавона. Гликозиды 5,7,2′-тригидроксифлавона часто встречаются в растениях рода *Scutellaria*, так из корней *S. amabilis* Hara. был выделен 2′-*O*-глюкопиранозид [4], а из *S. ramosissima* – 7-*O*-глюкопиранозид этого флавоноида [5]. 5,7,2'-Тригидроксифлавон-7-*O*-глюкуронид обнаружен в 6 видах растений рода *Scutellaria* [2, 3].

Флавоноид 5 – желтоватое аморфное вещество состава $C_{22}H_{20}O_{12}$. ИК-спектр соединения 5 имеет полосы поглощения гидроксильных, двух карбонильных групп и ароматических C=C-связей. Его УФ-спектр (λ_{max} 223, 275, 316, 345 нм) характерен для производных флавона, а батохромный сдвиг поглощений при добавлении CH_3COONa и $AlCl_3$ свидетельствуют о наличии свободных фенольных гидроксильных групп в положениях 5 и 7. В спектре ^{1}H-ЯМР рассматриваемого флавоноида присутствуют сигналы протонов 5,7,8,2′-тетразамещенного флавонового ядра, метоксильной группы, фенольных гидроксильных групп в положениях 5 и 7, аномерного протона и других протонов углеводной части. Наличие в спектре ^{13}C-ЯМР сигналов углерода при 99,1 (C-6), 99,1 (C-1″), 72,6 (C-2″), 75,3 (C-3″), 71,3 (C-4″), 75,4 (C-5″), 170,3 (C-6″) свидетельствует о присутствии β-D-глюкуроно-пиранозильного остатка в составе флавонгликозида **5** [4]. Это подтверждено получением в результате кислотного гидролиза скутевулина (5,7,2'-тригидрокси-8-метоксифлавона, **5a**) и D-глюкуроновой кислоты. Место присоединения остатка глюкуроновой кислоты к фенольной гидроксильной группе в положении 2′ установлено на основании сравнительного изучения спектров ^{13}C-ЯМР скутевулина и флавонгликозида 5. Таким образом, соединение 5 является новым природным гликозидом скутевулина и имеет строение скутевулин 2′-*O*-β-D-глюкуронопиранозида. 7-O- и 2′-*O*-глюкопиранозиды скутевулина ранее были выделены из *S. amabilis* Hara [4], а его 7-O-глюкуронопиранозид обнаружен в трех видах *Scutellaria* L. [2, 3].



4. R_1=H, R_2=β-D-*GlcAp*
4a. R_1=R_2=H
5. R_1=OCH_3, R_2=β-D-*GlcAp*
5a. R_1=OCH_3 R_2=H

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. Каримов А.М., Ботиров Э.Х., Маматханов А.У., Сагдуллаев Ш.Ш. Флавоноиды растений рода Scutellaria L.: монография. Ташкент, 2016. 180 с.
3. Каримов А.М., Ботиров Э.Х. Структурное разнообразие и степень изученности флавоноидов рода *Scutellaria L.* // Химия растительного сырья. 2016. №1. С. 5–28.
4. Miyaichi Y., Hanamitsu E., Kizu H., Tomimori T. Studies on the Constituents of Scutellaria Species (XXII). Constituents of the Roots of *Scutellaria amabilis* Hara. // Chem. Pharm. Bull. 2006. Vol. 54. Pp. 435–441.
5. Юлдашев М.П., Батиров Э.Х., Маликов В.М. Новый флавонгликозид из *Scutellaria ramosissima* // Химия природных соединений. 1995. №2. С. 317–318.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ

А.А. Ефремов, И.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Соединения, способные связывать частицы, содержащие неспаренные электроны, с образованием менее активных или вовсе неактивных радикалов, называют антиоксидантами. Антиоксиданты играют важную роль в регуляции протекания свободно-радикальных превращений в организме, существенно влияя на его состояние. Вследствие этого антиоксиданты и исследование антиокислительных свойств соединений в последнее время получили широкое распространение. Наиболее перспективными источниками антиоксидантов считаются растительные объекты, содержащие дубильные вещества, флавоноиды, антоцианы, некоторые группы витаминов, а также эфирные масла [1–3]. На это указывает ряд работ по изучению антиоксидантных свойств эфирных масел и растительных экстрактов различными методами [4, 5].

Цель данной работы – определить наличие или отсутствие антиоксидантной активности эфирных масел недревесных растений Сибири, полученных методом исчерпывающей гидропародистилляции.

В данной работе приводятся данные по антиоксидантной активности эфирных масел дягиля лекарственного, тимьяна енисейского, мяты канадской, мелиссы лекарственной и укропа пахучего, произрастающих в Красноярском крае.

Методическая часть. Исходное сырье – надземная часть растений – заготавливалось в период цветения, предварительно высушивалось на воздухе, а эфирное масло получали методом исчерпывающей гидропародистилляции на цельнометаллической установке с использованием насадки Клевенджера. Условия получения масел и исследование компонентного состава описаны в [6].

Для оценки антиоксидантных свойств использовали реакцию ингибирования автоокисления 2-гексеналя до соответствующей кислоты в присутствии полученных эфирных масел аналогично [4].

В 30 мл *н*-гексана растворяли 90 мкл 2-гексеналя. Растворы разделяли на аликвоты по 1 мл, которые помещали в стеклянные пробирки объемом 2 мл – контрольный образец. К растворам альдегидов добавляли эфирные масла в количествах 5 мкл, 25 мкл и 50 мкл каждого масла. Каждый образец был приготовлен двукратно, контрольные образцы – трехкратно. Образцы в закрытых пробирках хранили на свету при комнатной температуре в течение 30 суток. Каждые двое суток пробирки открывали и продували 10 мл воздуха с помощью пипетки. Количественное содержание 2-гексеналя в образцах определяли методом хромато-масс-спектрометрии через каждые 10 суток хранения. Анализ образцов проводили на хроматографе Agilent Technologies 7890 A (фирмы США) с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5975 C в качестве детектора. Использовали 30 м кварцевую колонку HP-5ms (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 μм. Газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1 мл/мин. В хроматограф вводили 1 мкл гексановых растворов. Температура испарителя 280 °С. Температура интерфейса между хроматографом и масс-селективным детектором составляла 280 °С. Масс-спектры регистрировались при ионизации электронным ударом с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Для регистрации хромато-масс-спектрограмм использовали условия, при которых проводили анализ эфирных масел: температура колонки: 50 °С (2 мин) – 50-240 °С (4 °С/мин) – 240-280 °С (20 °С/мин) – 280 °С (5 мин).

Количественное содержание альдегида в образцах рассчитывали по отношению площадей пиков, соответствующих альдегиду. Степень окисления 2-гексеналя (%) определяли по отношению к их содержанию в исходных образцах. Величину относительной антиоксидантной активности рассчитывали как

$$ОАОА = А–Г/Г \times 100\%$$

где А – количество непрореагировавшего 2-гексеналя в присутствии антиоксиданта; Г – количество непрореагировавшего 2-гексеналя в отсутствии добавок.

Результаты и их обсуждение. Анализ имеющихся литературных данных показывает, что эфирные масла могут обладать как антиоксидантными свойствами, так и прооксидантными свойствами, то есть способствовать процессу накопления свободных перекисных радикалов, а в данном случае – самоокисления альдегида. Причем использование малых концентраций масел чаще всего и приводит к увеличению скорости самоокисления. Поэтому в данной работе исследовано влияние концентрации добавок эфирного масла на ингибирование процесса самоокисления 2-гексеналя. На рисунке представлены данные по влиянию добавок эфирного масла дягиля лекарственного на процесс самоокисления 2-гексеналя в течение 20 и 30 сут., а в таблице – приведены величины ОАОА для всех остальных масел при их добавках 5 и 25 мкл/мл.

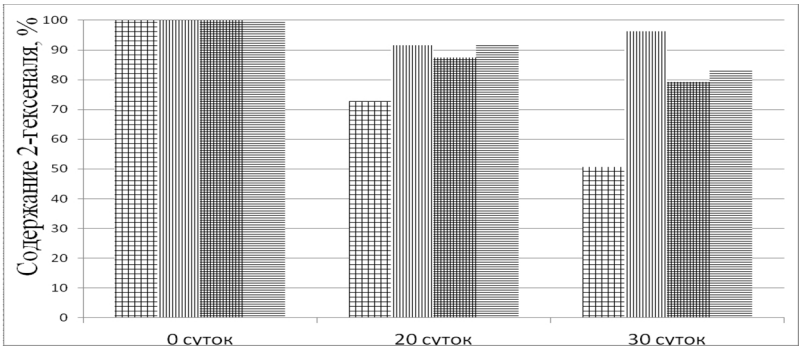
Видно, что во всех случаях при добавлении к раствору 2-гексеналя 5 мкл, 25 и 50 мкл наблюдается заметное ингибирование процесса самоокисления 2-гексеналя (концентрация 2-гексеналя в присутствии эфирного масла больше, чем в отсутствии масла). Установлено также, что все изученные эфирные масла не обладают прооксидантной активностью, то есть не усиливают процесс самоокисления 2-гексеналя в присутствии кислорода воздуха.

Наибольшей величиной ОАОА обладает эфирное масло мяты канадской и мелиссы лекарственной. Даже при добавках в 5 мкл/мл они заметно ингибируют процесс самоокисления 2-гексеналя.

Следует отметить, что величины ОАОА исследуемых масел заметно различаются, что может свидетельствовать о сложном влиянии всех терпеновых компонентов на процесс самоокисления альдегида.

Относительная антиоксидантная активность эфирных масел, оцененная по реакции ингибирования автоокисления 2-гексеналя до соответствующей кислоты кислородом воздуха в течение 30 суток

№ п/п	Эфирное масло	ОАОА при концентрации	
		5 мкл/мл	25 мкл/мл
1	Дягиль лекарственный	90,5	56,8
2	Тимьян енисейский	81,8	93,8
3	Мята канадская	95,8	84,3
4	Мелисса лекарственная	96,0	85,9
5	Укроп пахучий	83,6	85,9



Содержание 2-гексеналя в модельных системах с добавками эфирного масла дягиля лекарственного: первый столбец – 2-гексеналь; второй – с добавкой 5 мкл масла; третий – с добавкой 25 мкл масла; четвертый-с добавкой 50 мкл масла

Список литературы

1. Свободные радикалы в биологии. Ч. 1 / под ред. академика Н.М. Эмануэля. М., 1979. 308 с.
2. Дюмаев К.М., Воронина Т.А., Сутковой Д.А. Антиоксиданты в профилактике и терапии паталогий ЦНС. РАМН, 1995. 271 с.
3. 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. М., 2009. 193 с.
4. Мишарина Т.А., Полшков А.Н. Антиоксидантные свойства эфирных масел. Автоокисление эфирных масел лавра, фенхеля и их смеси с эфирным маслом кориандра // Прикл. биохимия и микробиология. 2005. Т. 41, №6. С. 693–702.
5. Шутова А.В. Оценка антиоксидантной активности экстрактов и эфирных масел пряно-ароматических лекарственных растений // Растительные ресурсы. 2007. Т. 43, №1. С. 112–125.
6. Зыкова И.Д., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирных масел дикорастущих лекарственных растений флоры Сибири. Красноярск, 2014. 215 с.!!!

ИННОВАЦИОННЫЕ ПРОДУКТЫ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ КЕДРОВОЙ СОСНЫ СИБИРСКОЙ

А.А. Ефремов, Е.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

В лесах Красноярского края, как уже указывалось ранее, преобладают хвойные породы деревьев, среди которых значительную часть занимает сосна сибирская кедровая (кедр) – рисунок 1.

Анализ породного состава лесов Сибири показывает, что на ее территории расположено до 60% мировых запасов кедровой сосны и до 80% мировых запасов кедровой сосны сибирской. Вследствие этого Сибирь может давать по нашим оценкам в среднем около 10–12 млн тонн кедрового ореха ежегодно [1–3].

Высокое содержание в ядрах кедровых орехов жира (растительного масла), богатого витаминами, предопределяет их переработку с получением высококачественного кедрового масла для пищевых, медицинских и технических целей. Очевидно, что наиболее высококачественное кедровое масло будет получаться при использовании метода холодного прессования очищенных ядер кедрового ореха [4]. В этом случае выход кедрового масла достигает 49%, а остальное – кедровый жмых, представляющий собой природный витаминно-минеральный комплекс.

Очевидно, что ценность кедрового масла как пищевого продукта будет повышаться при введении в него биологически активных добавок из ростков пшеницы, при введении в него каротиноидов, хлорофилла и других добавок, способных гомогенно смешиваться в масле. Наиболее богаты сырьем с наличием каротионоидов и хлорофилла является облепиховый жмых, остающийся при переработке ягод облепихи на сок или соответствующий концентрат, и крапива двудомная, дикие заросли которой в изобилии имеются в лесопарковой зоне г. Красноярска и его окрестностях.

Показано, что наиболее эффективно сумма каротиноидов извлекается из облепихового жмыха жирным кедровым маслом при ультразвуковой обработке при гидромодуле 1 : 20. В таком случае можно получать кедровое масло, обогащенное каротиноидами с содержанием до 0,607 мг% (рис. 2).

При использовании ультразвуковой обработки из листьев сухой крапивы двудомной жирным кедровым маслом можно получать продукт, обогащенный хлорофиллом, а в течение 10–12 ч – с концентрацией хлорофилла до 1,27 мг% (рис. 3). Установлено, что кедровый жмых является природным витаминно-минеральным концентратом, так как содержит витамины B_1, B_2, Е, элементы фосфор, магний, калий, железо, цинк, медь и другие, причем их содержание достаточно значительное.

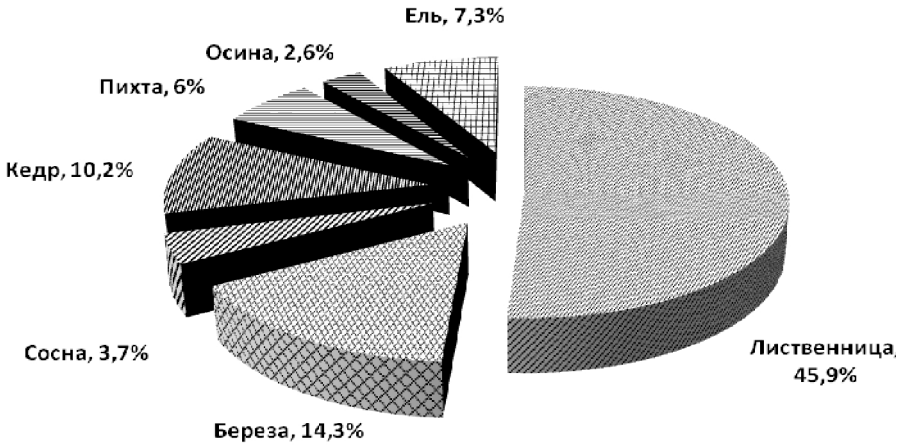


Рис. 1. Распределение площади насаждений Красноярского края по породам

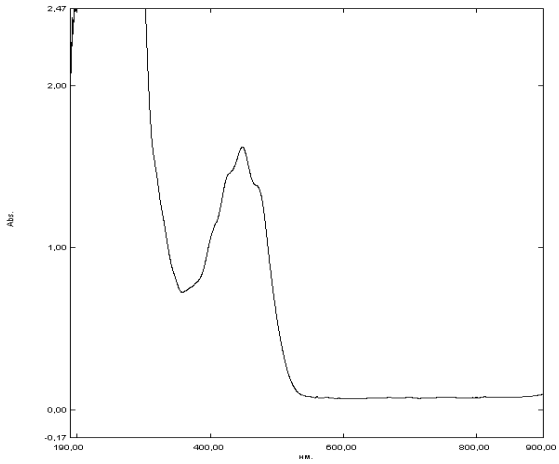


Рис. 2. Электронный спектр в видимой области экстракта облепихового жмыха жирным кедровым маслом в течение 12 ч с использованием ультразвуковой обработки при температуре не выше 40 °С (полоса поглощения 447 нм, оптическая плотность Д = 1,62)

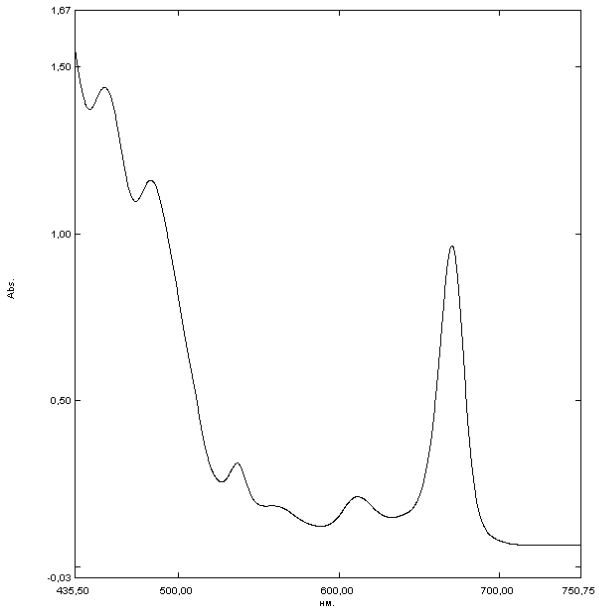


Рис. 3. Электронный спектр в видимой области экстракта листьев крапивы двудомной жирным кедровым маслом в течение 12 ч с использованием ультразвуковой обработки при температуре не выше 40 °С (полоса поглощения – 669 нм оптическая плотность – 0,96)

В Сибирском федеральном округе, наряду с рядом других округов Российской Федерации, отмечен высокий уровень заболевания щитовидной железы. Йод – единственный из микроэлементов, участвующий в образовании гормонов – трийодтиронина и тироксина. Недостаток йода приводит к развитию эндемического зоба, риску возникновения рака щитовидной железы и молочных желез, к развитию других заболеваний. Наиболее тяжелые последствия йодный дефицит оказывает на растущий мозг ребенка, формируя его необратимые нарушения, приводящие в наиболее тяжелых случаях к кретинизму, в более мягких случаях – к снижению интеллектуального потенциала.

Ликвидация йододефицитных заболеваний – приоритетное направление деятельности международных организаций, таких как Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ), Детский фонд Организации Объединенных Наций (ЮНИСЕФ), Международный Совет по контролю за йододефицитными заболеваниями (МС ЙДЗ) и других.

В связи с этим появилась отличная возможность – используя витаминно-минеральный комплекс кедрового жмыха, обогатить его химически закрепленным йодом, так как хорошо известно, что усвоение йода организмом протекает более эффективно, когда йод находится в связанной форме в органической матрице.

Нами разработана технология химического закрепления йода в кедровом жмыхе без добавления каких-либо реагентов. При йодировании кедрового жмыха с различным содержанием жирного кедрового масла нами получены следующие результаты по максимальному введению йода в жмых (см. табл.).

С использованием добавок муки йодированного кедрового жмыха разработана рецептура и освоено производство йодового хлеба на заводе ООО «Дивногорский хлебозавод», который поставляется в торговую сеть Красноярска и Кемерово.

При проведении санитарных рубок и рубок ухода появляется растительное сырье – древесная кедровая зелень, богатая эфирным маслом. Нами установлено, что смесь эфирного масла пихты сибирской и сосны сибирской кедровой с добавками эфирного масла тысячелистника обыкновенного служит исходным сырьем для получения бактерицидных спреев для воздуха, эффективность которого составляет до 90%. То есть при распылении такого спрея в закрытом помещении 90% болезнетворынх микробных сообществ погибает (заключение НИИДезинфектологии Роспотребнадзора №186 от 02 ноября 2015 г).

Таким образом, кедровые семена и кедровая зелень являются исходным сырьем для получения пищевых и непищевых инновационных продуктов, укрепляющих здоровье человека.

Максимальное закрепление йода в кедровом жмыхе в зависимости от содержания в нем жирного кедрового масла

№ п/п	Содержание жирного масла в кедровом жмыхе, % масс.	Количество химически закрепленного йода, мкг/г
1	33,8	2500
2	24,0	1800
3	15,8	1080
4	12,0	945
5	6,4	385

Список литературы

1. Лесная энциклопедия. М., 1986. Т. 1. 516 с.
2. Кутузов П.К. Богатства кедровой тайги. Красноярск, 1955. 79 с.
3. Ефремов А.А. Перспективы малотоннажной переработки кедровых орехов в продукты пищевого и технического назначения // Химия растительного сырья. 1998. №3. С. 83–86.
4. Ефремов А.А., Перцев К.В., Половинкина Н.И. Научно-практические аспекты комплексной переработки кедровых орехов // Ресурсы регионов России. 2001. №4. С. 42–46.

ЛЕТУЧИЕ ФИТОНЦИДЫ ХВОЙНОГО ЛЕСА СИБИРИ

А.А. Ефремов, И.А. Ефремов

Сибисркий федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Учитывая тот факт, что летучие фитонциды – это компоненты эфирного масла, выделяющиеся из древесной зелени хвойных растений, то вполне понятно, что содержание индивидуальных фитонцидов в воздухе хвойного леса может изменяться в течение года, так как процесс синтеза и накопления эфирного масла определяется температурным и световым режимами окружающей среды. Кроме того, изменение температуры окружающей среды будет определять интенсивность испарения летучих компонентов масла в воздух. Следовательно, есть основания полагать, что содержание индивидуальных фитонцидов воздуха хвойного леса может значительно варьировать от сезона к сезону.

В ранее проведенных работах нами установлено, что для обнаружения летучих фитонцидов вполне достаточно сконцентрировать 9–10 л лесного воздуха [1–3]. В таком случае в экстрактах присутствуют только наиболее летучие фитонциды, такие как сантен, альфа-пинен, камфен, фелландрен. Естественно ожидать, что в воздухе хвойного леса присутствуют и более труднолетучие фитонциды, концентрация которых во много раз меньше. Очевидно, что для их обнаружения необходимо концентрировать большее количество воздуха хвойного леса. В этой связи в данной работе приведены данные по количественному содержанию индивидуальных терпенов в воздухе пихтового и соснового леса при концентрировании 100 литров воздуха в 50 мл этанола с последующим хромато-масс-спектрометрическим анализом. Методическая часть экспериментов бала аналогична [2, 3]. Воздух отбирали весной, летом, осенью и зимой, фиксируя температуру окружающей среды и объем прокачанного воздуха. Полученные спиртовые экстракты анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 7890 A (фирмы США) с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5975 C в качестве детектора. Использовали 30 м кварцевую колонку HP-5ms (сополимер 5%-дифенил-95%-

диметилсилоксана) с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25μм. Газноситель – гелий с постоянным потоком 1мл/мин. В хроматограф вводили 1 мкл растворов. Температура испарителя 280 °С. Температура интерфейса между хроматографом и масс-селективным детектором составляла 280 °С. Масс-спектры регистрировались при ионизации электронным ударом с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Для регистрации хромато-масс-спектрограмм использовали условия при которых проводили анализ эфирных масел: температура колонки: 50 °С (2 мин) – 50–240 °С (4 °С/мин). Идентификация компонентов фитонцидов проводилась по линейным индексам удерживания (различия с табличными данными не превышали 2–3 единицы) и по совпадению полных масс-спектров (процент совпадения составлял не менее 96–89%).

Весенний период для хвойных древесных растений характеризуется тем, что деревья «просыпаются» после зимнего сезона вследствие повышения температуры окружающей среды и увеличения светового дня. В этот период синтез и накопление терпенов в хвое хвойных происходит достаточно интенсивно, как было показано нами при анализе эфирного масла пихты сибирской ранее [4, 5].

В таблице 1 представлены данные по содержанию летучих фитонцидов в воздухе сосны обыкновенной и пихты сибирской в самый теплый месяц весны.

Отмечено, что в воздухе хвойного леса в этот период действительно наблюдается наличие нескольких терпенов и даже имеются труднолетучие, такие как дельта-кадинол в случае соснового и борнилацетат – в случае пихтового воздуха. Отметим также, что общая концентрация летучих фитонцидов в этот период достигает более 4 мг в метре кубическом.

Практически такие же результаты были получены и в летний период с той лишь разницей, что общее количество фитонцидов несколько меньше, чем в весенний период (табл. 2).

В осенний период содержание летучих фитонцидов заметно снижается, так как снижается температура окружающей среды, и, по-видимому, снижается эффективность фотосинтеза в древесной зелени (табл. 3).

Наконец в зимний период – в декабре, январе и феврале – содержание летучих фитонцидов в воздухе хвойного леса резко снижается, составляя всего лишь 0,20–0,25 мг/м^3.

Таблица 1. Содержание индивидуальных фитонцидов в лесном воздухе сосны обыкновенной и пихты сибирской в весенний период

Терпеновый УВ	Содержание в воздухе сосны обыкновенной, мг/м^3			Терпеновый УВ	Содержание в воздухе пихты сибирской, мг/м^3		
	начало мая	середина мая	конец мая		начало мая	середина мая	конец мая
Альфа-пинен	1,18	1,66	1,64	Альфа-пинен	1,00	1,24	1,28
Камфен	0,16	0,22	0,24	Камфен	1,26	1,34	1,26
Бета-пинен	0,09	0,14	0,16	3-карен	0,76	0,96	0,92
Бета-мирцен	0,05	0,08	0,06	Бета-фелландрен	0,44	0,48	0,50
3-карен	0,76	0,94	0,96	Борнилацетат	0,17	0,23	0,26
Бета-фелландрен	0,64	0,82	0,78				
Альфа-терпинолен	0,22	0,26	0,24				
Дельта-кадинол	0,14	0,14	0,10				
ИТОГО:	3,24	4,26	4,18		3,63	4,25	4,22
Температура забора пробы воздуха, °С	+12	+14	+20		+12	+14	+20

Таблица 2. Содержание индивидуальных фитонцидов в лесном воздухе сосны обыкновенной и пихты сибирской в летний период

Терпеновый УВ	Содержание в воздухе сосны обыкновенной, мг/м^3			Терпеновый УВ	Содержание в воздухе пихты сибирской, мг/м^3		
	июнь	июль	август		июнь	июль	август
Альфа-пинен	1,10	1,54	1,56	Альфа-пинен	0,94	1,10	1,20
Камфен	0,20	0,18	0,16	Камфен	1,28	1,30	1,22
Бета-пинен	0,06	0,10	0,18	3-карен	0,64	0,88	0,96
Бета-мирцен	0,05	0,08	0,06	Бета-фелландрен	0,52	0,50	0,50
3-карен	0,54	0,88	0,90	Борнилацетат	0,20	0,22	0,22
Бета-фелландрен	0,46	0,76	0,70				
Альфа-терпинолен	0,26	0,24	0,22				
Дельта-кадинол	0,12	0,12	0,12				
ИТОГО:	2,79	3,90	3,90		3,58	4,00	4,10
Температура забора пробы воздуха, °С	+22	+24	+26		+22	+24	+26

Таблица 3. Содержание индивидуальных фитонцидов в лесном воздухе сосны обыкновенной и пихты сибирской в осенний период

Терпеновый УВ	Содержание в воздухе сосны обыкновенной, мг/м^3			Терпеновый УВ	Содержание в воздухе пихты сибирской, мг/м^3		
	сентябрь	октябрь	ноябрь		сентябрь	октябрь	ноябрь
Альфа-пинен	0,15	0,14	0,10	Альфа-пинен	0,05	0,05	0,03
Камфен	0,02	0,02	–*	Камфен	0,09	0,08	–*
Бета-пинен	0,04	0,03	–	3-карен	0,06	0,05	–
Бета-мирцен	0,05	0,04	–	Бета-фелландрен	0,05	0,05	–
3-карен	0,12	0,10	–	Борнилацетат	0,02	0,01	–
Бета-фелландрен	0,16	0,14	–				
Альфа-терпинолен	0,05	0,03	–				
Дельта-кадинол	0,03	0,01	–				
ИТОГО:	0,62	0,51	0,10		0,27	0,24	0,03
Температура забора пробы воздуха, °С	+6	-7	-16		+6	-7	-16

Таким образом, воздух хвойного леса содержит летучие фитонциды, идентифицированные в данной работе, общая концентрация которых максимальная в весенний и летний периоды и может составлять до 4,25 мг/м^3. В зимний период эта величина снижается примерно в 20 раз.

Список литературы

1. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Определение индивидуальных фитонцидов в воздухе хвойного леса // Химическая наука и образование Красноярья: материалы VI регион. науч.-практ. конф. Красноярск, 2012. С. 64–67.
2. Патент №2502994 (РФ). Способ определения летучих фитонцидов / Е.А. Ефремов, Р.А. Назиров, А.А. Ефремов. 2013.
3. Ефремов Е.А., Назиров Р.А., Ефремов А.А.. Концентрирование летучих фитонцидов лесного воздуха хвойных в жидкие среды // Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация. 2014. №2. С. 17–21.
4. Ефремов Е.А., Назиров Р.А., Ефремов А.А. Влияние экологического состояния территории на содержание и компонентный состав эфирного масла пихты сибирской // Вестник КрасГАУ. 2014. №12.
5. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав и физико-химические характеристики эфирного масла весенней лапки пихты сибирской // Химия растительного сырья. 2013. №4. С. 71–75.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАПСАИЦИНОИДОВ И КАРОТИНОИДОВ В ПЛОДАХ CAPSICUM ANNUUM L. РАЗНЫХ СОРТОВ

Ю.А. Бойко, А.А. Шандра, И.А. Бойко

Одесский национальный медицинский университет, Валиховский пер., 2, Одесса, 65082 (Украина), e-mail: yuriyalexb@gmail.com

Плоды перца горького (*Capsicum annuum* L.) хорошо известны как лекарственное сырье, содержащее значительное количество капсаициноидов, которые являются наиболее значимыми с точки зрения медицинского применения, биологически активными веществами [1]. Среди капсаициноидов самым распространенным и часто встречаемым является капсаицин, обладающий широким спектром фармакологической активности [2]. Кроме капсаициноидов в состав экстрактивных веществ плодов *Capsicum annuum* L. входит значительное количество каратиноидов, природных антиоксидантов, имеющих противовоспалительное действие [3]. Целью данной работы было определение содержания капсаициноидов и каротиноидов в сортах горького перца, наиболее распространенных на территории Украины.

Материалы и методы. В качестве растительного сырья выступали зрелые плоды *Capsicum annuum* L. урожая 2016 г. четырех сортов: Украинский горький, Харьковский горький, Астраханский, Харуз. Весь растительный материал получен из частного фермерского хозяйства, где был выращен из сортового семенного материала. Перед началом анализа плоды высушивались при температуре 55 °С до постоянной массы, после чего разделяли на три составные части – плодовую мякоть, семена и семенную плаценту. Плодоножки и чашечки удаляли. Полученные растительные ткани измельчались. Экстрагирование капсаициноидов из тканевых гомогенатов проводили в аппарате Сокслета. Для определения капсаициноидов заранее известные количества этанольных экстрактов упаривались на роторном испарителе досуха, после чего сухой остаток растворяли в 5 мл хлороформ-метанольной смеси (1 : 1). Аликвоту полученного раствора наносили на хроматографические пластинки Сорбфил «аналитические» типа ПТСХ-АФ-А. Разделение осуществляли в системе абсолютный метанол : уксусная кислота (49 : 1). С участка пластинки, содержащей «пятно» капсаицина и дигидрокапсаицина (R_f = 0,8 и R_f = 0,6 соответственно, определялось заранее), удаляли адсорбирующий слой и переносили в пробирки,

содержащие 3 мл 0,05 М боратного буфера, pH = 9,4 и 0,5 мл насыщенного водного раствора 2,6-дихлор-4-хлоримида (3 повторности). Полученную смесь интенсивно встряхивали и оставляли на 30 мин в темном месте для развития окраски. Последующее количественное определение капсаицина и дигидрокапсаицина проводили на фотоколориметре КФК-3 при длине волны 600 нм, с использованием калибровочных кривых. Экстрагирование и количественное определение каротиноидов проводили только в плодовой мякоти. Для этого 25 г гомогената плодовой мякоти заливали 500 мл 5 °С ацетона на несколько минут. Полученный экстракт отфильтровывали под вакуумным насосом через бумажные фильтры №4. Фильтрат переносили в делительную воронку, содержащую петролейный эфир (смесь из гептана и гексана 1 : 1) и воду. Смешивание производили без встряхивания, после чего водную фазу отделяли. Оставшуюся смесь несколько раз промывали водой, после чего остатки воды удаляли при помощи безводного сульфата натрия. В дальнейшем раствор хранили в герметично закрытой посуде в темном месте при температуре 5 °С. Для определения концентраций каротиноидов разных фракций петролейный эфир отгоняли на ротарном испарителе, а полученный маслянистый остаток растворяли в ацетоне. Затем производили измерение оптической плотности при длине волны проходящего света 472 и 508 нм. Концентрация каротиноидов желтой и красной фракций рассчитывалась по следующим формулам:

$$C_{\text{красная фракция}}, \text{мкг/мл} = \frac{21444 \times A_{508} - 403{,}3 \times A_{472}}{270{,}9}$$

$$C_{\text{желтая фракция}}, \text{мкг/мл} = \frac{1724{,}3 \times A_{472} - 2450 \times A_{508}}{270{,}9}$$

где A_{508} и A_{472} – оптические плотности растворов для соответствующих длин волн.

Результаты и обсуждение. Данные о количественном содержании капсаициноидов и каротиноидов в плодах *Capsicum annuum* L. разных сортов приведены в таблицах 1 и 2.

Общее содержание капсаицина и дигидрокапсаицина составило: 389 мг/100 г – для сорта Украинский горький, 282 мг/100 г – для сорта Харьковский горький, 403 мг/100 г – для сорта Астраханский и 243 мг/100 г – для сорта Харуз. Процентное содержание капсаицина колебалось от 60 до 80%, дигидрокапсаицина – от 15 до 30%. Наибольшее количество капсаициноидов обнаруживалось в семенной плаценте, наименьшее – в семенах. Наибольшее содержание каротиноидов отмечено в плодах сорта Харуз, наименьшее – в плодах сорта Астраханский. Преимущественная каротиноидная фракция – красная.

Поскольку капсаицин и дигидрокапсаицин являются капсаициноидами, массовая доля которых обычно превышает 90% в капсаициноидном составе плодов перца, определение их суммарного количества позволяет сделать достаточно точное заключение об общем содержании капсаициноидов. Все исследованные сорта имеют массовую долю капсаициноидов, превышающую 0,15%, и соответствуют ГОСТ 14260-89, который применяется при оценке качества плодов перца стручкового. Европейская фармакопея предъявляет более строгие требования к содержанию капсаициноидов. Массовая доля капсаициноидов в плодах горького перца должна быть не ниже 0,4%. Согласно критериям Европейской фармакопеи, в качестве сырья для производства лекарственных препаратов может быть использован сорт Астраханский и с возможным учетом содержащихся капсаициноидов, отличных от капсаицина и дигидрокапсаицина, – сорт Украинский горький.

Рассматривая процентное соотношение каротиноидных фракций, можно сделать заключение о превалирующем содержании капсантина (красная фракция) и более низком содержании лютеина (желтая фракция), β-каротин представлен в обеих фракциях. При изготовлении лекарственных препаратов противовоспалительного действия высокое содержание каротиноидов в плодах горького перца является позитивным фактором. Обладая значительной антиоксидантной активностью, каротиноиды могут оказывать терапевтическое воздействие, синергичное капсаициноидам при воспалительном процессе [3].

Таблица 1. Содержание капсаицина и дигидрокапсаицина в плодах горького перца разных сортов, мг/100 г свежих плодов

Название сорта	Содержание капсаицина			Содержание дигидрокапсаицина		
	плодовая мякоть	семена	семенная плацента	плодовая мякоть	семена	семенная плацента
Украинский горький	51	50	220	10	10	48
Харьковский горький	41	28	150	12	9	42
Астраханский	110	24	160	37	10	62
Харуз	56	47	79	26	23	12

Таблица 2. Содержание красной и желтой фракции каротиноидов в плодах горького перца разных сортов

Название сорта	Общее содержание каротиноидов, мкг/1 г плодовой мякоти	Красная фракция, %	Желтая фракция, %
Украинский горький	2150	70,5	29,5
Харьковский горький	2012	67,8	32,2
Астраханский	1769	72,6	27,4
Харуз	2234	62,5	27,5

Список литературы

1. Reyes-Escogido M.L., Gonzalez-Mondragon E.G., Vazquez-Tzompantzi E. Chemical and Pharmacological Aspects of Capsaicin // Molecules. 2011. Vol. 16. Pp. 1253–1270
2. Prasad B.C.N., Shrivastava R., Ravishankar G.A. Capsaicin // Evidence-Based Integrative Medicine. 2005. Vol. 2, N3. Pp. 147–166.
3. Hern´andez-Ortega M., Ortiz-Moreno A., Hern´andez-Navarro M.D., et al. Antioxidant, Antinociceptive, and Anti-Inflammatory Effects of Carotenoids Extracted from Dried Pepper (*Capsicum annuum* L.) // Journal of Biomedicine and Biotechnology. 2012. Vol. 2012. Pp. 1–10.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ САПОНИНОВ ПЛЮЩА С ХОЛЕСТЕРИНОМ

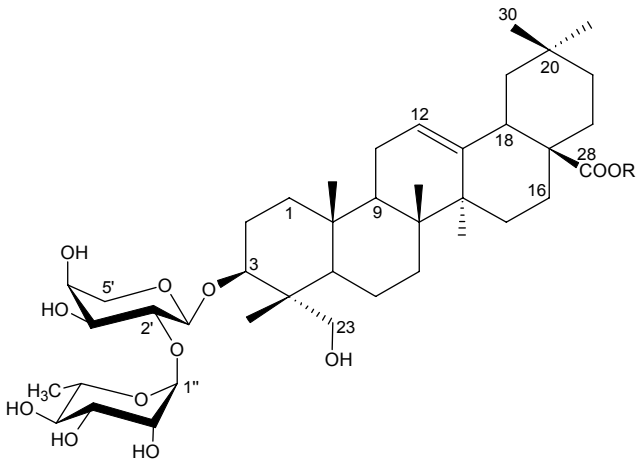
Л.А. Яковишин[1], В.И. Гришковец[2], Е.Н. Корж[1], Ю.И. Сергиенко[1]

[1]Севастопольский государственный университет, ул. Университетская, 33, Севастополь, 299053 (Россия)

[2]Таврическая академия Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, пр. Вернадского, 4, Симферополь, 295007 (Россия), e-mail: chemsevntu@rambler.ru

Характерной особенностью сапонинов является их способность образовывать комплексы со стеринами клеточных мембран [1]. Комплексообразование приводит к увеличению их проницаемости и вызывает потерю важных физиологически активных веществ [1, 2]. Связывание со стеринами обусловливает некоторые виды биологической активности сапонинов [1, 2].

Несмотря на то, что исследование взаимодействия сапонинов с холестерином (**Chol**) было начато достаточно давно, до сих пор в некоторых литературных источниках приводятся противоречивые данные о возможности комплексообразования с ним, и в ряде случаев нет четких доказательств межмолекулярного взаимодействия современными спектральными методами. Например, для α-хедерина (гликозида **1**), выделенного из различных плющей, было отмечено комплексообразование с **Chol** и нарушение функций биомембран [2–5]. Однако в [6] указано, что он не образует комплексов с **Chol**. Сообщалось об образовании комплекса **Chol** с другими гликозидами плюща – монодесмозидным хедеракозидом А и со смесью бисдесмозидов хедеракозида В и хедерасапонина С (гликозида **2**) [7], а также только с гликозидом **2** [4].



Гликозид **1**: R=H; гликозид **2**: R=←βGlc$_p$-(6←1)-βGlc$_p$-(4←1)-αRha$_p$.

С целью рассмотрения молекулярного механизма биологической активности сапонинов плюща и решения вопроса о возможности их комплексообразования с **Chol** нами исследовано их взаимодействие методами ИК- и УФ-спектроскопии.

Состав комплексов **1**–**Chol** и **2**–**Chol**, равный 1:1, определен методом изомолярных серий. Константы устойчивости комплексов $K_{\mathbf{1–Chol}}$=3,55·10^4 М$^{-1}$ и $K_{\mathbf{2–Chol}}$=2,71·10^4 М$^{-1}$ были рассчитаны на основе изомолярных кривых. Комплекс гликозида **1** оказался стабильнее.

При анализе ИК-спектра комплекса гликозида **1** с **Chol** обнаружены изменения, связанные с образованием межмолекулярной водородной связи между ОН-группой **Chol** и СООН-группой гликозида **1** (–С=О···Н–О–) и наличием гидрофобных взаимодействий между агликонной частью гликозида и липофильной молекулой **Chol**.

В отличие от гликозида **1** в молекуле гликозида **2** отсутствует свободная карбоксильная группа, которая могла бы участвовать в связывании с **Chol**. Наличие изменений в ИК-спектре в этом случае может быть вызвано образованием водородной связи между ОН-группой **Chol** и ОН-группами углеводных фрагментов гликозида **2**, а также гидрофобными взаимодействиями **Chol** с агликонной частью гликозида.

Список литературы

1. Hostettmann K., Marston A. Saponins. Cambridge, 1995. 548 p.

2. Анисимов М.М., Чирва В.Я. О биологической роли тритерпеновых гликозидов // Успехи современной биологии. 1980. Т. 6. №3. С. 351–364.
3. Lorent J., Le Duff C.S., Quetin-Leclercq J., Mingeot-Leclercq M.-P. Induction of highly curved structures in relation to membrane permeabilization and budding by the triterpenoid saponins, α- and δ-hederin // The Journal of Biological Chemistry. 2013. Vol. 288. N20. Pp. 14000–14017.
4. Wojciechowski K., Orczyk M., Gutberlet T., Geue T. Complexation of phospholipids and cholesterol by triterpenic saponins in bulk and in monolayers // Biochimica et Biophysica Acta – Biomembranes. 2016. Vol. 1858. №2. Pp. 363–373.
5. Яковишин Л.А., Борисенко Н.И., Руднев М.И., Ветрова Е.В., Гришковец В.И. Самоассоциация и комплексообразование тритерпеновых гликозидов и холестерина // Химия природных соединений. 2010. №1. С. 45–48.
6. Химический анализ лекарственных растений / под ред. Н.И. Гринкевич, Л.Н. Сафронич. М., 1983. 176 с.
7. Tschesche R., Wulff G. Konstitution und Eigenschaften der Saponine // Planta Medica. 1964. Vol. 12. N3. Pp. 272–292.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *DASIPHORA FRUTICOSA* (ROSACEAE) ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА И ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Е.В. Андышева[1], Е.П. Храмова[2]

[1]Амурский филиал Ботанического сада-института ДВО РАН, Игнатьевское шоссе, 2-й км, Амурская область, Благовещенск, 675000 (Россия), e-mail: lenok-luchik@mail.ru
[2]Центральный Сибирский Ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: khramova@ngs.ru

Перспективность использования *Dasiphora fruticosa* (L.) Rydb. (=*Pentaphylloides fruticosa=Potentilla fruticosa*) из сем. (Rosaceae) привлекает внимание фармакологов как ценного лекарственного вида, продуцирующего значительное количество фенольных соединений (ФС), в основном флавонолов, содержание которых варьирует от 0,7 до 6,0% [3, 5, 9], что делает актуальным исследование его биохимических особенностей для целей интродукции. На этапе отбора исходного материала необходимо изучение особенностей накопления ФС растениями из разных мест естественного обитания. Наиболее подробно представлены работы по изучению биохимического состава *D. fruticosa* в природных и интродукционных условиях Горного Алтая, Северного Кавказа и Западной Сибири [5, 7]. Фенольный состав *D. fruticosa* из других частей ареала менее изучен, хотя вид широко распространен в азиатской части России – в Восточной Сибири, на российском Дальнем Востоке [8].

Цель работы заключалась в сравнительном изучении состава и содержания фенольных соединений в листьях *Dasiphora fruticosa* из пяти природных популяций российского Дальнего Востока и Восточной Сибири.

Образцы отобраны из пяти ценотических популяций (ЦП) Восточной Сибири и российского Дальнего Востока, продвигаясь с запада на восток. Иркутская обл. Иркутский р-н (ЦП 1) характеризуется резко континентальным климатом: средняя $T_{возд.}$ в январе -17,8 °С, в июле – 18,3 °С, сумма осадков 480 мм/год и солнечное сияние 2048 ч/год. Респ. Бурятия, Тункинский р-н (ЦП 2) с уникальным – резко континентальным засушливым климатом, $T_{возд.}$ -23.3°С в январе и 19.8°С в июле, с минимальной суммой осадков – 260 мм/год и очень высоким уровнем солнечного сияния – 2472 ч/год (растения в обеих восточносибирских ЦП собраны вдоль берега реки). В Амурской обл., Зейском р-не (ЦП 3, вдоль берега реки) отмечен резко континентальный климат с муссонными чертами: средняя январская $T_{возд.}$ -25,9 °С, в июле – 20 °С, со средним уровнем суммы осадков – 557 мм/год и солнечным сиянием – 1727 ч/год. В Приморском крае, Ольгинском р-не (ЦП 4, каменистой осыпи г. Ольховая) отмечен мягкий – умеренный муссонный климат: средняя $T_{возд.}$ в январе -8,1 °С, в июне – 17,5 °С, с максимальной суммой осадков – 840 мм/год, при минимуме солнечного сияния – 1414 ч/год. Магаданская обл., Хасынский р-н (ЦП 5, в долине ручья) с характерным субарктическим климатом с чертами морского: средняя $T_{возд.}$ января -16,4 °С, июня – 11,8 °С, с суммой осадков 561 мм/год и высоким уровнем солнечного сияния – 1985 ч/год [1–3].

Для определения содержания ФС брали среднюю пробу с 25–30 особей из каждой ЦП в фазе массового цветения. Анализ ФС образцов *D. fruticosa* выполняли методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Agilent 1200 (Agilent Technologies, США) с диодно-матричным детектором [6].

Исследование фенольного состава показало, что в экстрактах листьев содержится не менее 31 соединения. Идентифицированы 6 флавонолгликозидов – гиперозид, изокверцитрин, рутин, авикулярин, кверцитрин и астрагалин, 3 агликона – кверцетин, кемпферол и рамнетин, а также эллаговые дубильные соединения – эллаговая кислота и ее гликозид. Остальные компоненты (1–4, 8, 10, 13–19, 21–29) на основании УФ-спектров отнесены к флавоноидным структурам (рис. 1).

Сравнительный анализ хроматограмм экстрактов показал, что максимальное число компонентов обнаружено в растениях из Бурятии (ЦП 2) – 27 компонентов, наименьшее – в растениях Приморской (ЦП 4) – 15 компонен-

тов. Во всех исследуемых ЦП присутствуют гиперозид, изокверцитрин, эллаговая кислота и ее гликозид, авикулярин, кверцитрин, астрагалин, кверцетин, компоненты 1, 3, 15, 25 и 26. Рутин, компоненты 17 и 24 не найдены в Приморской и Магаданской ЦП. Компонент 4 отмечен только в Амурской (ЦП 3), компоненты 10, 18, 31 – в Бурятской (ЦП 2), компонент 21 – в Иркутской (ЦП 1). Компоненты 2 и 12 не установлены в Амурской (ЦП 3), компонент 27 – в Приморской (ЦП 4), компонент 30 – в Бурятской и Приморской ЦП. Компоненты 16, 19, 20, 23 и 28 отмечены только в Бурятской и Амурской ЦП, а компонент 29 – в Магаданской и Амурской ЦП.

В результате определения суммарного содержания ФС в экстрактах исследуемых образцов выявлено, что оно значительно различается в зависимости от места произрастания растений (рис. 2). Так, в Иркутской обл. (ЦП 1) установлено наибольшее суммарное содержание ФС (34,6 мг/г), а минимум отмечен в образцах из Амурской обл. (ЦП 3) (14,7 мг/г). В растениях из Бурятии (ЦП 2), Магаданской обл. (ЦП 5) и Приморья (ЦП 4) содержание ФС также достаточно высоко и практически равнозначно (30,7, 29,2 и 27,3 мг/г соответственно).

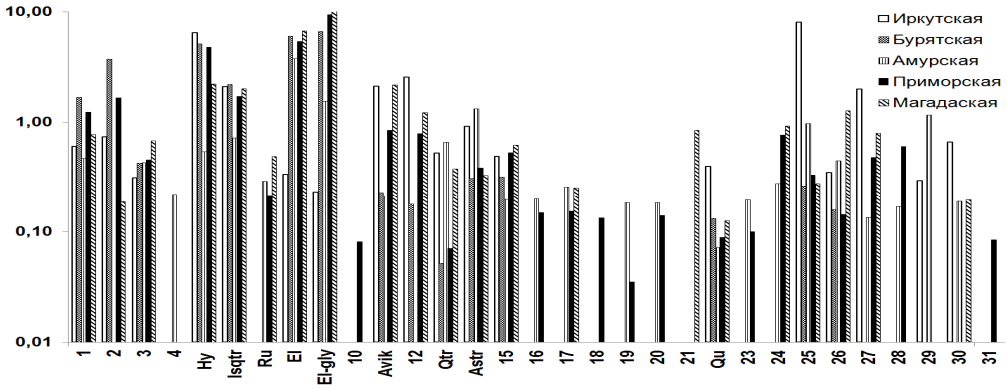


Рис. 1. Содержание фенольных соединений в листьях *Dasiphora fruticosa* из разных местообитаний. *По горизонтали* – компоненты, из них Hy – гиперозид, Isqtr – изокверцитрин, Ru – рутин, El – эллаговая кислота, El-gly – гликозид эллаговой кислоты, Avik – авикулярин, Qtr – кверцитрин, Astr– астрагалин, Qu – кверцетин, остальные – неидентифицированные ФС. *По вертикали* – содержание, мг/г от массы воздушно-сухого сырья

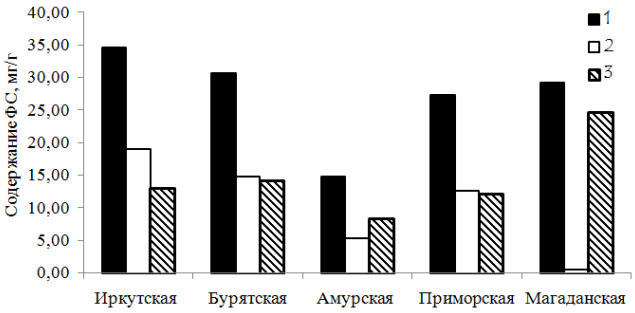


Рис. 2. Содержание ФС в листьях *Dasiphora fruticosa* из разных местообитаний. 1 – суммарное содержание ФС, 2 – содержание эллаговых дубильных соединений, 3 – содержание флавонолов. *По горизонтали* – точки сбора (ЦП). *По вертикали* – содержание, мг/г от массы воздушно-сухого сырья

Однако концентрация флавонолов в суммарном содержании ФС в листьях растений из Магаданской области (ЦП 5) выше по сравнению с другими ЦП и составляет – 24,7 мг/г, при минимуме в Амурской (ЦП 3) – 8,4 мг/г, что в целом согласуется с различиями в климатических показателей местообитаний *D. fruticosa* (рис. 2). Максимум содержания эллаговых дубильных веществ установлен в листьях растений из Иркутской области (ЦП 1) – 19 мг/г, минимум – в Магаданской области (ЦП 5) – 0,6 мг/г (рис. 2).

Различия изучаемых растений из разных местообитаний проявились и в неодинаковом соотношении производных флавоноловых агликонов (табл.). По результатам анализа агликонов, образующихся после кислотного гидролиза экстрактов листьев, в гидролизатах установлено 3 агликона: кверцетин, кемпферол и рамнетин. Кверцетин и кемпферол присутствуют во всех гидролизатах, рамнетин не обнаружен в гидролизате экстрактов образцов из Приморского края (ЦП 4). Для всех ЦП свойственны гликозиды кверцетина, при этом в листьях растений из Магаданской обл. (ЦП 5) при преобладающем количестве производных кверцетина – 62%, также в достаточно значительном количестве представлены гликозиды рамнетина – 34%. Максимум кемпферола отмечен в листьях растений из Амурской области (ЦП 3) (табл.).

Таким образом, установлено, что фенольный комплекс листьев *D. fruticosa* из разных местообитаний представлен 31 компонентом. Идентифицированы 6 флавонолгликозидов, 3 агликона и 2 эллаговых дубильных соединения. Максимум суммарного содержания ФС и эллаговых дубильных веществ обнаружено в листьях растений из Иркутской обл., суммы флавонолов – из Магаданской обл., что, возможно, связано с различиями условий местообитаний. Отмечено, что для всех исследованных образцов характерно преобладание гликозидов кверцетина.

Соотношение кверцетина : кемпферола : рамнетина в гидролизатах листьев *Dasiphora fruticosa* из разных местообитаний

Иркутская (ЦП 1)	Бурятская (ЦП 2)	Амурская (ЦП 3)	Приморская (ЦП 4)	Магаданская (ЦП 5)
80 : 8 : 12	85 : 7 : 8	67 : 12 : 21	94 : 6	62 : 4 : 34

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-34-00699 мол_а.

Список литературы

1. Агроклиматический справочник по Амурской области. Л., 1960. 136 с.
2. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Серия 3. Многолетние данные. Части 1-6. Вып. 23. Бурятская АССР, Читинская область / под ред. Л.В. Ковель. Л., 1989. 550 с.
3. Николаева И.Г., Хобракова В.Б., Арьяева М.М. Пятилистник кустарниковый (Курильский чай кустарниковый). Улан-Удэ, 2001. 110 с.
4. Погода и климат [Электронный ресурс]. URL: http://www.pogodaiklimat.ru. Обращение 15.02.2017 г.
5. Триль В.М., Стальная М.И., Иващенко Т.А. Курильский чай в природе и культуре (перспективы его использования). Майкоп, 2008. 264 с.
6. Храмова Е.П. Состав и содержание флавоноидов *Pentaphylloides fruticosa* в природе и культуре // Химия растительного сырья. 2014. №1. С. 185–193.
7. Храмова Е.П., Шкель Н.М. Эколого-биохимические особенности пятилистника кустарникового при интродукции // Сибирский экологический журнал. 1999. №3. С. 237–244.
8. Черепанов С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). Русское издание. СПб.: Мир и семья, 1995. 992 с.
9. Tomczyk M., Pleszczynska M., Wiater A. Variation in Total Polyphenolics Contents of Aerial Parts of *Potentilla* Species and their Anticariogenic Activity // Molecules. 2010. Vol. 15. Pp. 4639–4651.

НОВОЕ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛОДОВ ОБЛЕПИХИ

Г.М. Скуридин

Институт цитологии и генетики СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 10, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: skuridin@bionet.nsc.ru

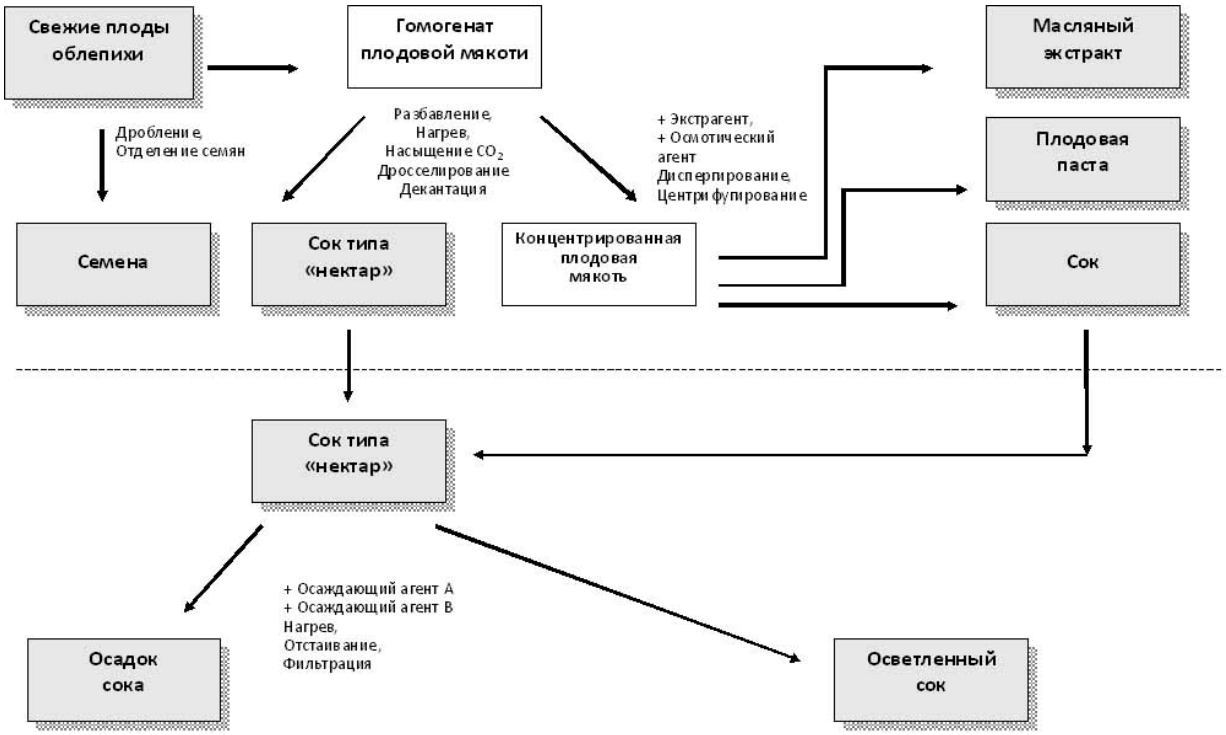
В последние два десятилетия культура облепихи развивается очень бурно во всем мире. Чрезвычайно быстрый рост производства и развития технологии переработки облепихи наблюдается в Германии, КНР и других странах Азии. Кроме прочих достоинств, облепиха признана одним из наилучших растений для защиты почвы от водной эрозии и возрождения бросовых земель, разрушенных в результате хозяйственной деятельности. Однако ее главное достоинство – плоды, содержащие множество биологически активных веществ (БАВ) и лечебное облепиховое масло. Мировой ассортимент всевозможной продукции из плодов облепихи исчисляется уже сотнями наименований.

Промышленная переработка плодов в настоящее время сосредоточена на получении двух основных видов продуктов: сока плодов и облепихового масла, из которых в дальнейшем вырабатывается все разнообразие товарной продукции. При этом, как правило, производится отжим сока, жмых высушивается, а из высушенного жмыха производится экстракция масла [1].

Сушка жома необходима для облегчения экстракции жировых вкраплений, сосредоточенных в мякоти плодов. При этом окислительная среда и повышенная температура приводят к необратимому снижению качества сырья из-за разрушения многих БАВ, включая аскорбиновую кислоту, каротины, токоферолы, ненасыщенные жирные кислоты и др. Поэтому крайне важен поиск пути их сохранения с прямой переработкой свежих плодов в конечный продукт.

Ранее было показано, что прямое извлечение липидного комплекса сырой плодовой мякоти (облепихового масла) осуществимо при условии комбинированного применения органического растворителя (хлороформа, хлористого метилена) и осмотического агента (сульфата аммония или натрия), которые благодаря совместному эффекту разрушают белково-липидные комплексы и тем самым обеспечивают прямую экстракцию липидов органическим растворителем. При этом достигается извлечение более 90% липидов плодовой мякоти с минимальными потерями БАВ [2]. Однако этот способ не дает продукт, пригодный для внутреннего употребления, т.к. остается неразрешимой проблема полного удаления следов токсичного растворителя из масляного экстракта, а также минеральных солей, остающихся в плодовом соке. Способ нашел практическое применение в аналитических целях для определения общей масличности и содержания БАВ в плодовой мякоти [3].

Проблема прямой переработки плодов была решена нами [4, 5] благодаря использованию пищевого экстрагента (растительного масла) и радикальной оптимизации пути переработки плодов с использованием новых приемов: CO_2-флотации, безвредного пищевого осмотического агента и эффекта со-осаждения микрочастиц плодовой мякоти и коагулянта, содержащего БАВ листьев облепихи. В результате создан эффективный, экологически чистый способ комплексной и практически безотходной переработки свежих или свежемороженых плодов (рис.).



Блок-схема оптимизированного процесса переработки плодов облепихи

При этом свежесобранные или замороженные плоды облепихи дробят в щадящем режиме, сохраняющем целостность и жизнеспособность семян, которые отделяют любым известным способом. Плодовую мякоть термически пастеризуют. После охлаждения ее разбавляют водой, насыщают углекислым газом, затем давление постепенно снижают до атмосферного. При этом происходит высвобождение углекислого газа в виде микропузырьков с флотацией микрочастиц плодовой мякоти, что ведет к расслоению смеси на нижний слой сока (70-90% исходного объема мякоти) и верхний слой более легких частиц плодовой мякоти и газовых пузырьков (10-30%). Предварительное разбавление сока необходимо не только для облегчения разделения фракций, но также снижает его высокую кислотность. Поэтому получаемый неосветленный облепиховый сок становится пригодным для непосредственного употребления.

Верхнюю фракцию густой плодовой мякоти и нижнюю фракцию неосветленного и разбавленного сока разделяют путем декантации.

В концентрированную плодовую массу добавляют пищевой экстрагент (жидкое растительное масло) и пищевой осмотический агент (сахароза, глюкоза, ксилит, сорбит и т.п.) для более эффективного протекания экстракции липидов и последующего разделения фаз. Жидкостная экстракция липидов из сырой плодовой мякоти происходит в процессе механического воздействия на эту смесь в виде интенсивного перемешивания, встряхивания и диспергирования.

Разделение компонентов проводится в условиях искусственной силы тяжести. В результате экстракционная смесь разделяется на три фазы:

1. Нижний водный слой представляет собой сок свежих плодов, очищенный от видимых частиц плодовой мякоти. Благодаря предварительному разбавлению и наличию сахара он имеет хорошие органолептические свойства и может использоваться непосредственно как напиток либо для дальнейшего купажа и переработки.

2. Средний слой – густая паста, представляющая собой тесную смесь микроскопических плотных частиц мякоти, капель масла и плодового сока, которую можно применять как витаминизирующий и вкусовой компонент в продуктах лечебно-профилактического направления: йогуртах, кондитерских и хлебобулочных изделиях и т.д.

3. Верхний слой – прозрачный масляный экстракт свежих плодов облепихи, или «облепиховое масло», пригодное в качестве лечебно-профилактического средства с высоким содержанием каротинов и других БАВ

облепихи, либо как компонент в пищевой продукции, косметических средствах и т.д. Концентрация БАВ и выход масляного экстракта определяется числом циклов экстракции свежих порций концентрированной плодовой мякоти (табл. 1). Описанный способ переработки запатентован авторским свидетельством РФ [4].

Для достижения прозрачности получаемого сока, например, в виноделии, его подвергают дополнительному осветлению. Это обеспечивается добавкой в сок безвредных осаждающих веществ (яичный альбумин и водный экстракт листьев облепихи), которые в результате взаимодействия образуют нерастворимое соединение, адсорбирующее микроскопические частицы мути и выпадающее вместе с ними в осадок. Биологическая ценность осветленного облепихового сока дополнительно повышается за счет БАВ коагулянта – экстракта листьев облепихи. При этом сохраняются основные органолептические показатели сока (табл. 2).

Способ осветления сока запатентован авторским свидетельством РФ [5].

Таким образом, предлагаемый способ прямой переработки плодов облепихи предусматривает получение шести видов продукции: масляного экстракта свежих плодов (облепихового масла), разбавленного сока с мякотью (нектара), плодовой пасты (новый вид продукции), осветленного сока, осадка сока (новый вид продукции, обогащенный БАВ) и неповрежденных жизнеспособных семян.

Таблица 1. Концентрация суммы каротинов в масляном экстракте в зависимости от числа экстракционных циклов

Число экстракций	1	2	4
Каротины в экстракте, мг/кг	300	550	1140

Таблица 2. Количественные и органолептические показатели неосветленного и осветленного облепихового сока

Образец	Прозрачность	Оттенок сока	Сухие вещества, %	Кислоты, %	Запах сока
Исходный сок	Мутный	Оранжевый	11,3	1,75	Свежих плодов
Осветленный сок	Прозрачный	Желтый	9,7	1,54	Характерный облепиховый

Список литературы

1. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. Облепиха. Бийск, 2004. 302 с.
2. А.с. 967483 (СССР). Способ получения облепихового масла / Г.М. Скуридин / 1982.
3. Скуридин Г.М. Ускоренный метод комплексного анализа плодов облепихи // Изв. СО АН СССР. 1979. №10. С. 47–49.
4. Патент №2490916 (РФ). Способ переработки плодов облепихи / Г.М. Скуридин, Г.Ю. Галицын, В.К. Креймер / 2013.
5. Патент №2525612 (РФ). Способ осветления сока облепихи / Г.М. Скуридин, Г.Ю. Галицын.

ПОПУЛЯЦИОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *LONICERA CAERULEA* SUBSP. *ALTAICA*

А.Ю. Овчинников[1], И.Г. Боярских[1], В.Г. Васильев[2]

[1]Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, Новосибирск (Россия), e-mail: andrew_ovchinnikov_92@mail.ru

[2]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск (Россия)

Lonicera caerulea L. (жимолость синяя) семейства *Caprifoliaceae* вид, широко распространенный в умеренной зоне Евразии и Северной Америки. Плоды жимолости синей являются одним из важнейших источников витаминов и биологически активных фенольных соединений (ФС) в раннелетний период. Проявляют адаптогенную, тонизирующую, имуномоделирующую, антиоксидантную и гепатопротекторную активность [1]. Основными экстрактивными веществами, извлекаемыми из плодов жимолости, являются флавоноиды структурного типа C_6-C_3-C_6 (антоцианы, флавононолы, флавоны) и фенилпропаноиды структурного типа C_6-C_3 (гидроксикоричные кислоты (ГКК)). В листьях содержатся производные ГКК – хлорогеновая, дикофеилхинная кислоты (293–5520 мг/100 г), флавонолы – гликозиды кверцетина (82–1489 мг/100 г) и флавоны – гликозиды лютеолина и апигенина (561–5447 мг/100 г) [2]. Показано, что условия произрастания могут оказывать влияние на накопление отдельных групп и индивидуальных компонентов флавоноидов и ГКК в плодах и листьях *L. caerulea*, а также на изменение их соотношений между органами. Актуальным направлением исследований является выявление экологических критериев для отбора хозяйственно ценных популяций лекарственных и пищевых видов растений и изучение взаимосвязи между экотипом растения и его биохимическим составом.

Цель исследований – изучение изменчивости индивидуально-группового состава ФС листьев растений в популяции *L. caerulea subsp. altaica* в высотном профиле.

Исследования проводили на северном макросклоне Семинского хребта (Республика Алтай, Онгудайский р-н). Образцы листьев отбирали в период созревания плодов, в пределах одной популяции *L. caerulea* subsp. *altaica,* на высотном профиле 1285-1750 м над ур. моря. 1 микропопуляция на высоте 1285 м над ур. моря, в березово-лиственничном осоково-разнотравном лесу; 2 микропопуляция на 1375 м над ур. моря, в лиственично-кедрово-еловом разнотравном лесу; 3 микропопуляция на 1550 м над ур. моря, в кедровом разнотравном лесу; 4 микропопуляция на 1618 м над ур. моря, в кедровом осоково-разнотравном лесу; 5 микропопуляция на 1688 м над ур. моря, в кедрово-лиственничном разнотравном редколесье; 6 микропопуляция на 1750 м над ур. моря, в субальпийский кедровом зеленомошном лесу.

Экспериментальная часть. Формировалась средняя проба из листьев, собранных с 20 растений в каждой микропопуляции, пробы высушивались в естественных условиях. Содержание флавоноидов и ГКК в листьях и плодах определяли методом ВЭЖХ. Для получения экстрактов листьев точную навеску измельченного сырья исчерпывающе экстрагировали 70%-ным этанолом на водяной бане при температуре кипения растворителя. Перед анализом проводили пробоподготовку образца методом твердофазной экстракции: охлажденный экстракт пропускали через концентрирующий патрон Диапак С16 (ЗАО «БиоХимМак») для освобождения от примесей гидрофильной природы. Идентификация отдельных компонентов анализируемых экстрактов и оценка их относительного содержания проводилась с помощью ВЭЖХ-МС анализа [3]. В состав системы для ВЭЖХ-МС анализа входили: жидкостной хроматограф Agilent 1200 (с диодно-матричным детектором) и гибридный квадруполь-времяпролетный масс-спектрометр micrOTOF-Q (фирма Bruker); колонка Zorbax SB-Aq. UV-Vis-детектирование велось при длине волны 340/32. Качественный состав полифенолов определяли методом сопоставления времени удержания пиков веществ и спектральных данных на хроматограммах образцов со временем удержания пиков стандартных образцов и Уф-спектров. С использованием стандартных образцов рутина и хлорогеновой кислоты было определено содержание флавонолов и флавонов в пересчете на рутин и производных ГКК в пересчете на хлорогеновую кислоту

Результаты исследования. Было установлено, что в экстрактах листьев *L. caerulea subsp. altaica* содержится до 18 соединений (рис. 1). Их содержание изменялось в значительных пределах в зависимости от места произрастания растений. Основными компонентами гидролизатов были хлорогеновая и дикофеилхинная кислоты и гликозид лютеолина (М.м. = 448,10), также в минорном количестве во всех исследуемых микропопуляциях в экстрактах листьев присутствовали рутин, гликозиды кверцетина (RT=17,9; 18,0; 19,5), лютеолина (RT=18,8) и апигенина (RT=22,1). Остальные идентифицированные соединения отмечались в небольшом количестве в отдельных микропопуляциях. Наибольший спектр ФС был представлен в листьях *L. caerulea subsp. altaica*, собранных в микропопуляции на 1550 м над ур. моря, в кедровом разнотравном лесу. Максимальное суммарное содержание ФС (5824 мг/100 г) отмечалось в микропопуляции на 1688 м над ур. моря в кедрово-лиственничном разнотравном редколесье, наименьшее (3140 мг/100 г) – на 1750 м над ур. моря в субальпийский кедровом зеленомошном лесу. Между остальными микропопуляциями по сумме ФС значительных различий не было.

По содержанию индивидуальных компонентов и отдельных классов ФС в экстрактах листьев, собранных на разных высотах, отмечены некоторые закономерности. По высотному профилю от 1285 до 1750 м над ур. моря происходило увеличение содержания гликозидов лютеолина (рис. 2а) и апигенина (рис. 2б). Одновременно на этом же участке наблюдалось снижение содержания гликозидов кверцетина (рис. 2а). Между содержанием производных ГКК также наблюдалась обратная зависимость (рис. 2в). Максимум накопления хлорогеновой кислоты отмечался на 1550 м над ур. моря, в этих же пробах регистрировали и минимальное содержание дикофеилхинной кислоты, по мере удаления от этого участка вверх и вниз по высотному профилю происходило уменьшение содержания хлорогеновой кислоты и увеличение дикофеилхинной.

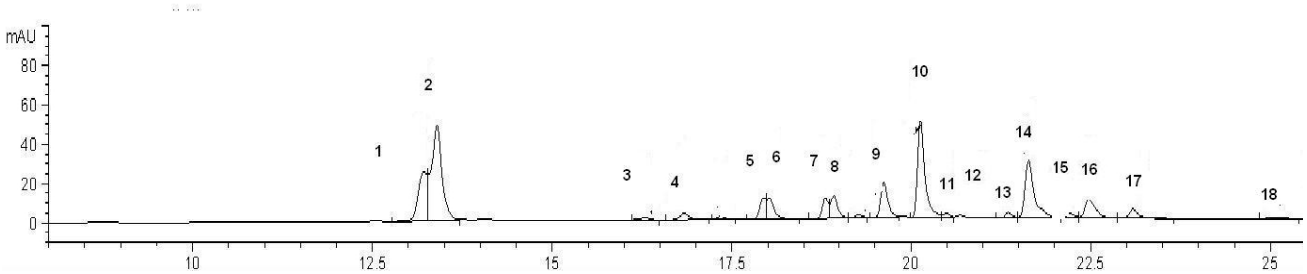
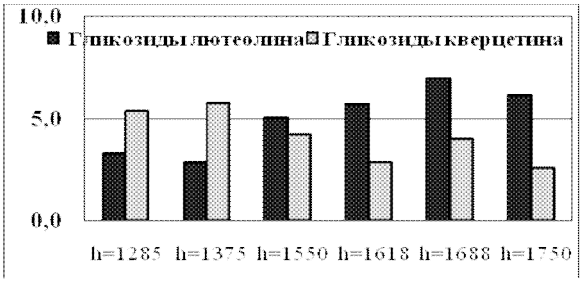


Рис. 1. Хроматографический профиль ФС листьев *L. caerulea* subsp. *altaica*, при длине волны 340±16 нм. По оси абсцисс – время удерживания, мин; по оси ординат – оптическая плотность; обозначение пиков в таблице

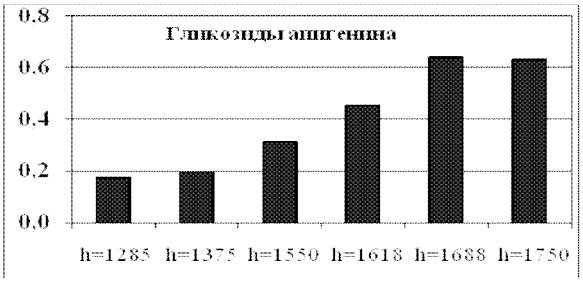
Содержание ФС в листьях *L. caerulea* subsp. *altaica* (мг/100 г воздушно-сухой массы)

№ пика	Компонент	Среднее	Лимиты
1, 2	Хлорогеновая к-та (RT=13,3)	1380	807-1842
3	Гликозид кверцетина с М.м.=742,19 (RT=16,1)	6	0-40
4	Гликозид кверцетина с М.м.=756,20 (RT=16,7)	75	0-126
5, 6	Гликозид кверцетина с М.м.=610,15 (RT=17,9-18,0)	254	111-367
7	Рутинозид кверцетина с М.м.=610,15 (Рутин) (RT=18,6)	197	74-350
8	Гликозид лютеолина с М.м.=580,14 (RT=18,8)	227	145-333
9	Гликозид кверцетина с М.м.=464,10 (RT=19,5)	303	180-412
10	Гликозид лютеолина с М.м.=448,10 (RT=20,0)	953	561-1253
11	Рутинозид лютеолина с М.м.=624,17 (RT=20,2)	41	0-75
12	Неизв. флавоноид с М.м.=564,15 (RT=20,5)	44	0-66
13	Гликозид лютеолина с М.м.=594,16 (RT=21,2)	32	0-66
14	Дикофеилхинная к-ты с М.м.=516,11 (RT=21,5)	932	605-1077
15	Гликозид апигенина с М.м.=432,10 (RT=22,1)	66	44-102
16	Дикофеилхинная к-ты с М.м.=516,11 (RT=22,4)	310	224-428
17	Гликозид лютеолина с М.м.= 462,11 (RT=23,0)	68	0-133
18	Гликозид апигенина с М.м.=610,13	40	0-93
	Сумма производных ГКК	**2591**	**1176-3216**
	Сумма флаванолов	**907**	**342-1442**
	Сумма флавонов	**1464**	**757-1988**
	Сумма полифенолов	**5068**	**3140-5824**

а



б



в



Рис. 2. Изменение содержания ФС в зависимости от высоты произрастания. По оси абсцисс – площадь хроматографических пиков в %; по оси ординат – высота отбора проб, м

Известно, что ФС способны защищать растительные ткани от избыточной солнечной радиации [4], поглощая высокоэнергетические кванты света, а также образовывать устойчивые комплексы с ионами тяжелых металлов, тем самым предотвращая развитие окислительного стресса вследствие воздействия свободных ионов тяжелых металлов. Полученные результаты говорят о формировании индивидуальными компонентами фенольной природы разных типов ответной реакции на неблагоприятные воздействия среды, связанные с изменением абсолютной высоты.

Список литературы

1. Jurikova T., Rop O., Mlcek J. et al. Phenolic Profile of Edible Honeysuckle Berries (Genus Lonicera) and Their Biological Effects // Molecules. 2012. N17. Pp. 61–79.
2. Боярских И.Г., Васильев В.Г., Кукушкина Т.А. Содержание флавоноидов и гидроксикоричных кислот в *Lonicera caerulea* (*Caprifoliaceae*) в популяциях Горного Алтая // Раст. ресурсы. 2014. №1. С. 105–121.
3. Шинкаренко Ю.В., Васильев В.Г. Фенолкарбоновые кислоты Myosotis krylovii and M. palusstris // Химия природных соединений. 2008. №5. С. 512–513.
4. Gould K.S. Nature's swiss army knife: the diverse protective roles of anthocyanins in leaves // J. Biomed. Biotech. 2004. Vol. 5. Pp. 314–320.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ДИАЦЕТАТА БЕТУЛИНА С АРАБИНОГАЛАКТАНОМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ

Ю.Н. Маляр[1], М.А. Михайленко[2], Н.А. Панкрушина[3], С.А. Кузнецова[1,4], О.Ф. Веселова[5], А.С. Кичкайло[5], Н.В. Чесноков[1,4], Т.П. Шахтшнейдер[2,6]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: yumalyar@gmail.com

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

[3]Новосибирский институт органической химии СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

[4]Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

[5]Красноярский государственный медицинский университет им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого, Красноярск (Россия)

[6]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)

Бетулин и его производные проявляют широкий спектр биологической активности. Диацетат бетулина (3β,28-диацетокси-луп-20(29)-ен(1)) (ДАБ) – сложный эфир уксусной кислоты и бетулина является перспективным веществом с широким спектром фармакологической активности [1]. Однако плохая растворимость диацетата бетулина в воде и основных органических растворителях сильно ограничивает их применение.

Ранее нами были получены механоактивированные композиты ДАБ с водорастворимыми полимерными наполнителями, имеющие лучшую растворимость ДАБ в воде и проявляющие повышенную противоопухолевую активность на клетках аденокарциномы легкого человека А549 [2]. Тем не менее механохимический синтез и получение водорастворимых пленок ДАБ-АГ требовали длительного растворения композитов на водяной бане (до 24 ч). Одним из перспективных методов повышения скорости процессов с участием твердофазных реагентов относится микроволновая обработка реакционных смесей. В последние два десятилетия микроволновая (МВ) обработка активно используется в органической химии, супрамолекулярной химии, химии углеводородов [3]. Применение такого подхода позволяет уменьшить время реакций, увеличить выход продукта, устранить побочные реакции.

Цель данной работы – получение композитов диацетатабетулина с арабиногалактаном методом микроволновой обработки и изучение их физико-химических свойств и фармакологических свойств.

В работе использовали диацетат бетулина и арабиногалактан, полученные по оригинальным методикам [4, 5].

Микроволновую обработку проводили на установке Explorer-48 с микроволновым модулем Discover S-Class (CEM Corporation, США), работающем на частоте 2450 МГц, в условиях контролируемой мощности микроволнового воздействия в диапазоне 0-300 Вт с вариацией продолжительности обработки.

Определение содержания ДАБ в растворе проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе «Милихром А-02» (ЗАО «Эконова», Россия). Молекулярно-массовое распределение исследовали на хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором 1260 Infinity (США). ИК-спектры снимали методом нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне частот 4000-500 $см^{-1}$ на Фурье ИК-спектрометре Digilab Excalibur 3100 (США).

Исследование растворимости композитов в воде проводили в тестере растворимости Varian 705 DS. Противоопухолевую активность полученных композитов и исходных веществ изучали в экспериментах *invitro* на клетках асцитной аденокарциномы Эрлиха (АКЭ) на базе КрасГМУ.

При МВ-облучении водной суспензии, содержащей ДАБ, исследования с помощью ВЭЖХ не выявили каких-либо изменений в структуре ДАБ после микроволнового нагревания.

Исследование влияния микроволнового облучения на АГ с помощью ГПХ анализа показало, что в отличие от механических воздействий, когда связи в макромолекулах АГ разрывались и молекулярная масса уменьшалась почти вдвое, под действием микроволнового облучения при 70 °С молекулы АГ практически не разрушаются.

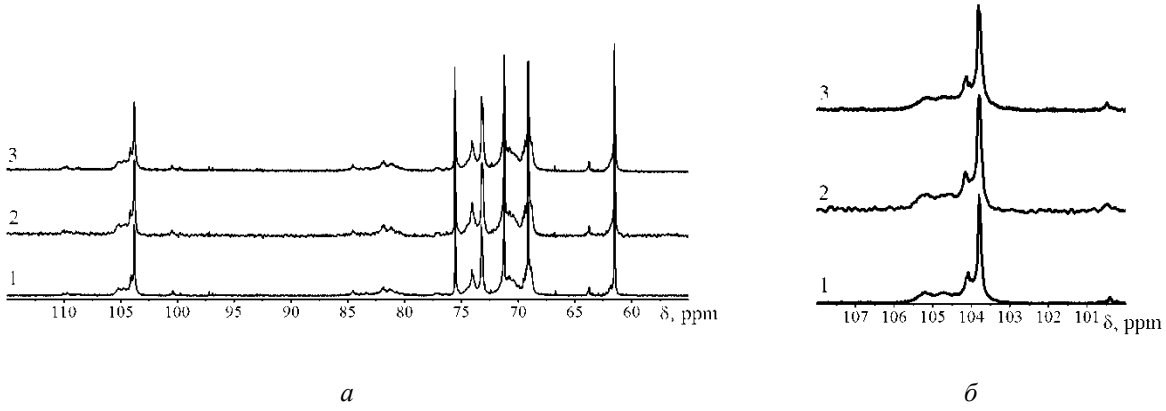
Для получения комплекса смесь ДАБ и АГ (0,5 г) с соотношением ДАБ : АГ 1 : 9 (масс.) помещали в микроволновый контейнер и добавляли 4 мл дистиллированной воды. Суспензию перемешивали и затем подвергали микроволновому облучению. После охлаждения суспензию фильтровали через фильтр с размером пор 0,22 мкм, чтобы удалить нерастворившийся ДАБ, и фильтраты выпаривали при пониженном давлении и температуре 35–40 °С. После испарения воды на дне колбы оставалась тонкая гибкая пленка с содержанием ДАБ 1,5–2,5%.

Было установлено, что с увеличением мощности СВЧ-излучения от 70 до 200 Вт при одинаковойпродолжительности процесса содержание ДАБ в пленке повышается, т.е. увеличивается скорость синтеза комплекса

в суспензии. Повышение температуры с 70 до 100 °С негативно сказывалось на содержании ДАБ в пленках. При использовании в качестве растворителей ДМСО, ДМФА и воды удалось получить пленки ДАБ-АГ с содержанием в них ДАБ более 2%. Синтез был осуществлен при 70 °С в течение 10 мин, причем увеличение времени воздействия не приводило к дополнительному увеличению содержания ДАБ. Применение воды с учетом ее доступности, дешевизны и нетоксичности является более предпочтительным.

Совокупность изменений в ИК-спектрах образцов после традиционного и МВ-нагрева может свидетельствовать об образовании комплекса ДАБ-АГ посредством образования связей между карбонильными группами диацетата бетулина и гидроксильными группами арабиногалактана.

Исследование пленок с помощью метода ЯМР показало идентичность спектров ^{13}C комплексов, полученных в воде, ДМФА и ДМСО, а также спектру комплекса, полученного с помощью традиционного синтеза путем нагревания на водяной бане (рис.). Образование комплекса при микроволновом нагреве также сопровождается расщеплением сигнала С1, связанного с С6 боковых цепей АГ, и искажением сигналов С3-С4 и С5, связанным с внедрением молекулы ДАБ в полимерную матрицу.



а *б*

Спектры ^{13}C ЯМР образцов, полученных при микроволновой обработке смесей ДАБ-АГ (1 : 9) в различных жидкостях: 1 – H_2O, 2 – ДМФА, 3 – ДМСО: а) обзорный спектр; б) увеличенное изображение в области 101–107 м.д.

Проведенное исследование противоопухолевой активности комплексов ДАБ-АГ, полученных как традиционным нагреванием, так и микроволновой обработкой, на клетках асцитной карциномы Эрлиха (АКЭ) показало, что пленки, полученные микроволновой обработкой, проявляют не меньшую активность, чем пленки, полученные традиционным нагревом (табл.).

Влияние пленок ДАБ-АГ, полученных различными способами, на уровень элиминации клеток асцитной карциномы Эрлиха (АКЭ)

Выживаемость клеток АКЭ, % от общего количества клеток	Пленка ДАБ-АГ, полученная классическим нагреванием суспензии	Пленка ДАБ-АГ, полученная нагреванием суспензии МВ-облучением 10 мин	Пленка ДАБ-АГ, полученная нагреванием суспензии МВ-облучением 20 мин	Контроль
Некроз, %	34,6±4,0	42,8±4,6	61,4±6,6	8,2±1,6
Апоптоз, %	12,2±1,6	71,0 ±1,6	38,0±1,6	13,0 ±1,6

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-33-50137), а также при поддержке РФФИ и Правительства Красноярского края в рамках научного проекта №16-43-242083.

Список литературы

1. Сымон А.В., Веселова Н.Н., Каплун А.П. и др. Синтез циклопропановых производных бетулиновой и бетулоновой кислот и их противоопухолевая активность // Биоорганическая химия. 2005. Т. 31. №3. С. 320–325.
2. Shakhtshneider T.P., Mikhailenko M.A., Kuznetsova S.A., MalyarYu.N., Zamai A.S. Boldyrev V.V. New derivatives of betulin esters with arabinogalactan as highly potent anticancer agents // Natural Product Research. 2016. Vol. 30. N12. Pp. 1382–1387.
3. De la Hoz A., Loupy A. Microwaves in Organic Synthesis: Third Edition. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. Vol. 2. 1251 p.
4. Патент №2324700 (РФ). Способполучениядиацетатабетулинола / С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов, Е.С. Редькина, В.А. Соколенко, Г.П. Скворцова / 20.05.2008.
5. Патент 2273646 (РФ). Способ получения арабиногалактана / С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов, А.Г. Михайлов, Г.П. Скворцова / 10.04.2006.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОСТАВА ФЛАВОНОИДОВ В ПРЕПАРАТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{1}H

В.Г. Васильев, А.С. Прокопьев, Г.А. Калабин, С.В. Горяинов

Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 (Россия), e-mail: vasyavasilyev@mail.ru

Флавоноиды синтезируются и накапливаются во всех растительных тканях – в листьях, древесине, корнях, плодах, семенах, лепестках цветков. Они являются природными красителями, пищевыми антиоксидантами, дубильными веществами [1]. Многие флавоноиды обладают антибактериальным действием, Р-витаминной активностью, способностью уменьшать проницаемость и ломкость капилляров, скорость свертывания крови, повышать эластичность эритроцитов [2].

Идентификация большинства флавоноидов в сырье растительного происхождения, согласно Государственной фармакопее РФ (Издание XIII), осуществляется методом тонкослойной хорматографии (ТСХ), а количественное их определение – оптической спектроскопией (ОС) в ультрафиолетовой и видимой областях, высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ), газовой хроматографией (ГХ). Общий недостаток этих методов – необходимость для количественного определения каждого из компонентов сырья стандартных образцов (СО), которые для их большинства отсутствуют или стоят очень дорого.

По сравнению с вышеупомянутыми методами идентификации и количественного определения флавоноидов в сырье растительного происхождения метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) имеет ряд преимуществ, главное из которых – нет необходимости в СО.

Нами разрабатывается новая методология идентификации и количественного определения флавоноидов в сырье растительного происхождения методом ЯМР ^{1}H, основанная на анализе сигналов протонов гидроксильной группы в положении 5 (5-OH) кольца А флавоноидов.

Характерная особенность спектров ЯМР ^{1}H таких соединений (рис. 1) – сильное дезэкранирование протона гидроксильной группы 5-OH, который в ДМСО-d6 имеет химические сдвиги в области от 11,5 до 13,20 м.д., зависящие от строения флавоноида. Это обусловлено тем, что этот протон образует сильную внутримолекулярную водородную связь с кислородом карбонильной группы при C_4 [3].

Для разных классов флавоноидов положения сигналов протона 5-OH имеет характеристичные значения. Например, флавоны – 12,80–13,20 м.д., флавонолы – 12,40–12,65 м.д., флавононы – 12,0–12,20 м.д., флавононолы – 11,80–11,96 м.д. Анализ их положения и интенсивностей позволяет идентифицировать классы таких флавоноидов в растительном сырье или препаратах и охарактеризовать их содержание. В качестве примера на рисунке 2 представлен спектр ЯМР ^{1}H экстракта гинкго (*Ginkgobiloba* L., сем. Гинкговых – *Ginkgoacae*) в растворителе ДМСО-d6. В области 12,50–12,65 м.д. (представлена на рисунке 2 в увеличенном формате) наблюдается около десятка перекрывающих сигналов 5-OH протонов, относящихся к различным соединениям. Действительно, основными флавонолами экстракта гинкго являются производные кверцетина, кемпферола и изорамнетина при отсутствии их агликонов [4].

Предложена принципиально новая методология определения суммарного содержания различных классов флавоноидов (ФЛ) по интегральной интенсивности сигналов протонов 5-OH путем сравнения интегральной интенсивности их суперпозиции с сигналом калибровочного соединения, в качестве которого используется как сигнал остаточных протонов ДМСО-d5 (2,5 м.д.), так и количественно введенного индивидуального соединения, например, ТМДС.

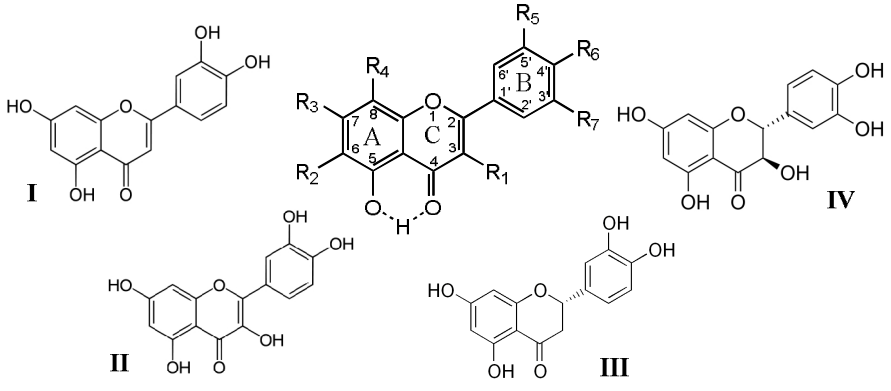


Рис. 1. Структурные формулы 5-идроксифлавоноиов ($R_{1\text{-}7}$ = H или OH или O-гликозид) и I – флавона (лютеолин), II – флавонола (кверцетин), III – флавонона (эриодиктиол), IV – флавононола (дигидрокверцетин)

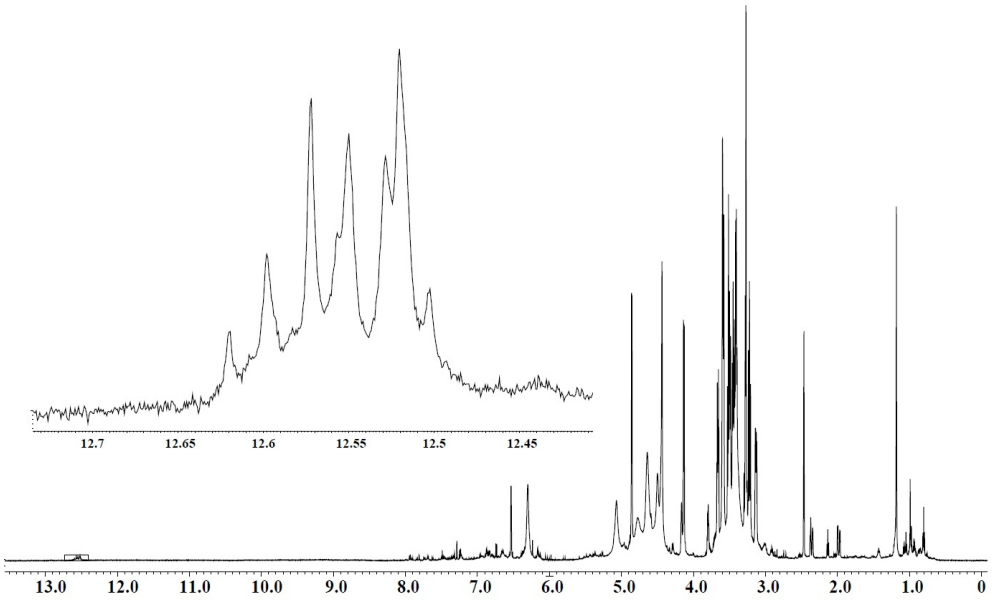


Рис. 2. Спектр ЯМР 1Н экстракта гинкго в ДМСО-d6

Методика спектроскопии ЯМР ^{1}Н для количественного определения суммы флавоноидов в растительном сырье сопоставлена с общепринятым валидированным методом ВЭЖХ, для чего использованы препараты на основе расторопши пятнистой (*Sylibum marianum (L.) gaertn*) ЗАО «Эвалар» «Гепатрин» и «Экстракт расторопши».

Практическое использование методики эффективно для выявления аутентичности коммерческих препаратов и экстрактов, содержащих флавоноиды. В качестве примера на рисунке 3 представлены спектры ЯМР ^{1}Н эталонного экстракта гинкго с искусственно введенной добавкой кверцетина и препарата «Vitrum memory», которые указывают на то, что последний искусственно обогащен индивидуальным флавоноидом, в частности кверцетином, для которого характерное значение химического сдвига протона группы 5-ОН 12,46 м.д.

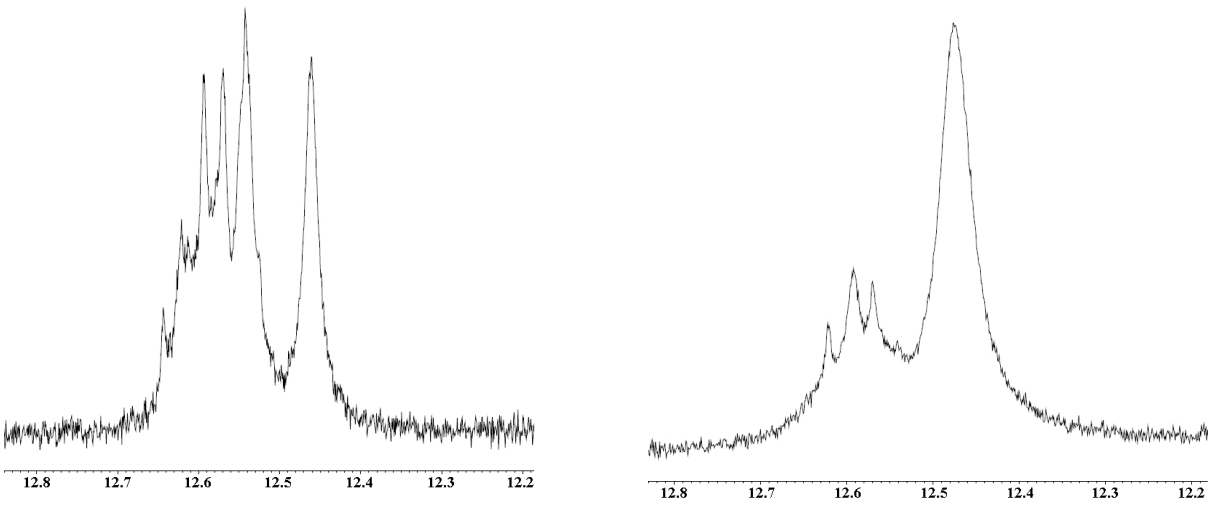


Рис. 3. Спектры ЯМР 1Н экстракта гинкго с искусственно веденной добавкой кверцетина (слева) и препарат «Vitrum Memory» (справа)

Список литературы

1. Cowan M.M. Plant Products as Antimicrobial Agents. // Clin. Microbiol. Rev. 1999. Vol. 12. N4. Pp. 564–582.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 15-е изд. М., 2005. 1200 с.
3. Charisiadis P., Kontogianni V.G., Tsiafoulis C.G., Tzakos A.G., Siskos M., Gerothanassis I.P. ^{1}H-NMR as a structural and analytical tool of intra- and intermolecular hydrogen bonds of phenol-containing natural products and model compounds // Molecules. 2014. Vol. 19. Pp. 13643–13682.
4. Liu X.G., Wu S.Q., Li P., Yang H. Advancement in the chemical analysis and quality control of flavonoids in Ginkgo biloba // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2015. Vol. 113. Pp. 212–225.

ЭНТЕРОСОРБЕНТ ИЗ ЛУБА БЕРЕЗОВОЙ КОРЫ С НАНЕСЕННЫМ БЕТУЛИНОМ

С.А. Кузнецова[1,2], Н.В. Чесноков[1,2], Г.П. Скворцова[1], А.А. Мороз[3], С.А. Счисленко[3]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: ksa@icct.ru

[2]Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск (Россия)

[3]Красноярский государственный аграрный университет, пр. Мира, 90, Красноярск, 660049 (Россия)

Традиционным способом лечения и профилактики желудочно-кишечных заболеваний животных и птиц является использование химиотерапевтических средств, в частности антибиотиков. Однако их использование ведет к образованию токсичных соединений, а также к развитию резистентности к антибиоткам микроорганизмов и иммунодефицитных состояний живых организмов, что впоследствии сказывается и на качестве продуктов животноводства и птицеводства [1].

Альтернативным способом лечения и профилактики некоторых желудочно-кишечных заболеваний является применение энтеросорбентов. Энтеросорбенты могут быть использованы для формирования здоровой микрофлоры и повышения устойчивости живых организмов к воздействию неблагоприятных факторов.

Известен энтеросорбент растительного происхождения медицинский лигнин – полифепан (ПФ), получаемый при переработке гидролизного лигнина – продукта гидролиза углеводных компонентов древесины хвойных и лиственных пород. Энтеросорбент представляет собой порошок без запаха и вкуса, практически нерастворим в воде, при приеме внутрь способен адсорбировать бактерии в желудочно-кишечном тракте [2]. Однако в настоящее время существенно сокращена сырьевая база для получения полифепана ввиду сокращения гидролизных производств. Недостатком данного изобретения является сложность приготовления и высокая стоимость этого композиционного препарата, что обусловлено использованием нанодисперсного углерода.

Ранее нами был получен энтеросорбент из луба березовой коры проэкстрагированного гексаном, этилацетатом, изопропанолом и обработанного водным раствором щелочи [3,4].

Известно, что бетулин обладает широким спектром фармакологической активности [5]. В развитие исследований по получению эффективных энтеросорбентов для лечения и профилактики кишечных инфекций целью данной работы являлась разработка перспективных энтеросорбентов из луба березовой коры с нанесенным бетулином.

Энтеросорбент был получен из измельченного до фракции 1,0–2,0 мм луба коры березы, проэкстрагированного 0,2–0,5% раствором щелочи в 20% водном растворе этилового спирта и пропитанного 1% спиртовым раствором бетулина.

При изучении сорбционной активности в качестве маркеров использовали вещества разной молекулярной массы и химической природы: йод и метиленовый синий, моделирующие класс низкомолекулярных токсикантов, желатин – моделирующий сорбцию патологических агентов белковой природы (микроорганизмы и их токсины) и биоактивные кишечные полипептиды эндогенного происхождения.

Данные по сорбционной активности (А) энтеросорбентов из луба коры березы и полифепана пропитанные бетулином и без пропитки представлены в таблице 1.

Проведенные исследования сорбционной активности показали, что образцы энтеросорбентов из луба березы обладают более высокими сорбционными свойствами, чем образцы из полифепана.

Лечебное и профилактическое действие энтеросорбентов было изучено при экспериментальном эшерихиозе лабораторных белых мышей, массой 18–20 г, в остром эксперименте. В эксперименте использовали пять групп животных по пять мышей. Заражение проводили внутрибрюшинно 18–24 часовой агаровой культурой микроорганизмов *E.coli* О 138 К 99 в дозе 500 млн. микробных тел в 1 мл. Для изучения эффективности использования сорбента для профилактики перед заражением эшерихиозом мыши два раза в день в течение 3 дней получали сорбент в дозе 0,15 г/кг массы животного, а для изучения эффективности при лечении эшерихиоза животные получали сорбент в дозе 0,20 г/кг массы животного с момента заболевания.

Таблица 1. Сорбционная активность энтеросорбентов

Энтеросорбент	Конц. р-ра щелочи, %	Пропитка 1% спирт. р-ром бетулина	A_{I_2}, A_{I_2}, %	$A_{М/С}$, $A_{М/С}$, мг/г	$A_{ж}$, $A_{ж}$, мг/г
ЭБК-1-1	0,2	нет	17,0±0,8	76,2±1,5	151,1±3,1
	0,5		16,1±1,2	78,0±1,7	173,0±2,8
ЭБК-1-1Б	0.2	пропитаны	18,0±0,9	89,0±2,0	224,0±5,6
	0,5		18,0±1,1	82,0±2,3	214,0±4,8
ПФ	-	нет	32,0±1,8	60,0±2,5	264,0±4,9
ПФБ	-	пропитан	32,0±1,3	26,0±1,5	128,0±2,8

Примечание: образец ЭБК-1-1 – без пропитки бетулином; ЭБК-1-1Б – пропитан бетулином; ПФ – промышленный полифепан (АО «Сайнтек» 2014 г.); ПФБ – промышленный полифепан (АО «Сайнтек» 2014 г.) дополнительно пропитан бетулином.

Результаты экспериментов по изучению энтеросорбентов для профилактики и лечения кишечных инфекций из луба березовой коры с нанесенным бетулином в сравнении энтеросорбента без бетулина и с полифепаном представлены в таблице 2.

Проведенные эксперимены показали, что лучшие результаты при лечении генерализованной формы эшерихиоза лабораторных животных показал сорбент ЭБК-1-1Б. Следует отметить, что у животных данной группы после заражения эшерихиозом и последующего лечения сорбентом ЭБК-1-1Б наблюдалось быстрое купирование клинической симптоматики, нормализация аппетита и активности. В этой опытной группе падеж составил 0%, срок лечения – 1 день.

Таблица 2. Результаты по изучению сорбентов для профилактики и лечения эшерихиоза лабораторных мышей

№ группы	Энтеросорбент	Профилактика			Лечение		
		симптомы заболевания	период выздоровления, ч	падеж, %	симптомы заболевания	период выздоровления, ч	падеж, %
1	ЭБК-1-1	умеренные	72	40	умеренные	48	20
2	ЭБК-1-1Б	легкие	24	20	**нет**	**24**	**0**
3	ПФ	тяжелые	120	80	тяжелые	–	100
4	ПФБ	средней тяжести	96	60	тяжелые	–	100
5 контроль	–	тяжелые	–	100	очень тяжелые	–	100

Список литературы

1. Кочиц И.И., Петраш М.Г., Смирнов С.Б. Птицеводство. М.: Колос, 2000. 407 с.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 14-е изд., 2 т. 2001. С. 205.
3. Патент №2311954 (РФ). Энтеросорбент и способ его получения / С.А. Кузнецова, М.Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов, Н.М. Ковальчук, Е.В. Веприкова, А.А. Лезова / 10.12.2007.
4. Веприкова Е.В., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. Получение энтеросорбентов из отходов окорки березы // Химия растительного сырья. 2005. №1. С. 65–70.
5. Alakurtti Sami, Makela Taru, Koskimies Salme, Yli-Kauhaluoma Jari Betulinol and its utilization. Pharmacological properties of the ubiquitous natural product betulin // European journal of pharmaceutical sciences 2006. Vol. 29. С. 1–13.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И ЗЕЛЕНОГО ЧАЯ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ РЕГЕНЕРАНТОВ ЗЕМЛЯНИКИ КРУПНОПЛОДНОЙ

Е.Г. Трофимова[1], Е.В. Амброс[2], Р.А. Толузакова[3], Т.И. Новикова[2]

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: shapolova@solid.nsc.ru

[2]Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090 (Россия)

[3]Томский сельскохозяйственный институт – филиал Новосибирского государственного аграрного университета, ул. К. Маркса, 19, Томск, 634009 (Россия)

Нестабильность урожаев сельскохозяйственных культур в Сибири требует внедрения более эффективных технологий возделывания, снижающих влияние стрессоров, в том числе с помощью регуляторов роста.

Известно, что ростостимулирующей активностью обладают препараты, содержащие кремний. Кремний оказывает существенное влияние на рост и развитие растений, повышает урожайность и улучшает качество продукции, повышает устойчивость растений к различным стрессовым воздействиям [1–3]. В том числе отмечено использование соединений кремния для индукции органогенеза *in vitro,* соматического эмбриогенеза, микроразмножения и криоконсервации культур, а также в производстве вторичных метаболитов. Разработано большое количество синтетических кремнийсодержащих препаратов, используемых для стимуляции роста и развития растений [4, 5]. Получение синтетических препаратов, как правило, сопряжено с загрязнением окружающей среды (экстракция органическими растворителями) и высокой стоимостью, что ограничивает их применение. Поэтому наиболее перспективно в настоящее время использование препаратов, содержащих биодоступный кремний и антиоксиданты, полученных из растительного сырья с помощью механохимических методов. Механокомпозиты такого типа имеют повышенную растворимость, сохраняют близкий к исходному натуральный состав и поэтому наиболее эффективно усваиваются растениями. При совместной механической обработке рисовой шелухи и зеленого чая проис-

ходит образование поверхностных комплексов кремния с катехинами за счет взаимодействия гидроксильных групп полифенолов зеленого чая с силанольными группами диоксида кремния рисовой шелухи. При добавлении воды комплексы переходят в раствор, существенно увеличивая концентрацию водорастворимых мономерных форм кремния за счет образования комплексов с катехинами [6, 7].

Целью данного исследования было изучение действия композита на основе биогенного диоксида кремния и катехинов, полученного методами механохимической активации из растительного сырья, на рост и развитие растений-регенерантов *F. ananassa* при адаптации к условиям *ex vitro*.

Объектом исследования служили растения-регенеранты F. ananassa из коллекции ЦСБС СО РАН, полученные методом клонального микроразмножения в возрасте четырех месяцев. При проведении эксперимента использовали следующие сорта и гибриды: «Солнечная полянка», «Царица», «Улыбка июня», гибрид «5-90-21», «Боровицкая» и «Фестивальная».

Для опыта отбирали регенеранты с высотой розетки 3,5–5,0 см, с 5–7 сформированными листьями, 2–6 корнями и корневой системой около 1,5–2,0 см. Опытную группу растений поливали водным раствором механокомпозита рисовой шелухи и зеленого чая (концентрация – 3 г/л). Контрольную группу увлажняли водным раствором, содержащим ¼ концентрации стандартных компонентов среды Мурасиге и Скуга. Продолжительность данного адаптационного периода составила 4 недели. Через 4 недели растения извлекали из культуральных сосудов и измеряли следующие ростовые параметры: количество листьев, количество корней, высоту розетки, длину корневой системы, определяли величину прироста данных показателей за исследуемый период.

Результаты исследования показали, что через 4 недели культивирования земляники крупноплодной в кассетах при поливе раствором механокомпозита рисовой шелухи и зеленого чая все изучаемые сорта показали достаточно высокую приживаемость растений-регенерантов (99,0–100%) по сравнению с контрольными вариантами (86,8–100%). При использовании данного препарата выявлено повышение приживаемости растений у сортов «Царица», «Фестивальная» и «Улыбка июня» на 13,2; 8,3 и 5,9% соответственно.

Было обнаружено стимулирующее влияние механокомпозита на рост надземной части растений-регенерантов. Прирост высоты розетки почти у всех исследованных сортов, обработанных препаратом, достоверно превышал контрольный вариант. В зависимости от генотипа высота розетки увеличилась относительно контроля в 1,3–4,1 раза, кроме сорта «Улыбка июня».

Почти у всех исследованных сортов, обработанных препаратом, наблюдался более интенсивный прирост корней по сравнению с контрольными вариантами. Длина корневой системы достоверно увеличивалась в 1,1–2,0 раза в зависимости от генотипа. Количество корней увеличивалось в 1,3–1,8 раза соответственно по сравнению с контрольной группой.

Полученные результаты подтверждают положительный синергический эффект активных компонентов и антиоксидантов механокомпозита, полученного из рисовой шелухи и зеленого чая, на процессы роста и развития растений-регенерантов разных сортов земляники крупноплодной, полученных путем микроклонального размножения, в ходе их адаптации к условиям *ex vitro*.

Список литературы

1. Liang Y., Sun W., Zhu Y.-G., Christie P. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: a review // Environmental Pollution. 2007. Vol. 147. Pp. 422–428.
2. Epstein E. Silicon: its manifold roles in plants // Ann. Appl. Biol. 2009. Vol. 155. N2. Pp. 155–160.
3. Ma J.F. Role of silicon in enhancing the resistance of plants to biotic and abiotic stresses // Soil Sci. Plant Nutr. 2004. Vol. 50. Pp. 11–18.
4. Шарынхан Д.Г. Синтетические и природные биостимуляторы Монголии: автореф. дисс. … докт. хим. наук. Иркутск, 2005. 49 с.
5. Догадина М.А., Митренко Д.А. Влияние биокремнийорганического стимулятора роста растений Мивал-Агро на продуктивность зерновых культур // Вестник ОрелГАУ. 2008. №3. С. 24–28.
6. Shapolova E.G., Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Mechanochemical processing of agricultural wastes into complex feed additives for animals // Journal of International Scientific Publications: Ecology & Safety. 2012. Vol. 6. N3. Pp. 65–77.
7. Shapolova E.G., Lomovsky O.I. Mechanochemical solubilization of silicon dioxide with polyphenol compounds of plant origin // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2013. Vol. 39. N7. Pp. 765–770.

СОДЕРЖАНИЕ УРСОЛОВОЙ И ОЛЕАНОЛОВОЙ КИСЛОТ В ЛИСТЬЯХ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА РОЗОЦВЕТНЫХ

Т.П. Кукина

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: kukina@nioch.nsc.ru

Наиболее распространенные тритерпеновые кислоты (ТТК) урсанового и олеананового ряда – урсоловая (УК) и олеаноловая (ОК). Они обладают выраженной биологической активностью в разнообразных медико-биологических тестах. В последнее время появился ряд обзоров, суммирующих данные по биологической активности УК и ОК [1–5]. При этом в ряде тестов ОК превосходит УК [1, 6]. Доказано противосклеротическое действие УК и ОК, превосходящее официнальный препарат. Производные УК обнаруживают противогрибковую и антимикробную активность. УК проявляет противовоспалительные и анельгезирующие свойства, сравнимые с действием аспирина и индометацина, при этом не обнаруживая побочного действия. В лечении экспериментального рака кожи эффективны УК и ОК [7]. Изучены цитотоксические свойства УК и структурно близких соединений [1]. Доказано антидиабетическое действие ТТК, сравнимое с эффектом эталонных препаратов – акарбозы, миглитола, 1-деоксиножиримицина, в том числе по механизму подавления активности α-глюкозидазы [8–9]. Выявлены антиоксидантные свойства [6, 10, 11].

УК и ОК широко представлены в растительном сырье, простые способы определения их содержания в экстрактах при поиске удобного источника их выделения является актуальной задачей. Основными аналитическими методиками определения УК и ОК являются газожидкостная хроматография метиловых эфиров [12] и УФ-спектрометрия производных [13, 14]. Наиболее адекватные результаты представляет методика, включающая выделение суммы УК и ОК высокоэффективной жидкостной хроматографией в препаративном варианте, а затем ХМС-анализ метилированной суммы [15]. УК и ОК трудно разделимы хроматографически. В растениях, где УК существенно преобладает над ОК, эти кислоты могут выделяться как единый компонент, обычно определяемый как УК (или эпи-УК). Жидкостная хроматография с масс-спектрометрической детекцией без дериватизации исследуемого образца также имеет ряд недостатков: примесь ОК менее 15% практически неразличима в суммарном масс-спектре без достаточно четкого разделения компонентов [16–18]. Большинство методик, в том числе гравиметрическая, имеют ряд недостатков, подробно описанных ранее [19, 20]. В разработанной нами методике [19, 20], основанной на ВЭЖ-хроматографии, сделана попытка минимизировать эти недостатки. Верификация результатов альтернативными методами подтвердила ее адекватность.

Сырье (листья) кизильника черноплодного *Cotoneaster melanocarpus* Fisch ex Blytt, яблони ягодной *Malus baccata*, груши уссурийской *Pyrus ussuriēnsis*, лапчатки странной *Potentilla paradoxa* Nutt. exTorr. et Gray, ирги *Amelánchier ovális*, шиповника *Rosa canina* заготовлено в июле на территории Новосибирской области (Академгородок и п. Огурцово), высушено при комнатной температуре. Пробоподготовка и анализ проведен, как описано ранее [19, 20]. В качестве экстрагента выбран метил-трет-бутиловый эфир, так как он обеспечивает эффективное извлечение тртитерпеновых соединений из растительного сырья, не уступая диэтиловому эфиру, в то же время лишен такого существенного недостатка, как образование перекисей, поэтому полученные лабораторным путем результаты могут быть масштабированы на пилотных и промышленных установках [21].

При анализе УК и ОК исследование может проводиться без выделения их из экстракта, необходимым условием является только обработка экстракта диазометаном для перевода свободных кислот в метиловые эфиры. В ходе анализа определяется суммарное содержание урсоловой (олеаноловой) кислоты в свободном виде и в виде нативного метилового эфира. Для более детального исследования требуется дополнительное фракционирование. Методика может быть расширена для анализа содержания в растительных экстрактах помоловой, маслиновой, коросоловой, бетулиновой кислот в свободной и ацетилированной форме, необходимо лишь вычислить поправочный коэффициент, отражающий природу кислоты, так как поглощение при 210 нм у различных соединений может не совпадать с таковым метилурсолата. Широкие пределы линейности обеспечивают высокую точность и воспроизводимость использованной методики.

Выходы экстрактов листьев в процентах от веса воздушно-сухого сырья представлены в таблице 1.

Таблица 1. Выход экстрактов листьев некоторых растений семейства розоцветных, %

N п/п	Вид сырья	Выход экстракта
1	Кизильник черноплодный	4,4
2	Яблоня ягодная	4,3
3	Груша уссурийская	4,0
4	Лапчатка странная	4,2
5	Ирга	3,8
6	Шиповник	1,9

Из таблицы следует, что наибольший выход липофильных компонентов представляет сырье кизильника. Таблица 2 отражает содержание УК и ОК в исследуемых образцах. Эксперименты выполнены на цельных экстрактах. В экстрактах листьев ирги и кизильника присутствуют ацетилурсоловая и ацетилолеаноловая кислоты в количествах, превышающих вес УК и ОК, в экстракте груши обнаружена помоловая кислота.

Таблицы свидетельствуют, что по содержанию УК выделяются листья кизильника, по ОК – яблони ягодной. Эти виды сырья могут использоваться для получения чистых препаратов или суммарного препарата с целевой активностью.

Таблица 2. Содержание УК и ОК в экстрактах и фракциях сырья растений семейства розоцветных

№ п/п	Содержание УК		Содержание ОК	
	в образце, %	в сырье, мг%	в образце, %	в сырье, мг%
1.	7,3	326	2,3	102
2.	6,5	256	4,1	176
3.	4,0	160	2,0	80
4.	2,3	97	0,9	36
5.	3,0	114	1,5	57
6.	0,2	4	0,1	2

Список литературы

1. Liu J. Pharmacology of oleanolic acid and ursolic acid // Journal of ethnopharmacology. 1995. Vol. 49. Pp. 57–68.
2. Ovesna Z., Kozics K., Slamenova D. Protective effects of ursolic acid and oleanolic acid in leukemic cells // Mutation Research. 2006. Vol. 600. Pp. 131−137.
3. Somova L.O., Nadar A., Rammanan, P., Shode F.O. Cardiovascular, antihyperlipidemic and antioxidant effects of oleanolic and ursolic acids in experimental hypertension // Phytomedicine. 2003. Vol. 10. Pp. 115−121.
4. Sultana N., Ata A. Oleanolic acid and related derivatives as medicinally important compounds // Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry. 2008. Vol. 23. N6. Pp. 739–756.
5. Sun H., Fang W.S., Wang W.Z., Hu C. Structure-activity relationships of oleanane- and ursane type triterpenoids // Botanical Studies. 2006. Vol. 47. Pp. 339–368.v
6. Yin M.C., Chan K.C. Nonenzymatic Antioxidative and Antiglycative Effects of Oleanolic Acid and Ursolic Acid // J. Agric. Food Chem. 2007. Vol. 55. N17. Pp. 7177–7181.
7. Tokuda H., Ohigashi H., Koshimizu K., Ito Y. Inhibitory effect of ursolic and oleanolic acids on skin tumor promotion by 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate // Cancer Lett. 1986. Vol. 33. N3. Pp. 648–651.
8. Ali M.S., Jahangir M., Shazad ul Hussan S., Choudhary M.I. Inhibition of α-glucosidase by oleanolic acid and its synthetic derivatives // Phytochemistry. 2002. Vol. 60. Pp. 295–299.
9. Hou W., Li Y., Zhang Q., Wei X. et al. Triterpene acids isolated from Lagerstroemia speciosa leaves as alpha-glucosidase inhibitors // Phytother. Res. 2009. Vol. 23, N5. Pp. 614–618.
10. Balanehru S., Nagarajan, B. Protective effect of oleanolic acid and ursolic acid against lipid peroxidation // Biochem. Int. 1991. B. 24. Pp. 981–990.
11. Yang Z.G., Li H.R., Wang L.Y. et al. Triterpenoids from Hippophae rhamnoides L. and Their Nitric Oxide Production-Inhibitory and DPPH Radical-Scavenging Activities // Chem. Pharm. Bull. 2007. Vol. 55. N1. Pp. 15–18.
12. Grigoresku E., Lazar M., Cascaval I. Hippophae rhamnoides IV. Terpenoid substances from the fruits of Hippophae rhamnoides // Farmacia. 1972. Vol. 20. N11. Pp. 659–664.
13. Муравьев И.А., Шатило В.В., Семенченко В.Ф. Спектрофотометрический метод количественного определения урсоловой кислоты // Химия природных соединений. 1972. №6. С. 738–740.
14. Новрузов Э.Н., Асланов С.М., Иманова А.А., Гасанова З.И. Урсоловая кислота из Hippophae rhamnoides // Химия природных соединений. 1979. №6. С. 868.
15. Рогачев А.Д., Комарова Н.И., Морозов С.В. и др. Фитохимическое исследование рододендрона Адамса Rhododendron adamsii Rehder. Количественное определение урсоловой и олеаноловой кислот в некоторых представителях семейства Ericaceae // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. №5. С. 571–574.
16. Frignetto R.T.S., Welendorf R.M., Nigro E.N. et al. Isolation of ursolic acid from apple peels by high speed counter-current chromatography // Food Chemistry. 2008. Vol. 106. N2. Pp. 767–771.
17. Novotny L., Abdel-Hamid M.E., Hamza H. et al. Development of LC–MS method for determination of ursolic acid: application to the analysis of ursolic acid in Staphylea holocarpa Hemsl // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2003. Vol. 31. N5. Pp. 961–968.
18. Liu C.H., Liu Y. Determination of ursolic acid in herba of Verbena officinalis by HPLC // Zhong guo Zhong Yao Za Zhi. 2002. Vol. 27. N12. Pp. 916–918.
19. Кукина Т.П., Байкова Е.В. Содержание урсоловой и олеаноловой кислот в некоторых видах шалфея // Проблемы современной науки: сборник науч. трудов. Ставрополь: Логос» 2011. С. 3–17.
20. Кукина Т.П. Содержание урсоловой и олеаноловой кислот в некоторых видах растений семейства Rosaceae // Science of Europe. 2016. №10. С. 12–15.
21. Патент №2460741 (РФ). Способ переработки березовой коры с получением бетулина и суберновых кислот / С.А. Попов, Л.П. Козлова, Л.М. Корнаухова, Э.Э. Шульц, А.В. Шпатов, Г.А. Толстиков

СОЧЕТАНИЕ «ИВОВОЙ ЭНЕРГЕТИКИ» С ЭКСТРАКЦИОННЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ

И.А. Елшин, Т.П. Кукина, О.И. Сальникова, Д.А. Каракай

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: kukina@nioch.nsc.ru

Современная экономика жестко привязана к источникам энергии. Истощение традиционных сырьевых запасов приводит к интенсификации альтернативной энергетики. Одним из трендов является так называемая «ивовая энергетика», играющая все большую роль в экономике таких стран, как Швеция, Германия, Франция, Великобритания. Наиболее развита «ивовая энергетика» в Швеции, где альтернативные источники энергии дают вклад до 30%. Опыт Швеции показывает, что с гектара ивовых посадок можно получить в год количество энергии, эквивалентное 5 т нефти. При использовании в качестве посадочного материала гибридов сибирской корзиночной ивы это количество реально удвоить. Энергетическая ценность ивовой и тополевой древесины на 30% ниже, чем у каменного угля, но выброс золы в 7–12 раз меньше. Неуклонно растет вклад биотоплива в энергетику Белоруссии, Польши, Литвы и Латвии. Выбор «энергетических» растений связан с быстрым накоплением биомассы представителями семейства ивовых. Улавливание атмосферного углекислого газа и конвертация его в органические вещества происходит в 8–10 раз быстрее, чем у растений большинства других семейств. Разработаны технологии выращивания «энергетических плантаций» и переработки биомассы дерева в техническую древесину, пеллеты, биоэтанол и метан [1]. В то же время внедрение ресурсо- и энергосберегающих процессов и технологий в лесопромышленный комплекс – одна из актуальных задач современности. Растения рода ива и тополь широко применяют в народной и официнальной медицине благодаря высокому содержанию спирто- и водорастворимых БАВ. Среди обнаруженных в этих растениях компонентов преобладают фенольные соединения: фенольные спирты и гликозиды, фенолкарбоновые кислоты, кумарины, флавоноиды, катехины, антоцианы, протоантоцианидины [2–4]. Многообразие биоактивных гидрофильных и липофильных соединений растений в сочетании с бурным развитием хроматографических методов их исследования дает возможность разработки теоретических основ комплексной переработки растительной биомассы быстрорастущих растений. Назрела необходимость углубленного изучения состава экстрактивных веществ, особенно липофильных, коим ранее уделялось наименьшее внимание, несмотря на доказанную активность таких веществ как фитостерины, тритерпеноиды, полипренолы и F-витаминное и антиоксидантное действие непредельных алифатических кислот. Именно липофильные соединения, составляющие до 15% массы растительного материала, наиболее легко поддаются хроматографическому профилированию, так как существуют многочисленные, постоянно пополняющиеся базы данных масс-спектров этих вторичных метаболитов. Анализ тритерпеновых и алифатических соединений из растительного сырья позволяет прогнозировать различные виды физиологической активности экстракта и выявить пути комплексного использования коры и древесной зелени ряда растений сибирской флоры.

Ареал естественного произрастания растений семейства ивовых в России более 20 млн га. В Новосибирской области ивовые представлены 14 основными видами дикорастущих ив и 5 видами тополей, не считая интродуцированных в декоративных и сельскохозяйственных целях, в связи с чем актуальна задача – выявление наиболее перспективных для комплексной переработки видов растений семейства ивовых Новосибирской области и вегетативных частей древесных растений на основе качественного и количественного анализа липофильных вторичных метаболитов.

Сырье ивы козьей и корзиночной заготовлено в Коченевском р-не НСО, о.п. Шагаловский в августе 2015 и 2016 г. Выход экстрактивных веществ из образцов сырья, а также кислых и нейтральных компонентов, полученных при омылении метил-трет-бутиловых экстрактов, представлены в таблице 1. МТБЭ экстрагируется от 3,0 до 4,0% веществ. Кислые компоненты составляют от 1,3 до 2,9% веса исследованного сырья.

Таблица 2 содержит данные о качественном и количественном составе фракций свободных и связанных кислот коры и листьев ивы белой корзиночной и козьей. Таблица 3 иллюстрирует состав преобладающих компонентов неомыляемых остатков экстрактов того же сырья.

Таблица 1. Выход экстрактивных веществ (ЭВ) из сырья сбора 2016 г. (% от массы воздушно-сухого сырья)

Растение	№ п/п	Сырье	Выход ЭВ	Выход НО	Выход кислот	Соотношение свободные / связанные
Salix caprea	1	Листья	3,92	0,98	2,90	1/1,6
	2	Побеги 1-2 г.	3,04	1,76	1,28	1/2
Salix viminalis	3	Листья	3,81	2,23	1,58	1,2/1
	4	Побеги 1-2 г.	3,45	0,73	2,73	1/1,6

Таблица 2. Кислоты, идентифицированные при помощи ХМС-анализа в сырье ивы козьей сбора 2015–2016 г. (мг/100 г сырья)

Компонент	1-16* сум.**	1-15 своб.	1-15 связ.	2-связ.	2-своб.	3-связ.	3-своб.	4-связ.	4-своб.
Миристиновая C_{14}	60,1	3,7	18,6	3,6	2,7	14,5	2,5		
Пентадекановая C_{15}	17,4	0,6	5,3	2,2	5,1	3,7	1,1		5,9
Пальмитиновая C_{16}	735,6	44,6	149,1	51,7	134,2	213,8	41,3	58,9	247,1
Маргариновая C_{17}	24,4	0,6	4,9	2,7	6,5	3,3	0,6		5,5
Стеариновая C_{18}	92,8	8,4	24,8	12,2	26,0	13,0	2,8	9,8	26,9
Олеиновая $C_{18:1}$	8,3	0,8	2,9			7,8	5,7	6,9	24,6
Линолевая $C_{18:2}$	131,8	22,4	40,1	18,1	45,0	128,6	12,7	234,0	271,0
Линоленовая $C_{18:3}$	323,3	82,0	103,5	13,5	33,3	422,9	40,4	101,5	140,4
Арахиновая C_{20}	66,6	13,0	16,7	8,7	15,3	6,1	1,5	6,5	17,8
Генэйкозановая C_{21}			3,0	1,9	3,9				10,5
Бегеновая C_{22}	151,0	74,0	39,2	16,2	53,4	13,2	5,6	17,0	62,4
Трикозановая C_{23}	29,7	6,9	8,3	4,0	13,3			4,4	26,2
Тетракозановая C_{24}	283,3	173,7	80,3	16,3	74,9	25,3	22,3	18,0	69,1
Пентакозановая C_{25}	52,3	0,5	4,8	7,6	13,6			9,2	28,7
Гексакозановая C_{26}	300,7	140,6	70,3	21,6	94,2	101,8	112,1	35,8	162,4
Гептакозановая C_{27}				8,9	12,4				
Октакозановая C_{28}	275,7	99,5	45,8	17,1	95,4	51,0	105,6	12,9	81,8
Нонакозановая C_{29}				5,6	8,5				
Триаконтановая C_{30}	154,7	60,4	24,9	11,7	49,7	2,3	7,1		
Дотриаконтановая C_{32}				1,6	10,8				

* – сырье собрано в 2016 году.
** – суммарные кислоты.

Таблица 3. Основные компоненты неомыляемого остатка, идентифицированные при помощи ХМС-анализа в сырье ивы козьей и корзиночной (мг/100 г сырья)

Компонент/образец	**1**	**2**	**3**	**4**
Трикозан	0,2	2,8	2,4	1,2
Пентакозан	1,2	36,2	19,2	49,9
Гептакозан	56,9	341,3	59,3	844,0
Нонакозан	54,2	285,0	5,2	60,9
Гентриаконтан	2,9	31,5	2,0	
Гексакозаналь	8,9	2,5	30,4	25,3
2-Гептакозанон	40,2		10,7	26,5
Октакозаналь		3,3		12,8
2-Нонакозанон	19,4		21,0	
Н-докозанол	2,1	7,5	34,4	5,8
Н-тетракозанол	33,7	9,5	30,2	5,5
Н-гексакозанол	98,4	22,8	738,1	35,9
Н-октакозанол			88,1	7,2
Сквален	3,0		0,4	0,1
α-Токоферол	4,9	1,2	34,9	7,1
β-Токоферол	0,2		5,4	
γ-Токоферол		0,5	3,9	4,4
Фитол	116,7	33,9	270,2	5,3
β-Ситостерин	191,6	141,4	301,7	230,8
β-Амирин	2,4	10,2	2,9	7,8
α-Амирин+лупеол	4,8	32,7	17,4	64,9
24-Метиленциклоартанол	1,9	43,7	12,5	16,5
Цитростадиенол	1,4	4,2	9,5	0,4
Ситостенон		73,5		3,8
Стигмаста-3,5-диен		33,3		46,0

Как следует из таблицы, основными компонентами являются линолевая, пальмитиновая и линоленовая кислоты, обнаруженные ранее в других видах ив [2–5], присутствует также значительное количество компонентов с длиной цепи 22–30 атомов углерода, ранее не обнаруженных в этом сырье. В качестве минорных компонентов найдены нечетные соединения.

Изученные виды сырья характеризуются высоким содержанием нормальных алканов. Кроме того, обнаружены небольшие количества непредельных углеводородов, алифатические альдегиды, спирты и кетоны с длиной цепи 21–31 атомов углерода. В листьях присутствуют высокоактивные фитол и сквален. Присутствие β-ситостерина и тритерпеновых спиртов в значительных количествах (220–350 мг на 100 г сырья и до 10% на вес экстракта) ставит изученное сырье в разряд источников этих ценных компонентов. В качестве минорных присутствуют фукостерин, кампестерин и лупенон.

Таким образом, результатом проведенного исследования явилось обнаружение в листьях и побегах ряда компонентов, не выявленных ранее, а также сопоставление количественных характеристик содержания БАВ в изученных видах сырья.

Список литературы

1. Volk T.A., Verwijst T., Tharakan P.J., Abrahamson L.P., White E.H. Growing fuel: a sustainability assessment of willow biomass crops // Front. Ecol. Environ. 2004. Vol. 2. N8. Pp. 411–418.
2. Буданцев Л.А. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. М.; СПб., 2009. Т. 2. 513 с.
3. Devappa R.K., Rakshit S.K., Dekker R.F.H. Forest biorefinery: Potential of poplar phytochemicals as value-added co-products // Biotechnology Advances. 2015. Vol. 3. N6. Part 1. Pp. 681–716.
4. Зузук Б.М., Куцик Р.В., Недоступ А.Т. и др. Ива белая *Salix alba* L. (Аналитический обзор) // Провизор. 2005. №15, 16, 17. С. 16–18; 27–29; 31–36.
5. Елшин И.А., Кукина Т.П. Биологически активные липофильные соединения *Salix alba* L. // Интернаука. 2016. №1, часть 2. С. 55–57.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ БЕТУЛИНА УКСУСНОЙ И ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

В.А. Левданский, А.В. Левданский

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

Известные способы получения диацилов бетулина в основном заключаются в ацилировании бетулина ангидридами или хлорангидридами соответствующих кислот в среде пиридина [1–3]. В работе [4] описан двухстадийный способ получения 3,28-дипропионата бетулина. Первая стадия осуществляется путем нагревания смеси бетулина с пропионовой кислотой в автоклаве в атмосфере азота при температуре 250 °С в течение 1,5 ч. На второй стадии выделенный и очищенный 28-пропионат бетулина обрабатывается новой порцией пропионовой кислоты при температуре 70 °С в течение 3,5 ч. Предложенный способ сложен технологически и требует большого избытка пропионовой кислоты, так, на этерификацию 0,2 г бетулина необходимо 200 мл пропионовой кислоты.

Высокая биологическая активность эфиров бетулина стимулирует разработку простых и эффективных способов их получения. Замена ангидридов и хлорангидридов органических кислот на доступные и дешевые кислоты позволит упростить и удешевить процесс получения сложных эфиров бетулина.

С целью разработки более совершенных методов синтеза диацетата и дипропионата бетулина в настоящей работе изучены реакции ацилилирования бетулина уксусной и пропионовой кислотами в среде толуола в присутствии ортофосфорной кислоты.

Известно [5], что при кипячении бетулина в уксусной кислоте в присутствии H_2SO_4 образуется 3-ацетат аллобетулина. Позднее в работе [6] было показано, что при замене H_2SO_4 на H_3PO_4 изомеризации бетулина не происходит и образуется 3,28-диацетат бетулина.

В продолжение работы по этерификации бетулина алифатическими кислотами впервые показано, что ацилирование бетулина уксусной или пропионовой кислотой в присутствии H_3PO_4 в среде толуола с удалением воды, выделяющейся в процессе реакции, приводит к образованию 3,28-диацетата бетулина или 3,28-дипропионата бетулина (рис. 1).

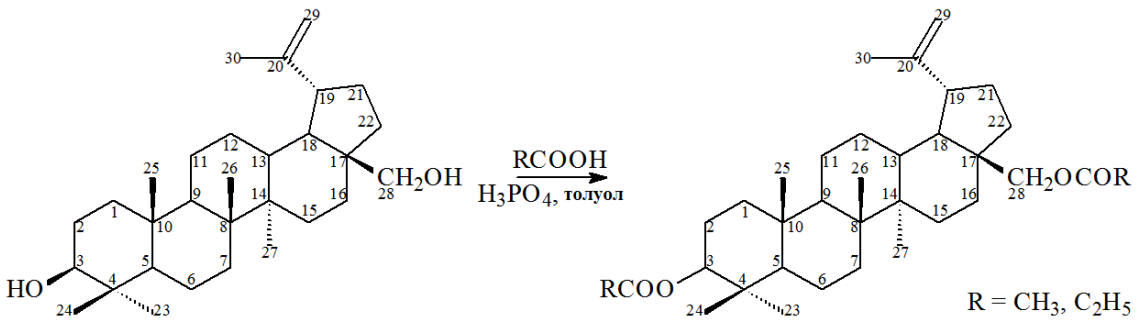


Рис. 1. Схема синтеза 3,28-диацетата и 3,28-дипропионата бетулина

Состав 3,28-диацетата бетулина или 3,28-дипропионата бетулина подтверждены элементным анализом, строение – методами ИК и ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры 3,28-диацетата бетулина или 3,28-дипропионата похожи, в них в отличие от ИК-спектра бетулина появляется интенсивная полоса поглощения C=O в области 1735–1738 $см^{-1}$. В ИК-спектре 3,28-диацетата бетулина характерными являются следующие полосы поглощения (ν,$см^{-1}$): 3068,96 (C=C); 2948,70; 2871,47 (C–H); 1738,27 (C=O); 1455,94; 1389,48; 1366,64 (C–C); 1244,74; 1151,11; 1106,76 (C–O–C). В ИК-спектре 3,28-дипропионата – (ν, $см^{-1}$): 3067,02 (C=C); 2956,98; 2871,82 (C–H); 1735,79; 1641,88 (C=O); 1461,80; 1423,84; 1389,97; 1355,27 (C–C); 1276,09; 1261,10; 1185,80; 1148,72; 1105,54; 1083,88 (C–O–C). Отсутствие полос поглощения в ИК-спектрах 3,28-диацетата бетулина или 3,28-дипропионата бетулина в области 3400–3450 $см^{-1}$ указывает на полное замещение гидроксильных групп в молекуле бетулина на ацильные группы.

Анализ ЯМР-спектров полученных эфиров бетулина подтвердил их строение. Присутствие в ^{1}H ЯМР-спектре сигналов протонов в области 4,72 и 4,55 м.д. для 3,28-диацетата бетулина и в области 4,71 и 4,61 м.д. для 3,28-дипропионата бетулина свидетельствует об устойчивости концевой двойной связи к изомеризации и окислению в выбранных условиях проведения реакции. Спектр ^{1}H ЯМР диацетата бетулина ($CDCl_3$, м.д., δ): 4,72 (1H, м, $=CH_2$); 4,55 (1H, м, $=CH_2$); 4,47 (1H, м, H3); 4,26 (1H, д, J10,7 Гц, H28); 3,86 (1H, д, J10,7 Гц, H28); 2,50 (1H, м, H19); 2,08 (3H, с, CH_3CO); 2,03 (3H, с, CH_3CO); 1,65; 1,02; 0,94; 0,82; 0,80 (все 3H, с, CH_3), что соответствует данным, приведенным в работе [6]. Спектр ^{1}H ЯМР дипропионата бетулина ($CDCl_3$, м.д., δ): 4,71 m (1H, $=CH_2$); 4,61 m (1H, $=CH_2$); 4,49 dd (J 10,75гц , J 5,65гц ,H-3); 4,29 dd (1H, J 12,1гц , J 1,4гц ,H-28); 3,87 d (1H, J 12,1 гц, H-28); 2,49(1H, ddd, J 11,2, J 11,2, J 5,76 гц, H-9); 2,37(2H, q, J 7,56 гц, H-32); 2,345 q, 2,347 (2H, J 35,36 7,56 гц, H-35); 1,70 s (3H,H-30); 1,18 t, 1,17t (6H, $2CH_3$, J32,33=J35,36 7,76 гц, H-33 и H-36); 1,16s, 0,99s, 0,88s 0,86s, 0,86s (15H, $5CH_3$, H-23, H-24, H-25, H-26, H-27), что соответствует данным, приведенным в работе [7].

В спектре ^{13}C ЯМР (рис. 2) присутствуют сигналы 34 атомов углерода, а в ^{13}C ЯМР спектре 3,28-дипропионата бетулина (рис. 3) – 36 атомов углерода, что соответствует их брутто-формулам $C_{34}H_{52}O_4$ и $C_{36}H_{56}O_4$.

Известно, что химический сдвиг атома углерода C3 бетулина, связанного с гидроксильной группой, наблюдается при 78–79 м.д., а сигнал атома углерода C28 – при 59–60 м.д. [8]. Анализ ^{13}C ЯМР спектров 3,28-диацетата бетулина и 3,28-дипропионата бетулина показал, что после ацилирования химический сдвиг атома углерода C3 смещается в слабое поле к 80–81 м.д., а атома углерода C28 – к 62–63 м.д., что подтверждает присутствие ацильных групп в полученных эфирах бетулина.

Впервые показано, что этерификация бетулина уксусной или пропионовой кислотой в присутствии ортофосфорной кислоты, с удалением воды, выделяющейся в процессе реакции, приводит к образованию, соответственно, 3,28-диацетата и 3,28-дипропионата бетулина. Состав полученных веществ подтвержден элементным анализом, а строение – методами ИК и ЯМР-спектроскопии.

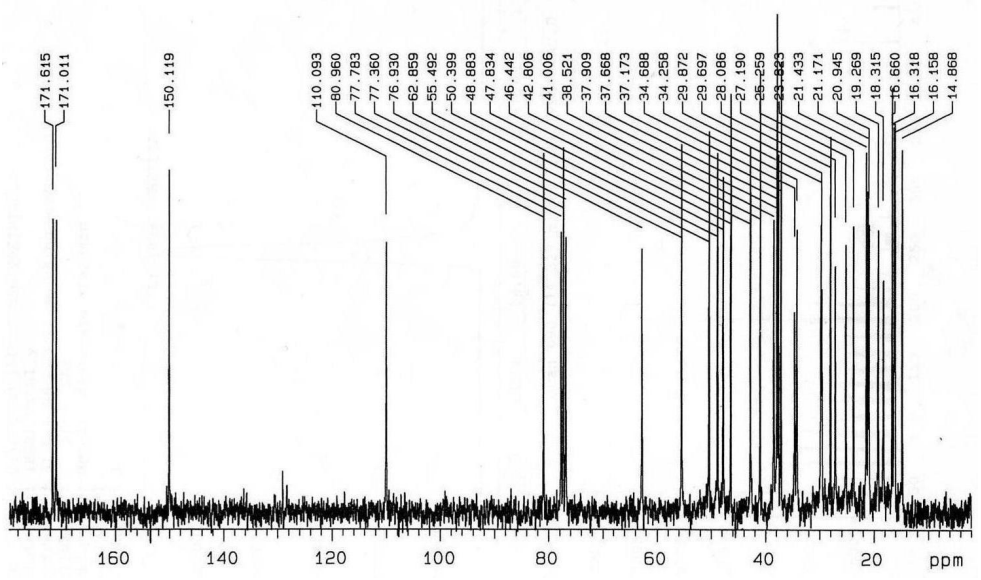


Рис. 2. ^{13}C ЯМР-спектр 3,28-диацетата бетулина

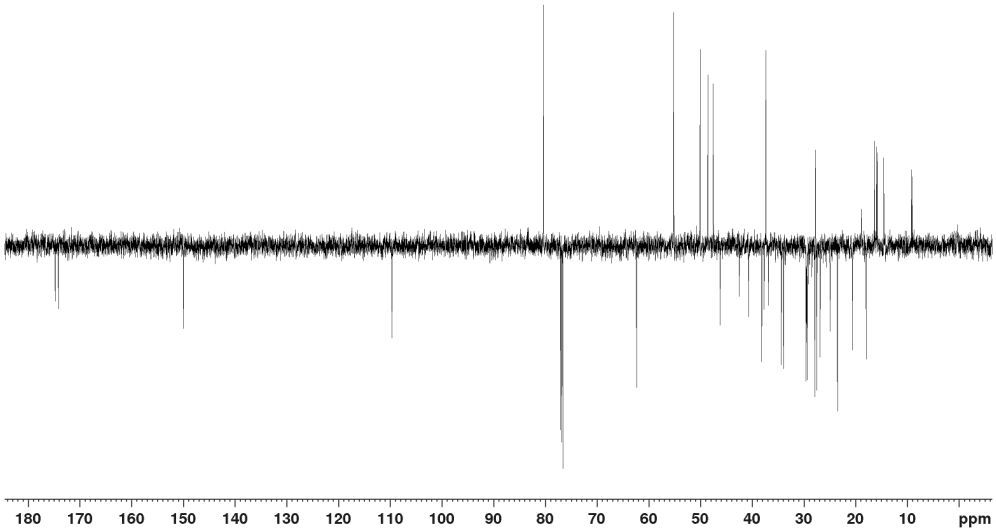


Рис. 3. ^{13}C ЯМР-спектр 3,28-дипроионата бетулина

Список литературы

1. Флехтер О.Б., Медведева Н.И., Карачурина Л.Т., Балтина Л.А., Галин Ф.З., Зарудий Ф.С., Толстиков Г.А. Синтез и фармакологическая активность эфиров бетулина, бетулиновой кислоты и аллобетулина // Хим.-фарм. журн. 2005. Т. 39, №8. С. 9–12.
2. Chue K.-T., Chang M.-S., Ten L.N. Synthesis and antibacterial activity of betulin esters. // Chem. Nat. Comp. 2011. Vol. 47, N4. Pp. 583–586.
3. Флехтер О.Б., Карачурина Л.Т., Поройков В.В., Нигматуллина Л.Р., Балтина Л.А., Зарудий Ф.С., Давыдова В.А., Спирихин Л.В., Байкова И.П., Галин Ф.З., Толстиков Г.А. Синтез эфиров тритерпеноидов группы лупана и их гепатопротекторная активность // Биоорг. химия. 2000. Т. 26, №3. С. 215–223.
4. Patent 2001288222 (JP). Polymer obtained from betulin and its production method / M. Tabata, Y. Sano, A. Ichikawa / 16.10.2001.
5. Barton D.H.R., Holness N.J. 18. Triterpenoids. Part V. Some relative configurations in rings C, D, and E of the β-amyrin and the lupeol group of triterpenoids. // J. Chem. Soc., 1952. Pp. 78–92.
6. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Влияние ортофосфорной кислоты на химические превращения бетулинола в бутаноле, изобутаноле и уксусной кислоте // Ж. СФУ. Химия. 2008. Т. 1, №4. С. 369–375.
7. Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Маляр Ю.Н., Соколенко В.А., Кузнецов Б.Н. Синтез дипропионата бетулина из бересты коры березы // Химия раститительного сырья. 2011. №4. С. 77–82.
8. Levdansky V.A., Levdansky A.V., Kuznetsov B.N. Sulfation of betulin with chlorosulfonic acid in dimethylformamide and dioxane // Russ. J. Bioorg. Chem. 2014. Vol. 40, N7. Pp. 748–751.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА АНТОЦИАНОВГОГО КОМПЛЕКСА ЭКСТРАКТА КЛУБНЕЙ КАРТОФЕЛЯ СОРТА «АМЕТИСТ»

А.Н. Сидоров, В.И. Дейнека, В.К. Тохтарь

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия), e-mail: sidorov_3-1@mail.ru

Антоцианы в кислой среде существуют в виде окрашенной флавилиевой формы, которой обязаны своей окраской плоды, цветки, листья и другие части растений. Благодаря этому свойству антоцианы могут заменить синтетические красители в пищевых и медицинских отраслях. Замена приведет к устранению негативного влияния синтетических веществ на здоровье человека.

Высокий уровень накопления антоцианов можно обнаружить по окраске растительного материала (от бледно-розовой до темно-фиолетовой и даже черной). В этом плане семейство пасленовых включает в себя широкий спектр растений, которые могут быть использованы в качестве источников антоцианов. Однако, например, баклажан (*Solanum melongena* L.) даже при интенсивной темно-фиолетовой окраске плодов является небогатым источником, так как антоцианы накапливаются только в тонкой кожице плодов [1]. К этой группе можно отнести и экзотические сорта фиолетовых томатов (*S. lycopersicum*) [2] и сладкого перца (*Capsicum annuum*) [3].

В то же время экзотические сорта фиолетового картофеля (*S. tuberosum*) можно считать перспективными источниками антоцианов в связи с тем, что накопление антоцианов наблюдается в объеме всего клубня.

Для исследования были выбраны клубни картофеля сорта «Аметист», выращенные на экспериментальном участке Ботанического сада НИУ БелГУ. Клубни данного сорта картофеля были окрашены не только на поверхности, но и внутри плода, хотя окраска там была неравномерной и не отличалась высокой интенсивностью.

Экстракцию антоцианов проводили 0,1 М водным раствором соляной кислоты. Отделенный от твердого остатка фильтрованием через бумажный фильтр подвергали очистке методом твердофазной экстракции. Для этого использовали насадочные картриджи (патроны) ДИАПАК С18 (БИОХИММАК СТ, Москва).

Количественное определение антоцианов выполняли для нескольких срезов одного и того же корнеплода спектрофотометрическим методом в пересчете на цианидин-3-глюкозид хлорид. Расчеты показали, что средняя концентрация антоцианов в клубнях картофеля составила 1,426 г/100 г ± 0,25.

ВЭЖХ-определение проводили на хроматографе фирмы Agilient Infinity 1200 с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детектором в режиме ESI. В ходе работы использовали градиентный режим, состоящий из двух компонентов подвижной фазы:

А: 8 об. % CH_3CN и 10 об.% муравьиной кислоты в дистиллированной воде;

Б: 20 об. % CH_3CN и 10 об.% муравьиной кислоты в дистиллированной воде.

Режим градиента: 0 мин – 100% А; 20 мин – 100% Б; до 30 мин – изократическая выдержка; 31 мин – 0% Б; 40 мин – релаксация системы в 100% А. Скорость подвижной фазы составляла 0,2 мл/мин.

В качестве стационарной фазы использовали колонку 2,1 × 150 мм Kromasil 100-5C18. Хроматограмма антоцианового комплекса картофеля представлена на рисунке 1.

По параметрам удерживания и по электронным спектрам (рис. 2), пяти основных компонентов антоцианового комплекса можно сказать о том, что он представлен ацилированными производными и дельфинидинового и цианидинового рядов.

Но для более полной характеристики антоцианов был использован анализ масс-спектров (молекулярных ионов и продуктов фрагментации), который вместе с параметрами электронных спектров позволил сделать ряд выводов о строении найденных в картофеле антоцианов (табл.).

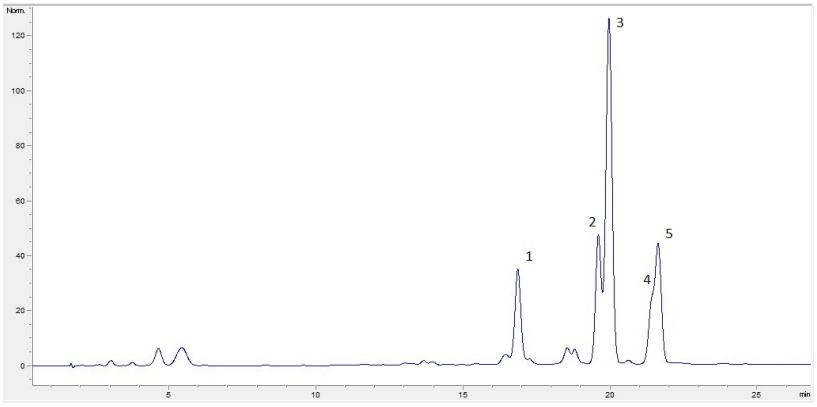


Рис. 1. Хроматограмма антоцианового комплекса мякоти картофеля

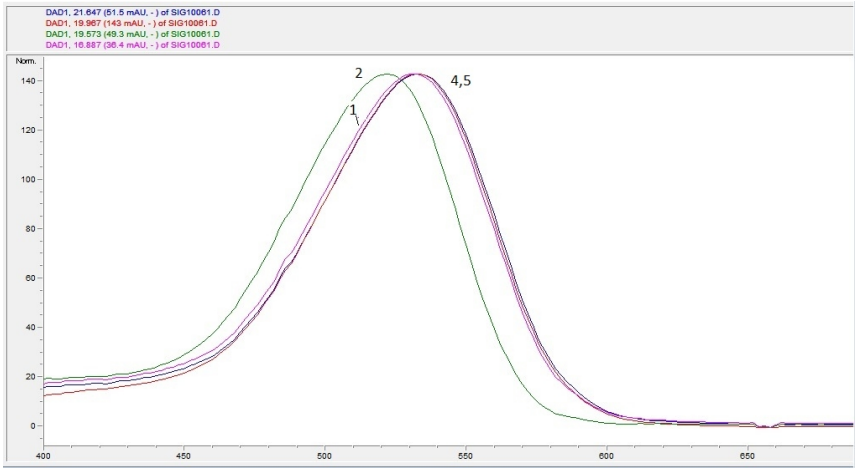


Рис. 2. Электронные спектры основных пиков антоцианового комплекса

Соотнесение пиков антоцианового комплекса исследуемого объекта

№ пика	Название антоцианандина	M/z
1	петунидин-3-(*пара*-кумароилрутинозид)-5-глюкозид	933,2
2	пеонидин-3-(*пара*-кумароилрутинозид)-5-глюкозид	917,2
3	мальвидин-3-(*пара*-кумароилрутинозид)-5-глюкозид	947,2
4	пеонидин-3-(ферулоилрутинозид)-5-глюкозид	947,2
5	мальвидин-3-(ферулоилрутинозид)-5-глюкозид	977,2

Таким образом, исследованный сорт картофеля синтезирует в мякоти корнеплода сложные ацилированные антоцианы, которые считаются более устойчивыми по сравнению с неацилированными производными. Но было установлено также, что при варке клубней данного картофеля в течение 20 мин наблюдается потеря антоцианов до 107,7 мг/100 г готового продукта, что доказывает возможность получения пищи, обогащенной важнейшими водорастворимыми антиоксидантами. При дальнейшем кипячении (1 ч) концентрация антоцианов падает до 18,5 мг/100 г. При этом качественный состав остается практически неизменным.

Список литературы

1. Azuma K., Ohyama A.K., Ippoushi K., Ichiyanagi T.A., Takeuchi A., Saito T., Fukuoka H. Structures and Antioxidant Activity of Anthocyanins in Many Accessions of Eggplant and Its Related Species // J. Agric. Food Chem. 2008. Vol. 56. Pp. 10154–10159.
2. Mes P.J., Boches P., Myers J.R. Characterization of Tomatoes Expressing Anthocyanin in the Fruit // J. Amer. Soc. Hort. Sci. 2008. Vol. 133. Pp. 262–269.
3. Sadilova E., Stintzing F.C., Carle R. Anthocyanins, Colour and Antioxidant Properties of Eggplant (*Solanum melongena* L.) and Violet Pepper (*Capsicum annuum* L.) Peel Extracts // Z. Naturforsch. 2006. Vol. 61c. Pp. 527–535.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ ЭКСТРАКТА ЧАГИ *INONOTUS OBLIQUUS* (PERS.) PIL

И.А. Шпирная, Я.П. Лебедев, М.О. Шаймухаметова, Р.М. Баширова, В.О. Цветков

Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа (Россия), e-mail: i-shia@yandex.ru

Чага *Inonotus obliquus* (Ach. ex Pers.) Pilát – официнальное сырье, используемое в народной и официальной медицине России, скандинавских стран, Канады, Кореи при лечении различных, в том числе и опухолевых заболеваний желудочно-кишечного тракта, печени, бронхо-легочной системы и других органов. Наиболее известны российские препараты на его основе «Бефунгин», «Чаги настой», «Чаговит», «Чагалюкс» и «Биокомпозит Фун-ги» [1]. Чага включена в состав таких тонизирующих напитков, как «Morning Chaga», «Sisel Kaffe» Латте. Финская корпорация NordicNordic выпускает трюфели с чагой и пр.

Считается, что противоопухолевая, иммуномодулирующая и тонизирующая активность экстракта *I. obliquus* связана с наличием полифенолоксикарбонового комплекса (включающего меланин, полифены), тритерпеноидов, полисахаридов [2].

Тем не менее химический состав и механизмы действия экстрактов чаги изучены недостаточно. В связи с этим изучение состава водных извлечений чаги, полученных при различных режимах экстракции, является актуальной задачей. Нами исследованы образцы чаги, собранных в октябре 2016 года (после заморозков) на территории республики Башкортостан.

Материал и методы исследований. Для получения водного извлечения использовали навеску размолотой чаги массой 10 г. Навеску заливали 300 мл дистиллированной воды и проводили кипячение суспензии в течение одного часа. Процедуру повторяли трижды. Полученные водные экстракты объединяли и упаривали под вакуумом при температуре 60 °С. Высушенное водное извлечение обрабатывали гексаном в соотношении 1:10. Далее гексановый экстракт анализировали. Гексаном же экстрагировали липофильные вещества, оставшиеся в шроте.

Полученный экстракт исследовали методом газовой хроматографии, на газовом хроматографе Trace 1310 ГХ с масс-селективным детектором Thermo ISQ.

Результаты исследований. Из высушенного водного экстракта чаги были проэкстрагированы гексаном липофильные соединения тритерпеновых соединения: эргостерол, ланостерол, бетулин и инотодиол (рис. 1). Причем последний доминировал.

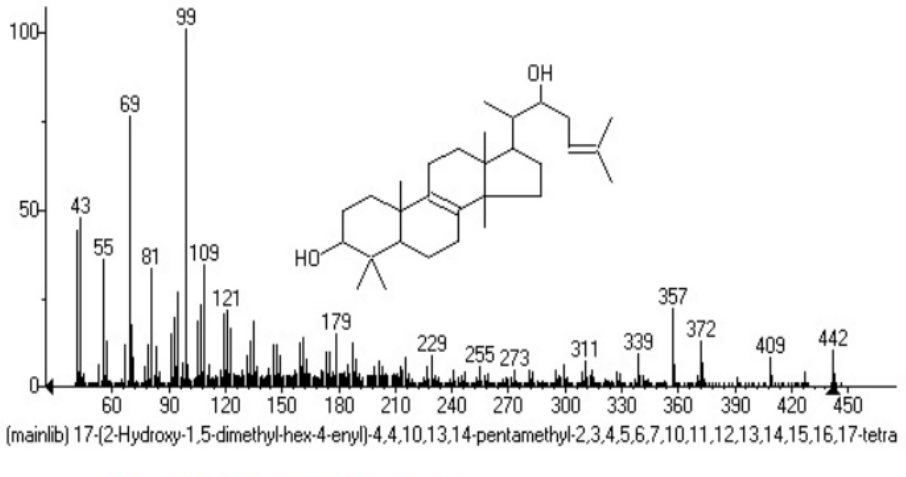


Рис. 1. Масс-спектр инотодиола

Как известно, указанные соединения не растворяются в воде. Очевидно, что в высушенном водном экстракте тритерпеноиды присутствовали в виде олеогелей – комплексов с различными фенольными и углеводными лигандами. Воздействие гексана нарушало межмолекулярные взаимодействия, что приводило к освобождению индивидуальных гидрофобных соединений. Очевидно, главную роль в комплексообразовании играет гидрофобное взаимодействие циклопентанпергидрофенантренового цикла [3].

Особый интерес привлекает обнаружение ланостанового тритерпеноида – инотодиола, обладающего высокой противоопухолевой активностью. В основе противоопухолевой активности лежит его способность активировать апоптозные каскады активации каспаз, что было продемонстрировано на клетках мышиной лейкемии P388 [4]. На культуре клеток печени показано, что экстракты чаги подавляют рост опухолевых клеток через каскад реакций, регулируемых циклинзависимыми киназами [5].

Инотодиол снижает уровень экспрессии белка циклина E и повышает уровень экспрессии p27 белка, тем самым изменяя цикл клеток аденокарциномы яичников SKOV3 [6]. Экстракт чаги подавляет экспрессию белков вирусов Эпштейна – Барра BZLF-1, вызывающих карциному желудка [7].

Учитывая, что после водной экстракции сырья чаги в шроте остаются другие гидрофобные соединения, нами предпринята попытка изучить состав соединений, экстрагируемых гексаном из высушенного шрота, оставшегося после извлечения водорастворимых соединений.

Наибольший интерес представляет тозилгидразон 2-тропилпропаналя, выделенный из гексанового экстракта шрота (рис. 2), рассматриваемый как перспективное противодиабетическое средство. Данное соединение характерно для листьев растения семейства сумаховых Ланнеи *Lannea coromendalica* (Houtt.) [8], оно ингибирует Cdk5 циклин зависимую киназу 5 в панкреатических бета-клетках.

Доминирующей фракцией шрота оказался сквален – предшественник всех стероидных соединений чаги (рис. 3), влияющих на метаболизм стероидов, что может быть использовано в диетотерапии сердечно-сосудистых заболеваний.

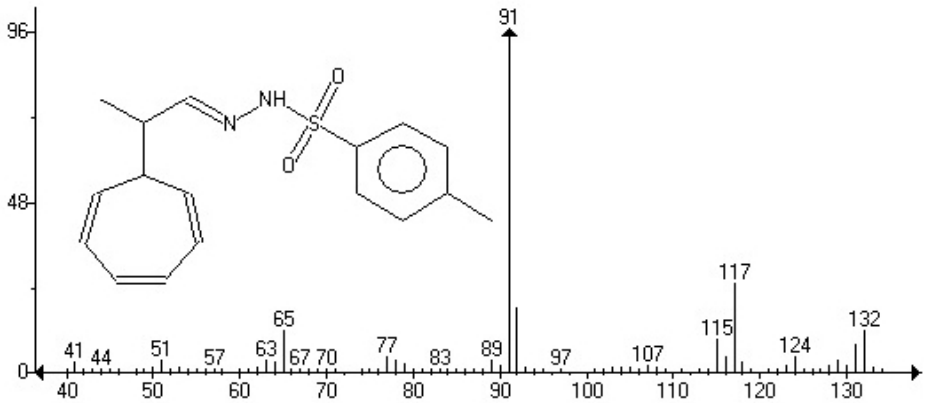


Рис. 2. Хромато-масс-спектр тозилгидразон 2-тропилпропаналя

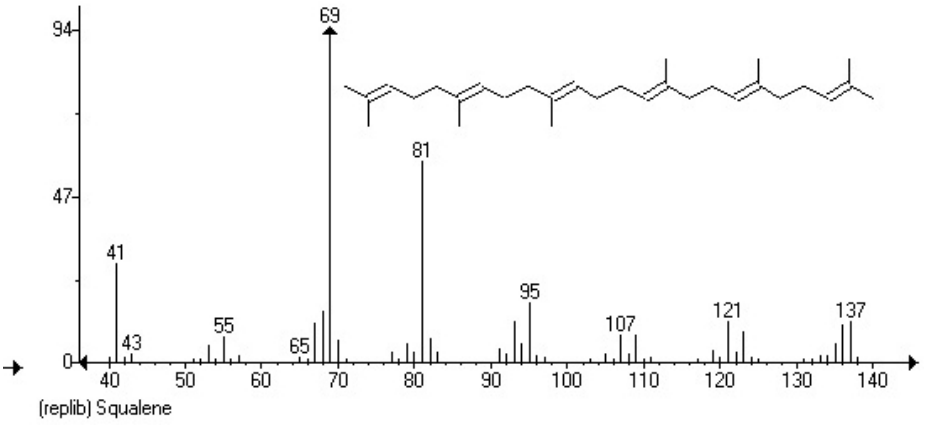


Рис. 3. Хромато-масс-спектр сквалена

Таким образом, эргостерол, ланостерол, бетулин и инотодиол находятся в водных экстрактах чаги в виде олеогеля, что повышает эффективность усвоения терапевтически важных соединений *Inonotus obliquus.* Наличие коньюгированного инотодиола в водных извлечениях чаги можно использовать в качестве маркера подлинности экстрактов.

Из гексанового экстракта шрота выделен сквален, на основе которого создаются нанопрепараты с высоким сродством к мишеням на поверхности опухолевых клеток, нарушающих липидный обмен и регенерацию плазматической мембраны. Принимая во внимание его противоопухолевые, иммуностимулирующие и фотопротекторные свойства [9], шрот чаги можно рассматривать как потенциальную основу косметических средств для защиты от рака кожи.

Список литературы

1. Шашкина М.Я., Шашкин П.Н., Сергеев А.В., Горяйнова Л.К. Чага, чаговит, чаголюкс как средство профилактики и лечения больных. М., 2008. 80 с.
2. Сысоева М.А. Высокоактивные антиоксиданты на основе гриба *Inonotus obliquus:* автореф. дис. ... докт. хим. наук. Казань, 2009. 32 с.
3. Иоффе Д.В. Стерины как комплексообразователи // Успехи химии. 1986. Т. LV, вып. 2. С. 333–349.
4. Nomura M., Takahashi T, Uesugi A, Tanaka R, Kobayashi S. Inotodiol, a lanostane triterpenoid, from *Inonotus obliquus* inhibits cell proliferation through caspase-3-dependent apoptosis // Anticancer Res. 2008. Vol. 28(5A). Pp. 2691–2696.
5. Youn M.J., Kim J.K., Park S.Y., Kim Y., Kim S.J., Lee J.S. et al. Chaga mushroom (*Inonotus obliquus*) induces G0/G1 arrest and apoptosis in human hepatoma HepG2 cells // World J. Gastroenterol. 2008. Vol. 14 (4). Pp. 511–517.
6. Yang B.A.I., Long Y.E., Xiaojing L.I. et al Effect of Inotodiol on Cell Proliferation and Apoptosis in Human Ovary Cancer SKOV3 Cells // J. Practical Obstetrics and Gynecology. 2013. Vol. 6.
7. Lee S., Cho H. Anti-tumor effect of *Inonotus obliquus* in xenograft animals with EBV+human gastric carcinoma // Korean J. of Microbiology. 2016. Vol. 52, N4. Pp. 482-486
8. Premjanu N., Jaynthy C. Antidiabetic activity of Phytochemical isolated from *Lannea coromendelica* leaves – an in silico approach // J. Chemical and Pharmaceutical Sciences. 2014. Pp. 41–44
9. Wołosik K., Knaś M., Zalewska A., Niczyporuk M., Przystupa A.W. The importance and perspective of plant-based squalene in cosmetology // J. Cosmet. Sci. 2013. Vol. 64 (1). P. 5.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ВЕРХОВОГО ФУСКУМ-ТОРФА

Н.В. Чухарева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634034 (Россия), e-mail: Natasha@tpu.ru

Введение. ГК классифицируют как высокомолекулярные оксиароматические хинонкарбоновые кислоты, уникальной особенностью которых является общий тип строения с рядом существенных различий, обусловленных спецификой ядерной части и периферии, богатой функциональными кислыми группами. В соответствии с [1, 2], доля низкомолекулярных фракций во многом определяет уникальную реакционную способность и позволяет отнести данные природные объекты к группе биологически активных веществ, характеризующихся рядом полезных свойств, в том числе и антиоксидантной активностью (АО). Поэтому использование методов, влияющих на увеличение этих фракций в макромолекуле, позволит получать препараты с заданным качеством.

Согласно [3], к таким методам относится низкотемпературная термообработка торфа в среде собственных газов разложения, которая, кроме структурных изменений ГК, приводит к увеличению выхода этих ценных групповых составляющих из исходного вещества. Другим способом, влияющим на изменение характеристик макромолекулы, является обработка ГК методом кислотного гидролиза. В связи с изложенным выше, очевидна актуальность определения влияния сочетания указанных методов (модификации) на изменение АО ГК.

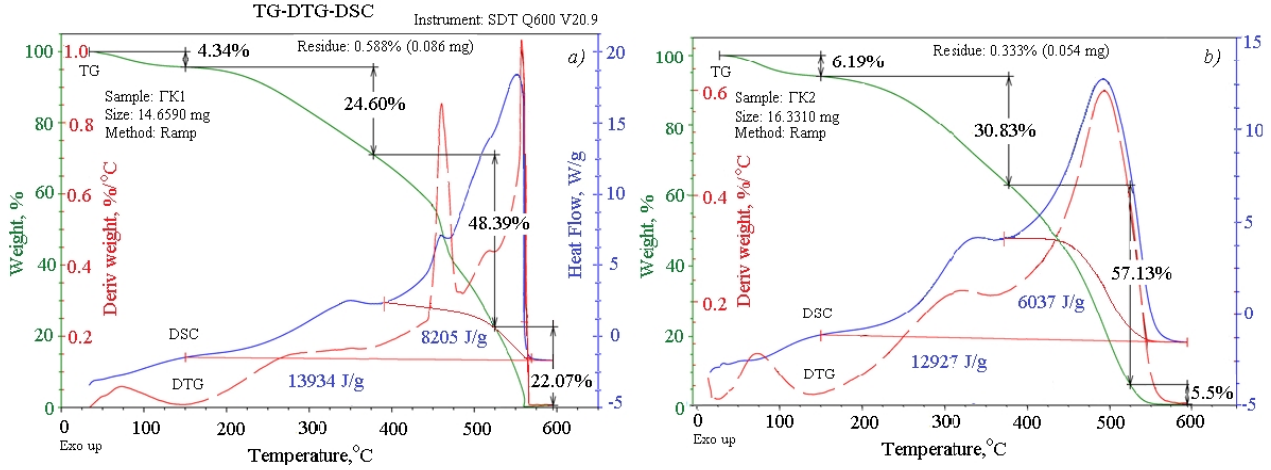
Экспериментальная часть. ГК были получены, согласно [4], из воздушно-сухого (ГК1) и термообработанного торфа верхового фускум-торфа степени разложения 5% с последовательной обработкой 10%-ными растворами HCl и HF на кипящей водяной бане (ГК2) в соответствии с методикой [5].

Структурные изменения ГК фиксировали при помощи анализатора SDT Q 600 при нагреве образцов со скоростью 10 °С/мин до 700 °С в атмосфере воздуха (скорость подачи – 100 мл/мин) в открытых платиновых тиглях вместимостью 90 мкл. В результате получали данные: потеря массы вещества (TG, %), тепловые эффекты разложения (DSC, Дж/г), скорость потери массы (DTG, %/°С).

АО ГК (1% раствор в 0,1н NaO) регистрировали при помощи метода катодной вольтамперометрии на анализаторе «ТА2». Определяли степень уменьшения тока электровосстановления кислорода в зависимости от времени протекания процесса (3, 6, 9 мин) при концентрации антиоксиданта в буферном растворе 0,1%, 0,01%, 0,001% с дальнейшим расчетом коэффициента АО (К, мкмоль/л·мин), согласно [2].

Обсуждение результатов. Результаты дифференциально-термического анализа образцов представлены в виде термограмм на рисунке, исходя из которых были установлены кинетические параметры для TG, DSC и DTG кривых с распределением по двум температурным областям и рассчитан коэффициент Z (табл. 1), определяющий вклад периферии в макромолекулу ГК (отношение потери массы образца в низкотемпературной области 150-380 °С (I) к потере массы в высокотемпературной области 380–700 °С (II)). Разделение параметров по указанным областям I и II проведено в соответствии с тем, что, выше 380 °С происходит разложение ядерной части макромолекул гуминовых кислот [5, 6].

Связь между характеристическими параметрами кривых DSC, DTG, TG и особенностями, обусловленными влиянием модификации на структуру ГК, выражена в том, что для образца ГК2 было отмечено снижение экзотермического эффекта и изменение формы DTG-кривой с уменьшением на ней количества максимумов. Это связано с удалением термоустойчивых единиц, ранее разлагавшихся в ГК1 при 460 °С и 556 °С и формированием дополнительных менее устойчивых к воздействию температуры и окислению фрагментов под влиянием комбинированного воздействия (рис. 1). Полученное наглядно подтверждено большей потерей массы образца ГК2 в низкотемпературной области I по сравнению с данными для ГК1, и, как следствие, увеличением коэффициента Z (табл. 1), что является результатом изменения соотношения между долями ядерной части и периферии в сторону увеличения последней в макромолекуле гуминовых кислот.



Термоокислительная деструкция гуминовых кислот верхового фускум-торфа: а) ГК1; b) ГК2

Таблица 1. Кинетические параметры термоокислительной деструкции гуминовых кислот

ГК	Тепловой эффект по температурным областям, %		Температуры максимумов по DTG, °С				Потеря массы по температурным областям, %		Z
	I	II	1max	2max	3max	4max	I	II	
ГК1	41,1	58,9	350,3	460,4	518,8	556,8	24,60	70,46	0,35
ГК2	53,3	46,7	320,1	–	493,2	–	30,83	62,63	0,49

Реакционная способность ГК2 с кислородом и его активными радикалами по сравнению с ГК1 выше (табл. 2). При этом отмечено, что максимальные значения коэффициента АО характерны для всех образцов с концентрацией 0,1%. Уменьшение концентрации до 0,01% приводит к существенному снижению К. Разница между данными для 0,01 и 0,001% р-ров ГК незначительна.

Активное взаимодействие образцов с O_2 и свободными радикалами может быть обусловлено образованием в результате модификации гуминовых кислот дополнительных структур по типу «хинон» и «семихинон», наряду с карбоксильными группами, на увеличение которых, в результате предварительного нагрева торфа, ранее было указано в работе [7, 8].

Таблица 2. Антиоксидантная активность гуминовых кислот

ГК	К, мкмоль/л·мин при концентрации ГК в ячейке буферного раствора, %								
	0,1			0,01			0,001		
ГК1	2,011	2,046	2,028	0,560	0,562	0,559	0,356	0,367	0,350
ГК2	4,220	4,291	4,276	0,788	0,751	0,764	0,696	0,690	0,704

Выводы. В ходе проведенного исследования показано, что сочетание методов предварительной термической модификации верхового фускум-торфа и последовательного кислотного гидролиза полученных гуминовых кислот приводит к изменению кинетических закономерностей термоокислительной деструкции в результате изменения доли периферических структурных единиц и доли ядерной части макромолекулы. Полученные закономерности положительно влияют на увеличение антиоксидантной активности, более выраженной при концентрации ГК в ячейке буферного раствора 0,1%.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (договор №15-44-00090) и правительства ХМАО–Югры (договор №07/16.0246-10/16-ЮГУ-173).

Список литературы

1. Нечаев Л.В., Чайковская О.Н., Соколова И.В. К вопросу о воздействии излучения на антиоксидантную активность гуминовых кислот верхового торфяника васюганского болота // Вестник Томского гос. пед. ун-та. 2011. №5. С. 107–111.
2. Короткова Е.И. Вольтамперометрический метод определения суммарной активности антиоксидантов в объектах искусственного и природного происхождения: дис. … докт. хим. наук. Томск, 2009. 383 с.
3. Chukhareva N.V., Maslov S.G., Sartakov M.P. Modification of Peat Humic Acids // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2015. Vol. 6 (6). Pp. 1516–1524.
4. Chukhareva N.V., Sartakov M.P., Korotchenko T.V. Alteration in elemental and functional composition of heated peat humic acids (Article number 01004) // MATEC Web of Conferences. 2016. Vol. 85. Pp. 1–8.
5. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Гуминовые препараты // Научные труды Тюменского СХИ. 1971. Т. 14. 266 с.
6. Sartakov M.P., Lapshina E.D., Osnitsky E.M., Zarov E.A., Deryabina Y.M. The thermal stability comparative analysis of humic acids in the sphagnous peat of the Western Siberia Taiga Zone raised bogs // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. Vol. 7 (5). Pp. 1311–1320.
7. Тарновская Л.И. Закономерности изменения группового состава торфа в процессе термолиза: дис. … канд. техн. наук. Томск, 1985. 199 с.
8. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Новиков А.А. Исследование гуминовых кислот исходных и термообработанных торфов Томской области. Томск, 2010. 192 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Л.А. Макеева[1], В.А. Вавилин[2], И.О. Ломовский[1]

[1] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: makeeva_lyuda@inbox.ru

[2] Научно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики, ул. Тимакова, 2/12, Новосибирск, 630117 (Россия)

Механохимия активно применяется при переработке растительного сырья с целью получения ряда биологически активных веществ. Содержание биологически активных веществ мало относительно содержания основных компонентов растительного сырья, таких как лигнин, целлюлоза. В связи с этим очень важным является повышение выхода биологически активных веществ в процессах экстракции. Механохимическая обработка позволяет не только увеличить экстракционные выходы и получить вещества, которые обычным образом экстрагировать до-

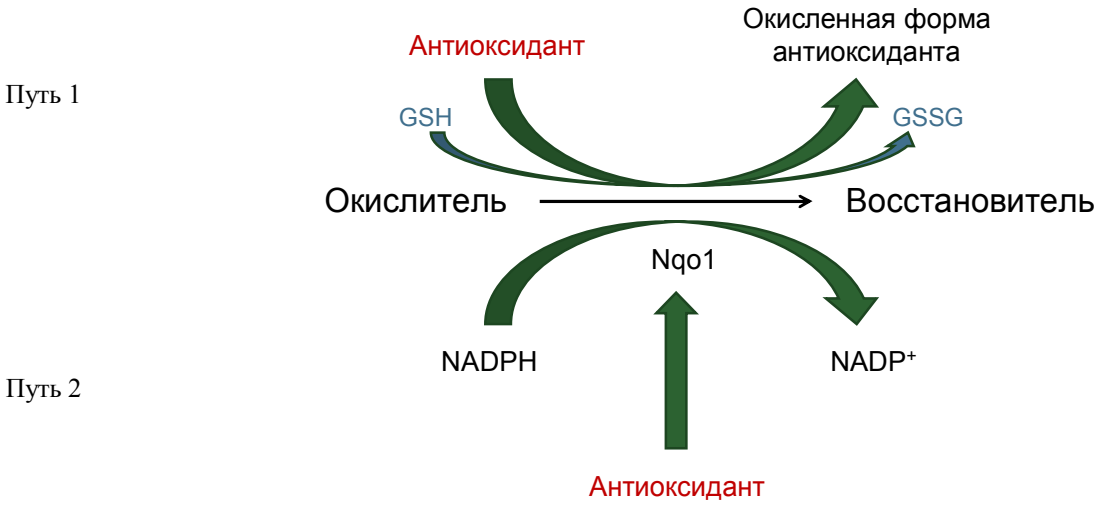
вольно сложно, но и отличается экологичностью технологических процессов, а также отвечает многим требованиям «Зеленой химии» [1]. Данный подход показал высокую эффективность, однако биологическая активность полученных продуктов исследована слабо. Кроме изменения свойств веществ, проявляющих основную биологическую активность, во время механохимической обработки возможно протекание реакций минорных компонентов и интенсификация экстракции побочных веществ, что может значительно изменить спектр биологической активности продуктов [2]. Важно также отметить, что растительное сырье является многокомпонентной системой переменного состава. Все это делает необходимым характеризацию физико-химических свойств механохимически обработанного растительного сырья, а также оценку их биологических эффектов.

Цель данной работы – проведение физико-химической характеризации продуктов механохимической обработки растительного сырья и изучение профиля их антиоксидантной активности (АОА).

Для исследования были отобраны три вида сырья: трава зверобоя, зеленый чай и лузга риса. Проведена механохимическая обработка травы зверобоя с щелочью, зеленого чая с аскорбиновой кислотой и лузги риса с катехинами зеленого чая. В исходном растительном сырье и полученных механокомпозитах было определено содержание основных действующих веществ (гиперицина, катехинов и мономерных форм кремния соответственно). Показано, что механохимическая активация приводит к увеличению выхода основных действующих веществ при проведении последующей экстракции. Также проведен химический групповой анализ гравиметрическим методом, позволяющий оценить содержание экстрактивных веществ, целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина в исследуемых препаратах и исходном растительном сырье.

Основным критерием в изучении биологического эффекта явилась антиоксидантная активность препаратов. Исследование антиоксидантной активности препаратов проводились в *in vitro* и *in vivo* условиях. *In vitro* антиоксидантная активность, измеренная электрохимическим методом, определяется содержанием легкоокисляемых водорастворимых веществ в составе растительного сырья. *In vivo* исследование проводилось на мышах в условиях окислительного стресса, вызванного введением хлорида кадмия в течение 7 дней. Для получения более целостной картины биологических свойств изучаемых продуктов *in vivo* исследование включало оценку нескольких маркеров окислительного стресса. Исследование ферментативного звена антиоксидантной защиты проводилось на основе оценки экспрессии гена NADPH – хинон оксидоредуктаза 1 (*Nqo1*) [3]. Для этого мышам вводили образцы исходного сырья и механокомпозиты, после чего осуществляли забой мышей, забор образцов печени, выделение РНК, проведение обратной транскрипции и проведение ПЦР с детекцией в реальном времени. Неферментативными маркерами окислительного стресса являются эндогенные антиоксиданты, например глутатион. Если уровень окислительного стресса возрастает, то происходит накопление глутатиона окисленного (GSSG). Количественное измерение соотношения глутатиона восстановленного к окисленному (GSH/GSSG) в крови экспериментальных животных методом капиллярного электрофореза позволяет оценить силу окислительного стресса [4].

Фенольные вещества, попадая в организм, способны проявлять антиоксидантное действие по двум направлениям (рис.). Первое – это напрямую восстанавливать окислители, таким образом сохраняя внутренние ресурсы организма (эндогенные антиоксиданты). Второй путь – косвенный. Фенольный вещества способны к индукции гена Nqo1, фермент которого катализирует реакцию восстановления окислителей посредством NADPH.



Пути проявления антиоксидантных свойств фенольными веществами

Влияние введения исходного сырья и механокомпозитов на уровень экспрессии гена Nqo1 и отношение концентрации GSH/GSSG при окислительном стрессе

		Уровень экспрессии гена Nqo1 нормированный на контроль	Отношение концентрации GSH/GSSG нормированное на контроль
Трава зверобоя	Контроль	1,0 ± 0,3	1,0 ± 0,2
	Введение $CdCl_2$	–	0,87 ± 0,04
	Введение $CdCl_2$ и исходного сырья	2,8 ± 1,5	1,0 ± 0,2
	Введение $CdCl_2$ и механокомпозита	0,9 ± 0,1	1,6 ± 0,2
Зеленый чай	Контроль	1,0 ± 0,3	1,0 ± 0,3
	Введение $CdCl_2$	–	0,7 ± 0,3
	Введение $CdCl_2$ и исходного сырья	1,5 ± 0,5	0,9 ± 0,2
	Введение $CdCl_2$ и механокомпозита	1,2 ± 0,3	0,59 ± 0,07
Лузга риса	Контроль	1,0 ± 0,3	1,0 ± 0,3
	Введение $CdCl_2$	–	0,7 ± 0,3
	Введение $CdCl_2$ и исходного сырья	0,77 ± 0,08	0,39 ± 0,04
	Введение $CdCl_2$ и механокомпозита	0,51 ± 0,06	0,32 ± 0,02

Сопоставляя все данные (табл.), полученные для каждой пары образцов (механокомпозита и исходного сырья), сделаны следующие выводы:

1. Трава зверобоя, имеющая высокое содержание минорных компонентов относительно основного действующего вещества – гиперицина, вероятно, способна проявлять антиоксидантные свойства посредством индукции гена антиоксидантной защиты – Nqo1. А механокомпозит травы зверобоя, в котором содержание гиперицина заметно увеличено, проявляет антиоксидантные свойства напрямую.

2. Зеленый чай, возможно, проявляет незначительные антиоксидантные свойства за счет индукции экспрессии гена Nqo1. Механокомпозит зеленого чая не показал способности к индукции гена Nqo1 в связи с содержанием в своем составе аскорбиновой кислоты, являющейся ингибитором индукции данного гена.

3. Лузга риса проявляет прооксидантные свойства, снижая уровень экспрессии гена Nqo1. Увеличенное содержание водорастворимого кремния в механокомпозите лузги риса приводит к увеличению прооксидантных свойств.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект 0301-2016-0018) и комплексной программы Сибирского отделения РАН №II.2П/V.45-8.

Список литературы

1. Lomovsky O., Bychkov A., Lomovsky I. Mechanical Pretreatment // Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery. Elsevier, 2016. Pp. 23–55.
2. Orlov D.V., Lomovskiy I.O., Lomovskiy O.I. Quercetin stability under mechanical stress in the presence of plant-based polymer // Periódico Tchê Química. 2017. Vol. 14. N27. Pp. 83–91.
3. Bensasson R.V. et al. Two-step mechanism of induction of the gene expression of a prototypic cancer-protective enzyme by diphenols // Chemical research in toxicology. 2008. Vol. 21. N4. Pp. 805–812.
4. Kong Y. et al. Optimization stacking by transient pseudo-isotachophoresis for capillary electrophoresis: example analysis of plasma glutathione // Journal of Chromatography B. 2003. Vol. 795. N1. Pp. 9–15.

ЛИПОФИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОРНЕЙ БУБЕНЧИКА ЛИЛИЕЛИСТНОГО *A. LILIFOLIA* (L.) A. DC

Я.П. Лебедев, В.С. Тансыккужина, Р.М. Баширова

Башкирский государственный университет, Уфа (Россия)

Представители рода Бубенчик *Adenophora* Fisch. семейства *Campanulaceae* – *A. khasiana* (Hook. F. et Thoms., *A. potaninii* Korsh, *A. pereskiifolia* (Fischer ex Schultes) G. Don, *A. capillaris* Hemsl., *A. polyantha*, *A. axilliflora*, *A. stenanthina* (Ledeb.) Kitag., A. *paniculata* Nannf.*A. coronopifolia* Fischer, *A. lilifolia* (L.) *A. DC.*, *A. trachelioides* Maxim., *A. remotiflora Kom.*, *A. tricuspidata* (Fischer ex Schultes)A. DC. и *A. verticillata* Fischer широко используются как в пищу, так и в народной и традиционной медицине России и Восточной Азии [1]. В России из сладких корней бубенчика готовили каши [2], в Корее порошок корней *A. remotiflora* используют для улучшения цвета, вкуса и текстуры соевого сыра Тофу [3]. Наряду с корнями в качестве ингредиента пищевых добавок предлагают использовать листья *A. triphylla* [4].

В народной медицине России и Китая представители рода Бубенчик применяют при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, нервной и дыхательной системы, при простудах и сухом непродуктивном кашле, при стенокардии, атеросклерозе, импотенции [5], анемии [6, 7]. Противоанемическое действие связано с высоким содержанием железа в корнях [8]. Препараты из *Adenophora* оказывают противоязвенное, отхаркивающее, седативное, противосудорожное, антиатерогенное, общеукрепляющее и тонизирующее, а также гемостатическое действие [9].

В то же время популярный на Урале и в Сибири бубенчик лилиелистный *A. lilifolia* изучен недостаточно. Ранее нами было показано наличие в метанольном экстракте корней мелицитозы, лупеола и γ-ситостерина [10] и в этанольном – лупенона, бета-ситостерола, производных фталевой кислоты [11].

Учитывая наличие тритерпеновых соединений в корне, нами проведены исследования гексанового экстракта корней *A. lilifolia,* заготовленных в Зианчуринском районе республики Башкортостан в июле 2016 г.

Материал и методы исследований. Высушенные корни *A. lilifolia* размалывали и экстрагировали в течение 2 суток при комнатной температуре метанолом. Соотношение сырье-экстрагент (1 : 10). Далее экстракт замораживали в течение 10 суток для отделения от сахаров, кристаллизующихся при охлаждении. Метанольный экстракт упаривали и сухой экстракт растворяли в гексане.

Полученный экстракт исследовали методом газовой хроматографии, на газовом хроматографе Trace 1310 ГХ с масс-селективным детектором Thermo ISQ

Результаты и обсуждение. В гексановом экстракте корней бубенчика были идентифицированы жирные кислоты метилпальмитат, метиллинолеат (рис. 1, 2). Причем по содержанию метиловый эфир линолевой кислоты лидировал.

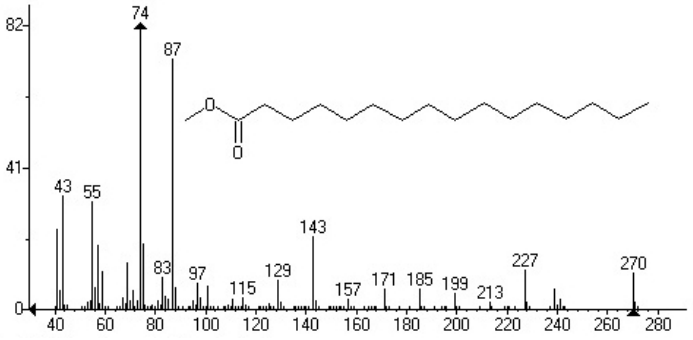


Рис. 1. Хромато-масс-спектр метилпальмитата

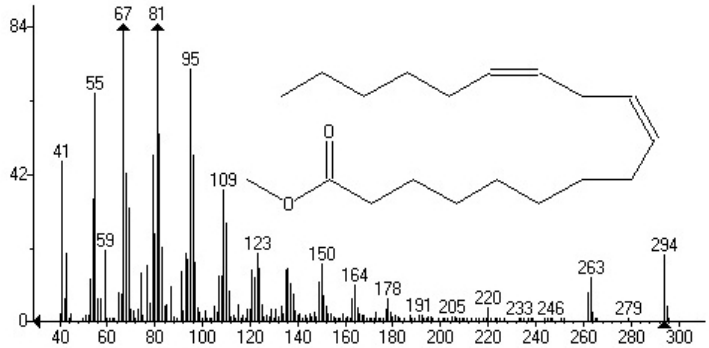


Рис. 2. Хромато-масс-спектр метиллинолеата

Представляет интерес обнаружение олеамида – амида олеиновой кислоты (рис. 3), обладающего различными фармакологическими эффектами, в том числе каннабиоидо-подобной активностью, способностью индуцировать сон, снижать восприятие боли.

Олеамид способен модулировать функции иммунных клеток, действуя совместно с эндогенными каннабиоидами ANA.

С наличием лупенона (рис. 4) и лупеола (рис. 5) в *A. triphylla var. japonica* связывают влияние экстрактов бубенчика на функциональную активность адипоцитов [12] и эффективность при различных воспалительных заболеваний легких [13].

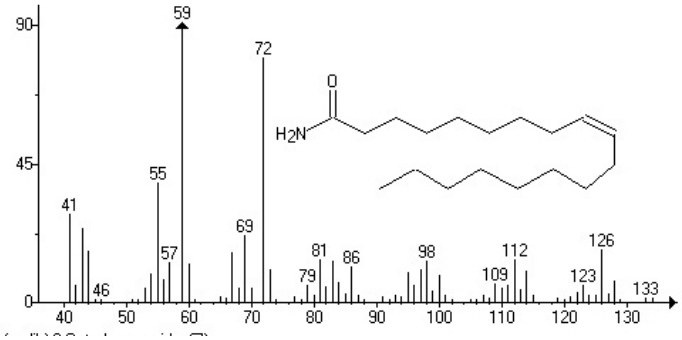


Рис. 3. Хромато-масс-спектр олеамида

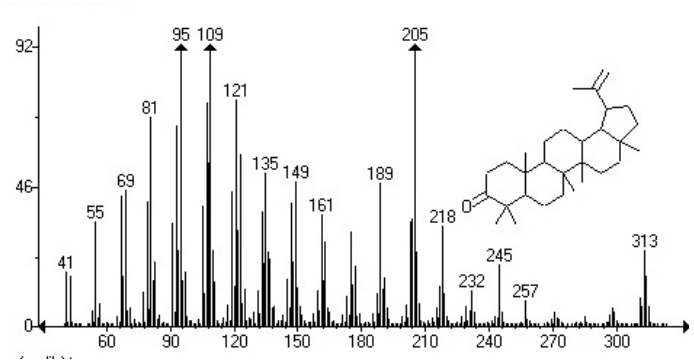


Рис. 4. Хромато-масс-спектр лупенона

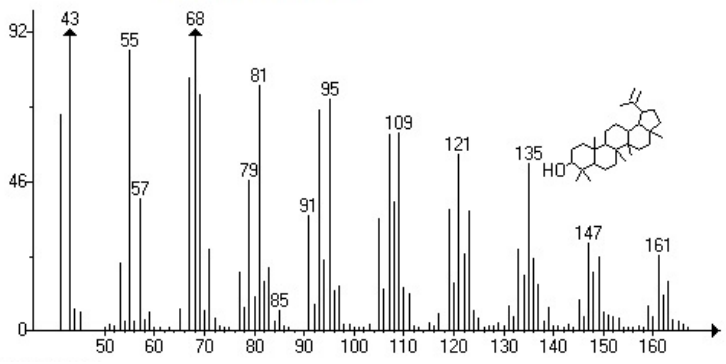


Рис. 5. Хромато-масс-спектр лупеола

Лупеол – активный цитостатик, он вызывает супрессию роста клеток промиелоцитарного лейкоза HL-60, индуцируя их апоптоз. Этот тритерпеноид активен в отношении клеток человеческой крупноклеточной бронхолегочной карциномы линии NSGLG-N6. Лупеол ингибирует развитие эпителиальных клеток пупочной меланомы HUVEC, в отношении культуры опухоли A2780 проявляет слабую активность, но не влияет на рост опухолей мышей SK-MEL-2, A549 и PI6-FI0 (меланомы). Кроме того, лупеол селективно ингибирует топоизомеразу II человека [14].

В экстракте корней бубенчика обнаружен также γ-ситостерин, обладающий антиатерогенной активностью. Учитывая, что ранее в корнях бубенчика было установлено довольно высокое содержание пектина, полученные результаты позволяют рассматривать *A. lilifolia* как потенциальную основу для производства детоксикационных средств и нутрицевиков, рекомендуемых для профилактики ожирения.

Список литературы

1. Perry L.M., Metzger J. Medicinal plants of East and Southeast Asia: attributed properties and uses. MIT Press, 1980. P. 65.
2. Кучеров Е.В. Дикорастущие пищевые растения Башкирии и их использование. Уфа, 1990. 160 с.
3. Kim A.-J., Son E.-S. Quality Characteristics of Inner Beauty Food (Mosidae Tofu) by the Addition of A. remotiflora Powder // Korean J. Food Culture. 2012. Vol. 27 (4). Pp. 367–373.
4. Kim J.H., Hong J.Y., Shin S.R., Yoon K.Y. Comparison of antioxidant activity in wild plant (Adenophora triphylla) leaves and roots as a potential source of functional foods // Int. J. Food Sci Nutr. 2009. Vol. 60. N2. Pp. 150–161.
5. Kim A., Im M., Ma J.Y. Ethanol extract of Remotiflori radix induces endoplasmic reticulum stress-mediated cell death through AMPK/mTOR signaling in human prostate cancer cells // Sci. Rep. 2015. N5. P. 8394.
6. Ефремов А.П., Шретер А.И. Травник для мужчин. М.: Асадаль, 1996. 352 с.

7. Lee I.S., Yang E.J., Kim H.S., Chung S.K., Furukawa F., Nishikawa A. Suppressive effects of Adenophora triphylla extracts on in vitro tumor cell growth and in vivo gastric epithelial proliferation // Anticancer Res. 2000. Vol. 20 (5A). Pp. 3227–3331.
8. Андреева И.З., Баширова Р.М., Абрамова Л.М. Биохимическая характеристика растений бубенчика лилиелистного A. lilifolia (L.) A. DC. в связи с перспективой введения в культуру // С.-х. биол. 2008. №5. С. 103–106.
9. Некратова Н.А., Высочина Г.И., Зибарева Л.Н., Кукушкина Т.А., Мирошниченко Е.В. К изучению биохимического состава некоторых видов рода A. Fisch. (сем. Campanulaceae) // Вестник Томского гос. ун-та. 2007. Вып. 305. С. 197–201.
10. Лебедев Я.П., Тансыккужина В.С. Исследование химического состава корней бубенчика лилиелистного // Фармацевтическое образование, современные аспекты науки и практики: материалы Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Уфа: Изд-во ООО АИНСИ, 2016. С. 132–135.
11. Баширова Р.М., Кудашкина Н.В., Грицаенко Д.И., Галкин Е.Г. Вторичные метаболиты корней бубенчика лилиелистного Adenophora lilifolia (L.) A.DC // Аграрная Россия. 2012. №10. С. 14–16.
12. Ahn E.K., Oh J.S. Lupenone isolated from Adenophora triphylla var. japonica extract inhibits adipogenic differentiation through the down regulation of PPARγ in 3T3-L1 cells // Phytother. Res. 2013. Vol. 27 (5). Pp. 761–766.
13. Yoon Y.P., Lee H.J., Lee D.U., Lee S.K., Hong J.H., Lee C. J. Effects of Lupenone, Lupeol, and Taraxerol Derived from Adenophora triphylla on the Gene Expression and Production of Airway MUC5AC Mucin // Tuberc. Respir. Dis (Seoul). 2015. Vol. 78 (3). Pp. 210–217.
14. Wal P., Wal A., Sharma G., Rai A.K. Biological Activities of Lupeol // Systematic Reviews in Pharmacy 2011. Vol. 2, N2. Pp. 96–103.

ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КЛУБНЕЙ КАРТОФЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИСАХАРИДОВ

С.С. Халиков[1], А.А. Малюга[2], Н.С. Чуликова[2]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, 29, Москва, 1119991 (Россия), e-mail: salavatkhalikov@mail.ru

[2] Сибирский научно-исследовательский институт земледелия и химизации сельского хозяйства СФНЦА РАН, Краснообск, 630501 (Россия)

Введение. Среди различных приемов, позволяющих защитить картофель от болезней, наиболее экономичным и экологически безопасным является протравливание клубней. Ежегодная высокая инфицированность семенных клубней [1] обусловливает необходимость обязательного предпосадочного протравливания клубней. Для прямого подавления и уничтожения патогенов в основном используются химические препараты контактного и системного действия, которые снижают жизнеспособность либо вызывают гибель возбудителя, прерывая его инфекционный цикл. Этим достигается уничтожение инфекции на клубнях и их защита от возбудителей почвенно-клубневых инфекций как во время хранения, так и во время прорастания. Данный прием в определенной мере также препятствуют поражению клубней нового урожая.

Однако пестициды требуют пристального внимания и изучения из-за их токсического воздействия на окружающую среду. Одним из путей повышения безопасности данного метода является совершенствование ассортимента пестицидов, направленное на улучшение их санитарно-гигиенических и экологических характеристик, высокую эффективность в сочетании с малой опасностью для теплокровных животных и окружающей среды [2].

Целью настоящей работы является механохимический синтез и изучение биологической эффективности препаратов-протравителей на основе карбендазима (БМК) и полисахаридов. Полученные при этом протравители исследованы в период хранения и вегетации в отношении ризоктониоза и сухих гнилей, а также их влияния на продуктивность культуры.

Экспериментальная часть. Карбендазим (БМК)-[N-(Бензимидазолил-2)-О-метилкарбамат] – действующее вещество (ДВ) пестицидов из класса бензимидазолов, один из первых системных фунгицидов, который используется и в настоящее время [3]. БМК плохо растворим в воде, и для изменения его растворимости использовали метод совместной механообработки БМК с полисахаридами арабиногалактан (АГ) и гидроксиэтилкрахмал (ГЭК) [4]. Полученные при этом композиции были исследованы на растворимость в воде, дисперсность, а также методами ИК-спектроскопии и термического анализа для подтверждения стабильности БМК при механообработке (м/о) и образования межмолекулярных комплексов.

Для подтверждения биологической эффективности приготовленные по механохимической технологии композиции БМК были переданы на испытания. Объектами изучения были картофель (*Solanum tuberosum* L.), ризоктониоз картофеля (*Rhizoctonia solani* Küch.), сухие гнили при хранении (*Fusarium* spp. и *Phoma exiqua* sp.).

Эксперименты проводили на сорте картофеля Любава в хранилище и на полях стационара СибНИИЗиХ СФНЦА РАН в ОПХ «Элитное» Новосибирской области, почвенно-климатические условия которого типичны

для лесостепной зоны Западной Сибири в период 2013-2014 гг. Клубни картофеля обрабатывали фунгицидами-протравителями (в том числе инновационными композициями БМК с полимерами) осенью (для определения их биологической эффективности в отношении гнилей при хранении) и весной (против ризоктониоза). В качестве эталона (химического контроля) был выбран разрешенный для применения в РФ препарат на основе БМК – Колфуго Супер, КС (200 г/л). Норма расхода рабочей жидкости при осеннем и весеннем протравливании составляла соответственно 0,25 л/т и 10 л/т, согласно «Списку пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории РФ» [5].

Осенью клубни картофеля, взятые из-под картофелеуборочного комбайна, опрыскивали изучаемыми препаратами в течение 48 ч после их уборки. Нормы расхода композиций БМК были взяты на уровне химического контроля Колфуго Супер, с учетом длительного нахождения обработанных клубней в хранении (8 месяцев), в связи с чем наблюдается разложение и адсорбция почвой действующих веществ.

Образцы клубней массой 20 кг, обработанные фунгицидами перед закладкой на хранение, в четырехкратной повторности, хранили в массе картофеля в закроме. Весной их анализировали на пораженность гнилями. Здоровые клубни высаживали в полевом опыте для изучения последействия пестицида на ризоктониоз и урожайность. Густота посадки – 35,7 тыс. растений/га, площадь питания – 0,28 м^2. Размер делянок – 16,8 м^2, повторность трехкратная.

Весной вновь отобранные посадочные клубни были обработаны композициями БМК с полимерами и высажены в поле для определения биологической эффективности препаратов в период вегетации против ризоктониоза. Нормы расхода этих композиций были снижены в пять раз в сравнении с химическим контролем. Площадь делянки под вариантом опыта составила 16,8 м^2. Густота посадки – 35,7 тыс. растений/га, площадь питания – 0,28 м^2. Повторность опыта трехкратная.

Основные элементы технологии возделывания картофеля соответствовали общепринятым для данного региона [6]. Опыт закладывали согласно методике проведения полевых исследований [7] на естественном инфекционном фоне *R. solani*. Учет пораженности растений картофеля ризоктониозом проводили через 4, 10 недель после посадки культуры по методике J. Frank [8]. В период вегетации также проводили наблюдения за фенологией растений [9]. Результаты обработаны с применением прикладного пакета программ СНЕДЕКОР [10]. Схемы опытов по осеннему и весеннему применению препаратов на основе БМК представлены в таблице.

Состав препаратов и схема опыта с протравливанием клубней картофеля

Вариант	Состав композиций, условия получения*, содержание БМК	Норма расхода препарата на тонну клубней картофеля			
		по препарату		по действующему веществу	
		осень	весна	осень	весна
Контроль, без обработки	–	–		–	
Колфуго Супер КС, химический контроль	БМК (200 г/л); 20%	250 мл		50 г	
Препарат №1	БМК/АГ (1/10); 9%	555 г	100 г	50 г	10 г
Препарат №2	БМК/ГЭК (1/5); 16,6%	300 г	60 г	50 г	10 г

*препараты №1 и №2 получены на валковой шаровой мельнице (ВШМ) LE-101 при механообработке в течение 4 ч.

Обсуждение результатов. По результатам ИК-спектральных исследований было показано, что деструкции БМК при его механообработке с полисахаридами не происходит, а расширение характеристичных полос поглощения БМК говорит об образовании межмолекулярных водородных связей между молекулами БМК и полимеров.

Данные термического анализа показали, что при совместной механообработке БМК с полисахаридами происходит смещение термоэффектов БМК в область в более высоких температур, т.е. образуются энергетически более стабильные системы.

Анализ растворимости БМК и его композиций указывает на то, что все полученные композиции БМК обладают повышенной водорастворимостью по сравнению с исходной субстанцией БМК, причем наибольшая растворимость БМК наблюдается у препарата №1, что предполагает и соответствующее увеличение биологической активности.

Биологические исследования показали, что изучаемые композиции БМК с полимерами (далее препараты №1 и №2 – см. табл.) обладали более высокой эффективностью в отношении возбудителей сухих гнилей при хранении, чем стандартный фунгицид-протравитель-Колфуго Супер. Установлено, что оба препарата при протравливании клубней осенью показали высокую биологическую эффективность против возбудителей фузариозов и фомоза – 92–93%, тогда как у Колфуго Супер данный показатель был на 25–26% ниже.

В фазе полных всходов эффективно снижали развитие ризоктониоза оба препарата при использовании их весной перед посадкой. Оба препарата, нанесенные на клубни как осенью, так и весной, к фазе полных всходов в сравнении с контролем достоверно снижали развитие ризоктониоза в 1,5–8,0 и 2,3–8,0 раза соответственно.

Для Колфуго Супер данный показатель в первом случае составлял 1,8 раза, во втором – 2,6 раза. Определение заболеваемости растений в фазе бутонизации-цветения показало, что тенденции, наблюдаемые в фазе полных всходов, сохранились. Развитие ризоктониоза в среднем, в сравнении с контрольным вариантом, существенно ниже в 2,1–5,1 раза на растениях, выросших из клубней, протравленных разработанными нами препаратами, в 1,3–3,3 раза меньше в сравнении с Колфуго Супер. Данный показатель на растениях, культивируемых из клубней, протравленных осенью, в среднем в 1,2 раза выше, и эта разница статистически достоверна.

Изучение влияния композиций БМК на биометрические показатели культуры в фазе полных всходов показало, что в среднем длина растений не отличалась от таковой в контроле. Использование препаратов осенью существенно увеличивало длину растений на 0,8–1,5 см, в сравнении с весенней обработкой.

Разработанные нами композиции БМК оказывали влияние не только на длину растений, но и на их массу. В среднем достоверно увеличивал данный показатель препарат №2 (фаза полных всходов) на 12,5-31,3 г/растение в сравнении с контролем, а Колфуго Супер увеличивал массу растения на 23,8 г. Весеннее использование препаратов обеспечило в среднем существенное увеличение массы растений в период полных всходов на 7,0 г/растение, к фазе бутонизации-цветения подобная тенденция сохранилась. В целом к фазе полных всходов существенную прибавку массы при обоих сроках применения защитных составов обеспечил препарат №2 (на 17,5-45,0 г/растение). В фазе бутонизации–цветения существенное увеличение данного показателя наблюдали в вариантах с осенним протравливанием всеми изучаемыми препаратами (на 36,4-41,5 г/растение), и в случае весеннего использования препаратов №1 и №2 (на 42,9-49,9 г/растение).

Комплексное действие композиций БМК на развитие заболевания, развитие и рост растений картофеля обусловило урожайность культуры. В среднем оба препарата достоверно повышали урожайность культуры на 1,52-4,75 т/га. Максимальную прибавку урожая из всех экспериментальных композиций обеспечил препарат №2. При осеннем протравливании она составила 2,91 т/га, а при весеннем – 4,75 т/га. Препарат №1 позволил получить одинаковый дополнительный урожай в размере 2,3 т/га, как при осеннем, так и весеннем сроке его использования. Колфуго Супер был наиболее эффективен в случае весеннего протравливания посадочного материала (прибавка составила 3,66 т/га).

Выводы.

1. Высокую биологическую эффективность против сухих гнилей при хранении показали обе композиции БМК с полисахаридами.

2. Максимальную продуктивность у растений картофеля наблюдали при использовании препарата №2 (прибавка урожая в сравнении с контролем 35% – осеннее протравливание и 57% – весеннее). У препарата №1 данный показатель составил 28% при осеннем протравливании и 27% – при весеннем применении.

3. Более всего снижал развитие ризоктониоза в период вегетации препарат №2.

Список литературы

1. Иванюк В.Г., Банадысев С.А., Журомский Г.К. Защита картофеля от болезней, вредителей и сорняков. Минск: Белпринт, 2005. 696 с.
2. Захаренко В.А. Тенденции развития нанофитосанитарии в защите растений // Защита и карантин растений. 2009. №5. С. 13–17.
3. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 712 с.
4. 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, часть 12. С. 2695–2700.
5. Список пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. М., 2014. 692 с.
6. Бурлака В.В. Картофелеводство Сибири и Дальнего Востока. М.: Колос, 1978. 208 с.
7. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). М.: Колос, 1979. 416 с.
8. Frank J., Leach S.S., Webb R.E. Evalution of potato clone reaction to *Rhizoctonia solani* // Plant dis. reporter. 1976. Vol. 60, №11. Pp. 910–912.
9. Методика исследований по культуре картофеля. М.: НИИКХ, 1967. 264 с.
10. Сорокин О.Д. Пакет прикладных программ СНЕДЕКОР // Применение математических методов и ЭВМ в почвоведении, агрохимии и земледелии: тез. докл. 3-й науч. конф. Российского об-ва почвоведов. Барнаул, 1992. С. 97.

АНАЛИЗ ЭФИРНОГО МАСЛА ОБРАЗЦОВ СЫРЬЯ БАГУЛЬНИКА БОЛОТНОГО, СОБРАННЫХ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ ПРОИЗРАСТАНИЯ И ПРИОБРЕТЕННЫХ В АПТЕКАХ НОВОСИБИРСКА

О.Н. Шмендель[1], Д.Л. Прокушева[1], Д.В. Домрачев[2]

[1]Новосибирский государственный медицинский университет, Красный проспект, 52, Новосибирск, 630091 (Россия), e-mail: shmendel.olga@mail.ru

[2]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

Введение. Багульник болотный (*Ledum palustre* L.) сем. Вересковые (*Ericaceae*) – вечнозеленый кустарник, 12–125 см высотой. Распространен в лесной и тундровой зонах Европейской части России, Сибири и Дальнего Востока [1]. Как лекарственное средство применяется в народной и научной медицине в составе комплексной терапии воспалительных процессов нижних дыхательных путей [2–4]. Багульник болотный входит в состав грудного сбора №4; также ассортимент аптечных организаций и фитоцентров включает багульника болотного побеги россыпью, фасованные по 40-50 г в качестве лекарственного растительного сырья (ЛРС) и биологически активных добавок. Ранее фармацевтическая промышленность выпускала препарат «Ледин», который применялся как противокашлевое средство, но на данный момент он не производится [4]. В связи с широкой популярностью препаратов багульника у населения необходимо определение соответствия сырья числовым показателям нормативной документации (НД).

НД рекомендует стандартизировать сырье багульника болотного по количеству извлекаемого эфирного масла. В побегах багульника его должно присутствовать не менее 0,1% [5].

Методы исследования. Эфирное масло получено методом гидродистилляции с параллельной экстракцией из воздушно-сухого сырья. Время перегонки – 5 ч. Полученные образцы исследовали методом хромато-масс-спектрометрии. Хромато-масс-спектрометрические данные получены на газовом хроматографе Agilent 5890N с квадрупольным масс-селективным детектором (масс-спектрометром) Agilent 5973N EI/PCI. Количественное содержание компонентов эфирных масел вычислялось по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ проводили путем сравнения линейных индексов удерживания и полных масс-спектров компонентов с соответствующими данными чистых соединений и данными специализированной библиотеки [6].

Результаты. Выявлено, что из сырья извлекается от 0,16 до 1,63% эфирного масла в зависимости от производителя в случае коммерчески доступного сырья и от места произрастания сырья, собранного в природе (табл. 1).

Содержание компонентов приведено в таблице 2. Основными компонентами большинства образцов являются сесквитерпеноиды аромадендранового ряда, такие как ледол, палюстрол и циклоколоренон. Суммарное содержание данных компонентов составляет до 90% от общего содержания. Также в значимых количествах присутствуют виридифлорол и *алло*-аромадендрен. Вторым значимым классом терпеноидов являются монотерпеноиды ментанового ряда, представленные *пара*-цимолом (до 20%) лимоненом (до 24%) и аскаридолом (до 63%).

Таблица 1. Количество эфирного масла, извлекающегося из исследуемых образцов сырья багульника болотного побегов (в % от массы воздушно-сухого сырья)

№ образца	Характеристика сырья	Количество эфирного масла, %
Образцы, приобретенные в аптеках г. Новосибирска		
1	ЗАО «Иван-чай», Москва, 010114	0,20
2	ООО «Камелия – ЛТ», Пенза, 15032015	0,16
3	ПКФ «Фитофарм» ООО, Анапа, 010214	0,59
4	ЗАО Фирма «Здоровье», Москва, 021214	0,65
5	ЗАО «СТ. – Медиафарм», Москва, 010115	0,48
6	ООО «Лек С+», Химки, 011114	0,49
7	ОАО «Красногорсклексредства», Красногорск, 30315	0,98
8	ООО «Беловодье», Москва, март 2015	0,52
Образцы, собранные в различных местах произрастания		
9	Венгеровский район, Новосибирская область, июнь 2015; фаза цветения	1,03
10	Кудряшовский бор, Новосибирская область, июнь 2015; фаза цветения	1,20
11	Алтайский край, август 2015; фаза плодоношения	1,63
12	село Николаевка, Алтайский край, июнь 2015; фаза цветения	0,6

Все образцы можно разделить на 2 группы: 1) образцы 1, 2, 9, 10 и 11; 2) образцы 3, 4, 5, 6, 7 и 12. Для первой группы характерно невысокое содержание сесквитерпеноидов группы аромадендрана (до 34%) и высокое содержание монотерпеноидов (до 92%). У образцов второй группы эфирное масло более чем наполовину состоит из аромадендрановых сесквитерпеноидов (77-91%), содержание монотерпеноидов составляет от 3 до 11%. Из первой группы особенно выделяется образец 11, содержащий 19,5% *пара*-цимола и 62,9% аскаридола, все прочие компоненты присутствуют в количестве не более 1,6%. Кроме того, в образцах, собранных из природных мест произрастания, были обнаружены *транс-пара*-мента-1(7),8-диен-2-ол (до 11%), *транс*-карвеол (до 5%), *цис-пара*-мента-1(7),8-диен-2-ол (до 12%) и лимонен (до 24%).

Таблица 2. Содержание компонентов эфирного масла *Ledum palustre* L. (в % от цельного масла)

RI	Название компонента	№ образца коммерчески доступного образца сырья								№ образца сырья из разных точек ареала			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1024	*пара*-цимол	8,3	4,1	2,2	1,8	0,2	1,0	0,9	10,3	0,4	0,7	19,5	0,6
1028	лимонен	0,2	0,1	+	0,1	–	–	–	0,3	20,0	24,2	0,6	8,8
1121	*транс-пара*-мента-2,8-диен-1-ол	1,0	0,8	–	0,2	–	–	–	0,8	2,7	3,7	–	2,0
1135	*цис-пара*-мента-2,8-диен-1-ол	1,3	0,5	–	0,5	–	–	–	2,6	2,0	2,8	–	1,5
1156	сабинакетон	0,6	+	–	0,4	–	–	–	1,5	+	+	0,1	+
1166	борнеол	0,9	1,1	0,3	0,3	–	–	–	0,6	0,2	0,3	0,4	0,3
1177	терпинен-4-ол	2,2	1,8	0,4	1,2	–	–	–	3,8	0,1	0,2	0,9	0,1
1184	туйеналь + *мета*-цимен-8-ол	3,3	–	–	1,3	–	–	–	5,0	–	–	1,4	+
1188	*транс-пара*-мента-1(7),8-диен-2-ол	+	+	+	+	–	–	–	+	10,0	13,8	+	10,9
1219	*транс*-карвеол	0,1	0,1	–	–	–	–	–	+	3,9	5,2	–	3,4
1228	*цис-пара*-мента-1(7),8-диен-2-ол	–	–	–	–	–	–	–	–	9,3	11,8	–	8,6
1243	аскаридол	8,9	11,7	4,7	1,8	1,3	2,8	2,0	23,6	+	+	62,9	–
1245	карвон	–	0,4	–	–	–	–	–	0,3	2,3	3,3	+	2,5
1255	гераниол	1,7	2,3	0,4	0,3	–	–	–	0,9	1,1	0,4	0,5	0,1
1277	фуромирценол-1	–	–	1,7	0,9	1,9	1,4	1,4	–	–	–	–	–
1287	борнилацетат	3,0	1,3	0,3	0,3	–	–	–	1,0	0,3	0,6	1,6	0,6
1293	куминовый спирт	1,8	1,4	+	0,4	–	–	–	2,1	–	–	0,5	–
1302	карвакрол	2,4	2,6	0,5	0,4	–	–	–	1,5	–	–	1,0	–
1305	изоаскаридол	0,7	0,6	0,1	–	–	–	–	0,6	–	–	1,6	–
1385	геранилацетат	0,8	0,6	–	–	–	–	–	–	1,9	0,8	0,6	0,1
1464	*алло*-аромадендрен	1,9	2,3	2,1	1,2	–	2,4	1,5	0,6	1,7	1,7	0,5	1,7
1515	шиобунон	0,9	1,1	0,2	–	–	–	–	–	0,9	1,1	–	0,3
1524 1527	*транс*-каламенен + δ-кадинен	1,1	0,7	0,1	1,0	–	–	–	1,3	0,1	–	–	–
1569	палюстрол	11,7	13,8	41,8	38,1	51,3	50,7	51,0	2,3	11,0	–	–	24,2
1593	виридифлорол	0,6	2,0	2,0	2,0	1,5	1,5	1,3	0,4	0,5	0,2	–	0,5
1606	ледол	10,2	11,5	27,0	24,5	32,7	30,4	32,5	1,4	9,2	3,9	–	16,2
1610	*β*-оплопенон	3,6	4,0	1,8	1,6	1,3	1,6	1,6	1,4	1,9	2,2	0,3	2,1
1658	α-кадинол	0,9	1,4	0,3	–	–	–	–	–	0,3	0,3	–	–
1665	3,10-эпокси-гермакр-4(14)-ен-8-он	4,3	5,0	0,8	0,7	0,2	0,6	1,1	1,3	2,6	3,0	–	2,4
1695	гермакрон	0,8	–	–	2,5	–	–	–	1,5	–	–	1,6	–
1743	изокаламендиол	2,2	3,6	0,5	–	–	–	–	–	2,3	2,7	2,7	0,2
1760	циклоколоренон	9,5	1,1	4,2	10,1	5,1	5,7	5,8	20,9	1,2	–	–	2,3
суммарное содержание		84,9	75,9	91,4	91,6	95,5	98,1	99,1	86,0	85,9	82,9	96,7	89,4

«–» – компонент отсутствует в образце; «+» – присутствует в следовых количествах.

Выводы. Установлено, что во всех образцах количество извлекаемого масла соответствует требованиям нормативной документации. Большинство компонентов масла (до 99%) удалось идентифицировать. Преобладающими компонентами являются аскаридол (до 63%), ледол (до 33%) и палюстрол (до 51%). Также во многих образцах присутствовали *пара*-цимол (до 20%), лимонен (до 24%) и аскаридол (до 63%). На основании полученных данных можно выделить два хемотипа: для первого характерно преобладание сесквитерпеноидов аромадендранового ряда, для второго – преобладание монотерпеноидов ментанового ряда.

Список литературы

1. Флора СССР. Т. XVIII. СССР. М.: Изд-во Академии наук, 1952. 802 с.
2. Охлопкова Ж.М., Чирикова Н.К. Исследование компонентного состава эфирного масла багульника болотного, произрастающего в Якутии // Фундаментальные исследования. 2012. №11. С. 1334–1336.
3. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства Paeoniaceae – Thymelaeaceae. М., 1985. 336 с.
4. Государственный реестр лекарственных средств [Электронный ресурс]. URL: http://grls.rosminzdrav.ru/.
5. Государственная фармакопея ССС. Издание XI, часть 2. М.: Медицина, 1990.
6. Ткачев А.В. Библиотека хромато-масс-спектрометрических данных летучих веществ растительного происхождения / Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Новосибирск, 2006.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПОРОШКООБРАЗНЫХ СОЛОДОВЫХ ЭКСТРАКТОВ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

И.В. Новикова, Е.А. Коротких, А.В. Коростелев

Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19, Воронеж (Россия), e-mail: noviv@list.ru

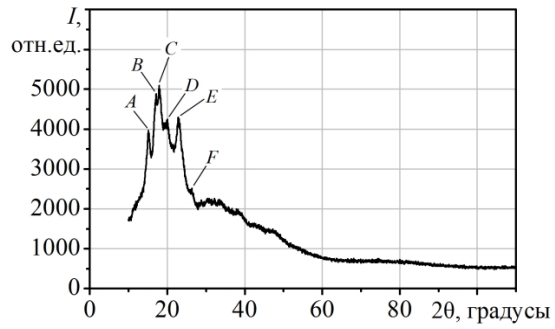
Рентгенодифракционный эксперимент является одним из наиболее точных методов исследования структуры вещества на атомном и молекулярном уровне [1]. Рентгеновская дифрактометрия позволяет определить характерные межатомные расстояния в веществе по положению пиков на дифрактограмме и идентифицировать их – оценить данное расстояние между атомами разных элементов. По ширине дифракционных пиков можно оценить степень упорядочения структуры и определить характерные размеры полимерных образований. Также рентгеновская дифрактометрия позволяет оценить состав смеси веществ на основе сопоставления дифрактограмм от смешиваемых веществ.

Порошкообразные солодовые экстракты и порошкообразные полисолодовые экстракты (ПСЭ и ППЭ) представляют собой порошок из агломерированных частиц экстракта разных форм и размеров, зависящих от режимов сушки [2, 3].

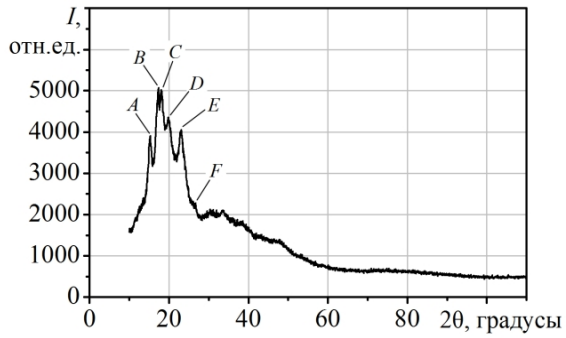
Рентгеновские дифрактограммы $I(2\theta)$ (зависимость интенсивности рассеянного образцом рентгеновского излучения от двойного брегговского угла) измеряли с помощью дифрактометра «ДРОН-3.0» в геометрии отражения с использованием квазифокусировки по Бреггу-Брентано.

Для рентгенодифракционного исследования были подготовлены образцы ПСЭ и ППЭ после распылительной сушки при оптимальных режимах, которые помещали в цилиндрическое углубление медной кюветы и утрамбовывали со связующим рентгенопрозрачным веществом. Ретгеновские дифрактограммы были получены в виде графиков в программе Excel, по которым проводили Фурье-преобразование и получали диаграммы другого типа с четким физическим смыслом, с анализом и сопоставлением данных о структурообразовании дисперсных частиц порошков (рис.).

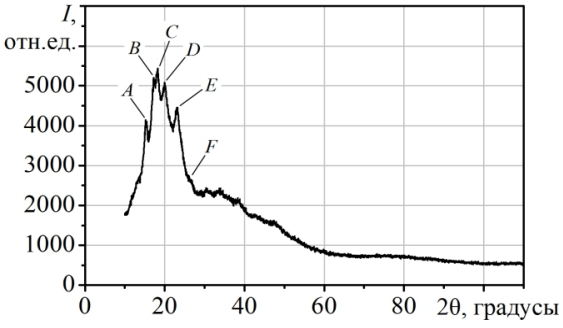
На всех дифрактограммах отчетливо выделяются рентгенодифракционные пики *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*. Рассчитали угловое положение 2θ пиков, значения совпадают между дифрактограммами, однако их относительная интенсивность различна.



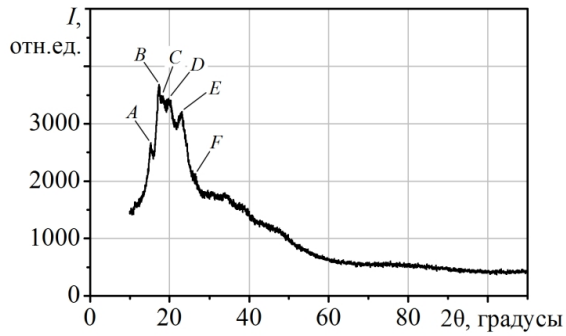
а) Дифрактограмма от ПГрСЭ



б) Дифрактограмма от ППЭ-1



в) Дифрактограмма от ППЭ-2



г) Дифрактограмма от ПГСЭ

Рентгеновские дифрактограммы

Наличие выраженного пика на рентгеновской дифрактограмме означает, что в веществе большая доля одинаковых межатомных расстояний, которые формируют так называемые области когерентного рассеяния. Для органических веществ пики могут давать такие пары атомов, как C–C, C–O, O–O, C–N, N–O, N–N, например, белковые вещества, аминокислоты и другие компоненты экстрактов. Несмотря на большое содержание атомов водорода в органических веществах, его коэффициент отражения для рентгеновских лучей мал из-за малого количества электронов в атоме, поэтому расстояния H–H, C–H, O–H (углеводы) практически не образуют пики на дифрактограммах.

Наличие пиков на дифрактограмме свидетельствует либо о кристаллической структуре вещества (при низких пиках – нанокристаллической), либо о выраженной полимерной структуре. В обоих случаях существует определенный порядок в расположении атомов, из-за чего большая доля межатомных расстояний оказывается приблизительно одинаковой, а это приводит к появлению соответствующего пика на дифрактограмме.

Межатомные расстояния d рассчитали по угловому положению пиков дифрактограммы 2θ с помощью формулы Вульфа-Брэгга [1]:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\frac{(2\theta)}{2}}, \qquad (1)$$

где n – порядок отражения (может принимать значения 1, 2, ..., и для пиков в левой части дифрактограммы равно 1); λ – длина волны рентгеновского излучения.

По данной формуле для полученных ранее усредненных угловых положений пиков рассчитаны межатомные расстояния:

– для пика *A* $2\theta = 15{,}22°$ $d = 5{,}817\cdot10^{-10}$ м;
– для пика *B* $2\theta = 17{,}29°$ $d = 5{,}125\cdot10^{-10}$ м;
– для пика *C* $2\theta = 18{,}10°$ $d = 4{,}897\cdot10^{-10}$ м;
– для пика *D* $2\theta = 19{,}90°$ $d = 4{,}458\cdot10^{-10}$ м;
– для пика *E* $2\theta = 22{,}99°$ $d = 3{,}865\cdot10^{-10}$ м;
– для пика *F* $2\theta = 25{,}88°$ $d = 3{,}440\cdot10^{-10}$ м.

Структура исследуемых экстрактов является чрезвычайно сложной для того, чтобы с высокой адекватностью можно было сопоставить полученные расстояния d с конкретными межатомными расстояниями. По своей величине $(3{,}4–5{,}8)\cdot10^{-10}$ м найденные расстояния соответствуют парам O–O, C–C, N–N в типичных полимерных молекулах. Расстояния C–O, N–O, C–N, по-видимому, имеют значительный разброс в зависимости от типа связи (одинарные, двойные связи и т.п.) и расположения в молекуле, поэтому формируют довольно низкие, сложноотделяемые пики на дифрактограммах при углах 26–40°.

Полученные результаты рентгенодифракционного исследования и расчетов применяют для анализа данных по растворимости экстрактов и разработки режимов распылительной сушки порошковых ингредиентов [2, 3].

Список литературы

1. Гоулдстрейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. М., 1994. 304 с.
2. Новикова И.В. Интенсивные технологии алкогольных и функциональных безалкогольных напитков на основе солодов и экстрактов: сырьевые источники, прогнозирование качества и проектирование рецептур : дисс. … докт. техн. наук. Воронеж, 2015. 281 с.
3. Агафонов Г.В., Коротких Е.А., Новикова И.В. Биотехнология порошкообразных солодовых экстрактов на основе нетрадиционного сырья и проектирование напитков с функциональными свойствами. Воронеж: ИПЦ «Научная книга», 2014. 128 с.

ЛИГНАНЫ КРОНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

Н.В. Транчук, В.И. Рощин

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: tran4uk@yandex.ru

Введение. Древесные растения являются богатым и непрерывно возобновляемым источником биологически активных веществ, в том числе и фенольных соединений.

Лиственница привлекает внимание исследователей благодаря большим ее запасам в нашей стране: площадь лиственничных лесов составляет около 37% от лесопокрытой территории [1, 2]. В промышленности используется стволовая часть лиственницы (около 60% от объема дерева), остальная часть, крона и корни, остается на лесосеках или сжигается, что является нерациональным с точки зрения комплексной переработки сырья. Древесная зелень хвойных является богатым источником биологически активных компонентов. Химический состав древесной зелени лиственницы изучен недостаточно.

Лигнановые соединения обладают высоким уровнем биологической активности: они применимы при лечении диабета, атеросклероза [3, 4], обладают антиканцерогенными свойствами [5, 6].

Целью данной работы является изучение состава лигнанов разных частей кроны лиственницы сибирской летнего и осеннего сборов.

Экспериментальная часть. Объектом исследования является древесная зелень лиственницы сибирской. Пробы сырья были отобраны 28 июля 2013 г. в Турунтаевском лесничестве Томской области (летний сбор) и 30 октября 2013 г. в ботаническом саду Санкт-Петербургского лесотехнического университета имени С.М. Кирова (СПбГЛТУ) (осенний сбор). Ботанический вид отобранных образцов древесной зелени подтвержден кафедрой ботаники и дендрологии СПбГЛТУ. Сырье делили на несколько частей: летнее – хвоя, кора, древесина; осеннее – побеги, хвоя, собранная с почвы. Экстрактивные вещества (ЭВ) нарабатывали из измельченного сырья путем экстракции изопропиловым спиртом (ИП) в аппарате Сокслета. После удаления растворителя экстракт последовательно экстрагировали растворителями различной полярности: петролейным эфиром (пределы кипения 40-70 °С; ПЭ) – для извлечения липофильных соединений, диэтиловым эфиром (ДЭ) – для извлечения фенольных соединений (ФС), этилацетатом (ЭА) – для выделения полярных ФС и их гликозидов. Вещества, растворимые в ДЭ, делили на три условно названные группы: фенолокислоты (ФК) – обработкой экстракта 1%-ным раствором гидрокарбоната натрия; фенолы – обработкой экстракта 2%-ным раствором щелочи; нейтральные соединения – вещества, не извлекаемые бикарбонатом натрия и щелочным реагентами. Соединения, перешедшие в водные растворы, извлекали ДЭ после подкисления 10%-ным раствором серной кислоты. Характеристика сырья, методика и схема наработки экстрактов, результаты разделения ИП-экстракта и ДЭ-экстракта представлены в работе [7].

Группу фенолокислот, извлеченных ДЭ из ИП-экстракта, хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем, элюенты: ПЭ, смесь ПЭ-ДЭ с градиентным увеличением доли последнего от 5 до 90%, затем смесь хлороформ-этанол с градиентным увеличением доли последнего от 5 до 100%. Состав выделенных фракций анализировали на газовом хроматографе Agilent Technologies 6850C с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5973N, энергия ионизации 70 эВ, температура сепаратора 280 °С, ионного источника 230 °С, колонка кварцевая капиллярная HP-5MS 30000×0,25 мм со стационарной фазой (5% фенилметилсилоксан) толщиной 0,25 мкм, разделение потока 1:100. Температурный режим колонки: программирование температуры от 100 до 280 °С со скоростью 5 °С/мин, выдержка 20 мин при температуре 270-280 °С. Температура испарителя 280 °С. Скорость газа носителя (гелий) 1 $см^3$/мин. Лигнановые соединения идентифицировали сравнением полученных масс-спектров со спектрами известных соединений из двух банков данных NIST 11.L и WILEY 275.L.

Обсуждение результатов. Состав лигнанов в выделенных фракциях представлен в таблице.

Лигнановые соединения были идентифицированы во всех частях кроны лиственницы сибирской *Larix sibirica* (Ledeb.), их состав наиболее разнообразен в древесной части побегов. Состав лигнанов коры побегов летнего сбора соответствует побегам осеннего сбора, за исключением изоларицирезинола, отсутствующего в ветвях в осенний период. Состав лигнанов хвои летнего и осеннего сборов идентичен, за исключением ларицирезинола, который удалось идентифицировать только в осенней хвое.

Суммарное содержание лигнанов в летнем сырье составляет: для хвои – 0,07 (здесь и далее % от массы сух. сырья), для древесины – 0,06, для коры – 0,13, в осеннем сырье: для хвои – 0,03, для ветвей – 0,5.

Лигнановые соединения кроны лиственницы

Компонент	Летнее сырье		Осеннее сырье		
	Летнее сырье	Осеннее сырье	Летнее сырье	Осеннее сырье	Летнее сырье
Секоизоларицирезинол		+			
Ангидросекоизоларицирезинол	+	+	+	+	+
Ларицирезинол				+	
Ларицирезинол-3-ацетат	+		+	+	+
Пинорезинол	+	+	+	+	+
Матаирезинол	+	+	+	+	+
7-Оксиматаирезинол		+			
4-О-Метилматаирезинол	+			+	
Пинопалюстрин	+	+	+	+	+
Изоларицирезинол		+	+		
Ангидроизоларицирезинол		+	+		+
Конидендрин		+			

Большинство из идентифицированных нами лигнанов были найдены в хвое [8] и древесине лиственницы сибирской [9], некоторые из них – в коре лиственницы ольгинской [10]. Ранее не сообщалось об обнаружении в хвое *Larix sibirica* ангидросекоизоларицирезинола, пинорезинола, в древесине – матаирезинола, 7-оксиматаирезинола, 4-О-метилматаирезинол, ангидроизоларицирезинола. В литературе отсутствуют сведения о нахождении пинопалюстрина в представителях рода *Larix*. Впервые пинопалюстрин был выделен из пней *Pinus palustris* в 1959 году исследователем Карнмалмом. Позднее этот же ученый сообщил об идентичности свойств пинопалюстрина и нортрахелогенина, выделенного из *Trachelospermum asiaticum* [11]. Нортрахелогенин (пинопалюстрин) выделен из ядровой древесины *Cedrus deodara* [12], из сучьев и ветвей *Pinus sylvestris* [13].

Список литературы

1. Исаев А.С. Разнообразие и динамика лесных экосистем России: в 2 кн. Кн. 2 / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Центр по проблемам экологии и продуктивности лесов РАН. М., 2013. 478 с.
2. Милютин Л.И. Биоразнообразие лиственниц России // Хвойные бореальной зоны. 2003. №1. С. 6–9.
3. Prasad K. Antioxidant Activity of Secoisolariciresinol Diglucoside-derived Metabolites, Secoisolariciresinol, Enterodiol, and Enterolactone // Journal of Angiology. 2000. Vol. 9. Pp. 220–225.
4. Prasad K. Oxidative Stress as a Mechanism of Diabetes in Diabetic BB Prone Rats: Effect of Secoisolariciresinol Diglucoside (SDG) // Molecular and Cellular Biochemistry. 2000. Vol. 209. Pp. 89–96.
5. Adlercreutz H. Phytoestrogens: Epidemiology and a Possible Role in Cancer Protection // Environmental Health Perspectives. 1995. Vol. 103. Pp. 103–112.
6. Jenab M., Thompson L. The Influence of Flaxseed and Lignans on Colon Carcinogenesis and b-glucuronidase Activity // Carcinogenesis. 1996. Vol. 17, N6. Pp. 1343–1348.
7. Транчук Н.В., Рощин В.И. Групповой состав экстрактов из кроны лиственницы сибирской летнего и осеннего сборов // Химия растительного сырья. 2015. №4. С. 63–70.
8. Лаптева К.И., Тюкавкина Н.А., Рыжова Л.И. Лигнановые соединения из древесины Larix dahurica и L. sibirica // Химия природных соединений. 1971. №6. С. 829.
9. Тюкавкина Н.А., Медведева С.А, Иванова С.З., Луцкий В.И. Лигнановые соединения хвои некоторых видов семейства Pinaceae // Химия древесины. 1977. №6. С. 94–96.
10. Yang B., Zhang W., Liu R., Li T., Zhang C., Zhou Y., Su J. Lignans from Bark of Larix olgensis var. koreana // Journal of Natural Products. 2005. Vol. 68. N8. Pp. 1175–1179.
11. Carnmalm B., Erdtman H.G.H., Harris G.C., Sanderson T.F. The Structure of Pinopalustrin and Its Relations to Other Lignans // Acta Chemica Scandinavica. 1977. Vol. 31B, N5. P. 433.
12. Tiwari A.K., Srinivas P.V., Kumar P., Rao J.M. Free Radical Scavenging Active Components fron Cedrus deodara // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2001. Vol. 49. Pp. 4642–4645.
13. Ekman R., Willfor S., Sjoholm R., Ruenanen M., Maki J., Lehtila R., Eckerman Ch. Identification of the Lignan Nortrachelogenin in Knot and Branch Heartwood of Scots Pine (Pinus sylvestris L.) // Holzforschung. 2002. Vol. 56, N3. Pp. 253–256.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ РЫЛЬЦЕВ ШАФРАНА

Л.Р. Варданян, А.Г. Галстян, Р.Л. Варданян

Горисский государственный университет, Авангарда, 4, Горис, 3204 (Республика Армения), e-mail: vrazmik@rambler.ru

Шафран является самым уникальным растительным лекарственным средством и самой дорогой специей в мире [1]. Высокая цена шафрана обусловлена, во-первых, с трудоемкостью производства – один цветок дает три рыльца, а для получения 1 кг пряности требуется 150÷200 тысяч цветков [2]. Во-вторых, используется в народной медицине для лечения самых различных заболеваний (замедляет развитие опухолей рака, обновляет клетки крови, укрепляет сосуды и сердце, улучшает активность мозга, лечит неврозы, бессоницу и головную боль, восстанавливает зрение и т.д.). Столь уникальное действие рыльцев шафрана обусловлено его химическим составом: содержат 0,34% эфирного масла, витамины A, C и группы B, минералы K, Mg, P, Na, Ca, Fe, Zn, Cu, Mn и Se, красящие вещества, флавоноиды. Красящие свойства шафрана обусловлены наличием каротоноидов, кроцина, а также α- и β-каротина, ликопина.

Из приведенного химического свойства следует, что экстракт шафрана должен обладать антиоксидантным свойством, чему и посвящена настоящая работа. Сбор шафрана осуществляли в первой половине октября 2016 г. из окрестностей г. Гориса (Армения), а также приобретали готовые высущенные рыльца шафрана из Ирана (2 доллара за грамм).

Этилацетатные экстракты получали методом мацерации при комнатной температуре. Ингибирующую способность экстракта исследовали на примере модельной реакции инициированного окисления кумола. В качест-

ве инициатора использовали азодиизобутиронитрил (АИБН). За окислением кумола следили по поглощению кислорода на манометрической установке с автоматическим регулированием давления в интервале температур 328–348 К. Способы очистки кумола, АИБН и хлорбензола даны в работе [3].

Опыты показали, что в присутствии исследованных экстрактов на кинетических кривых поглощения кислорода обнаруживаются четко выраженные периоды индукции, что свидетельствует о наличии антиоксидантов в исследованных экстрактах. Обнаруженные периоды индукции описываются уравнением (1), что позволило определить эффективное содержание антиоксидантов. ($f\cdot[InH]_0$) в исследованных экстрактах. Результаты приведены в таблице.

$$\tau = f\cdot[InH]_0 / V_i \qquad (1)$$

Эффективное содержание антиоксидантов ($f\cdot[InH]$) в экстрактах шафрана и их антиоксидантные активности ($k7$) в растениях, произрастающих в окрестностях Гориса и в Иране

Место произрастания шафрана	Содержание V_i экстракта в реакционной смеси, m_0, мг	$V_i\cdot10^7$ моль/л·с.	T, K	τ, мин.	$f\cdot[InH]^*\cdot10^4$ моль/л.	$k_7\cdot10^{-5}$ л/моль·с.
Горис	1,65	1,25	348	19	0,85	
Горис	3,3	1,25	348	36	0,82	
Горис	5,0	1,25	348	56	0,84	2,41
Горис	3,3	2,50	348	18	0,83	
Горис	3,3	5,00	348	9	0,82	
Иран	5,0	1,25	348	22	0,33	
Иран	3,3	1,25	348	15	0,34	
Иран	1,65	1,25	348	7	0,32	0,095
Иран	3,3	0,625	348	29	0,33	
Иран	3,3	2,50	348	7	0,32	
Горис	1,65	0,78	339	35	0,98	1,79
Горис	3,3	0,78	339	34	0,96	
Иран	1,65	0,78	339	13,5	0,38	0,075
Иран	3,3	0,78	339	26	0,38	
Иран	0,6	0,34	328	13,5	0,46	0,055
Иран	1,2	0,34	328	26	0,44	
Горис	0,8	0,34	328	41	1,05	1,22
Горис	0,4	0,34	328	22	1,12	
Горис**	4,9	1,25	348	10	0,15	
Горис**	9,8	1,25	348	20	0,15	0,43
Горис**	19,6	1,25	348	36	0,14	
Горис**	9,8	0,78	339	36	0,17	0,30
Горис**	4,9	0,34	328	43	0,18	0,19

* в пересчете на 1 мг; ** экстракт лепестков шафрана.

Из результатов таблицы следует, что экстракты из рыльцев шафрана, произрастающего в окрестностях Гориса, содержат большее количество антиоксидантов, чем экстракты шафрана, приобретенного в Иране.

Исследовано также антиоксидантное свойство лепестков шафрана. Выяснилось, что экстракт лепестков содержит примерно в 5,5 раза меньше антиоксидантных веществ, чем экстракт из рыльцев шафрана.

Помимо эффективного содержания антиоксидантов в экстрактах важно также знание их антиоксидантных активностей. С этой целью из кинетических кривых поглощения кислорода, определив τ и концентрацию поглощенного кислорода за время $t< \tau$, с помощью уравнения (2) были определены отношение констант скоростей реакции k_2/k_7, где k_2 и k_7 – константы скорости реакции продолжения ($RO^{\cdot}_2 + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$) и обрыва ($RO^{\cdot}_2 + InH \rightarrow ROOH + In^{\cdot}$) цепи. Учитывая, что для кумола $k_2 = 4{,}677\cdot10^6 \exp(-9800/RT)$ [4] из отношения k_2/k_7 вычислили эффективное значение k_7, характеризующее антиоксидантные активности исследованных экстрактов, результаты этих расчетов приведены в таблицах, из которых следует, что по антиоксидантной активности экстракт из рыльцев шафрана, приобретенного из Ирана, примерно в 20 раз уступает экстракту шафрана, произрастающего в Горисском регионе.

$$[O_2]/[RH] = -\frac{k_2}{k_7}\ln(1 - t/\tau) \qquad (2)$$

Спрямляя расчетные данные k_7 в координатах ($\lg k_7 - T^{-1}$), получены температурные зависимости антиоксидантной активности в аррениусовых координатах, которые выражаются уравнениями (3–5).

Для экстракта рыльцев шафрана из Горисского региона

$$k_7 = 1{,}77 \cdot 10^{10} \exp\left[-(7739 \pm 55)/RT\right] \quad (3)$$

из Ирана $$k_7 = 6{,}41 \cdot 10^{7} \exp\left[-(6090 \pm 50)/RT\right] \quad (4)$$

для лепестков $$k_7 = 2{,}34 \cdot 10^{10} \exp\left[-(9130 \pm 60)/RT\right] \quad (5)$$

Таким образом, полученные результаты подтвержают тот факт, что антиоксидантные свойства эсктрактов растений, как показано в работах [5, 6], зависят от климатических условий их произрастания.

Список литературы

1. Шафран – самая дорогая специя в мире. Польза, действие [Электронный ресурс]. URL: http//stanislav-milevich.ru/shafran.
2. Femandez J.-A. Biology, biotechnology and biomedicine of shafran // Recent Res. Devel Plant Sci. 2004. Vol. 2. Pp. 127–159.
3. Варданян Л.Р. Антиокислительные свойства биоантиоксидантов лекарственных растений. Кинетика и механизм: дис. … докт. хим. наук. Ереван, 2017.
4. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. 711 с.
5. Борисенков М.Ф., Бакутова Л.А., Лещ А.В. Антиоксидантная активность водных экстрактов плодов клюквы обыкновенной, произрастающей на территории республики Коми // Химия растительного сырья. 2013. №4. С. 85–89.
6. Варданян Л.Р., Варданян Р.Л., Денисова Т.Г. Содержание и активность антиоксидантов в экстрактах растений, произрастаюших в разных географических зонах // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45, №2. С. 143–147.

СТАНДАРТИЗАЦИЯ СУБСТАНЦИИ ФУКОИДАНА ИЗ ФУКУСА ПУЗЫРЧАТОГО *FUCUS VESICULOSIS*

В.М. Косман[1], О.Н. Пожарицкая[1], Е.Д. Облучинская[2], А.Н. Шиков[1], Т.И. Фомичева[3]

[1]Санкт-Петербургский институт фармации, г.п. Кузьмоловский, б/н, корп. 245, Ленинградская обл., Всеволожский р-н, Россия, 188663 (Россия), e-mail: kosmanvm@mail.ru

[2]Мурманский морской биологический институт КНЦ РАН, ул. Владимирская, 17, Мурманск, 183010 (Россия)

[3] УАП, Институт инновационных технологий в электромеханике и робототехнике, ул. Б. Морская, 67, Санкт-Петербург, 190000 (Россия)

В связи с рядом недостатков гепаринотерапии актуален поиск его высокоэффективных заменителей. Фукоиданы – сульфатированные полисахариды из фукусовых водорослей перспективны для клинического использования и представляют наиболее реальную альтернативу гепарину [1].

Оригинальная технология переработки фукуса пузырчатого (*Fucus vesiculosis* L.) Баренцева моря с получением продукта, обогащенного фукоиданом, создана в Мурманском морском биологическом институте Кольского научного центра РАН [2]. Субстанция фукоидана предложена в качестве субстанции для создания препаратов антикоагулянтного действия.

Стандартизация фукоидана является важным элементом доклинических исследований и может быть основана на оценке содержания фукоидана, сульфатов и составе моносахаридов, как параметров значимых для проявления антикоагулянтных свойств.

В задачу данной работы входила разработка и валидация методик стандартизации субстанции фукоидана.

В работе была использована субстанция фукоидана, полученная из слоевищ фукуса пузырчатого, предоставленная Мурманским морским биологическим институтом КНЦ РАН.

Количественное определение фукоидана выполнено спектрофотометрическим методом, количественное определение сульфатов проведено турбидиметрическим методом [1] с использованием спектрофотометра PharmaSpec 1700 (Shimadzu Corporation, Япония).

Анализ состава моносахаридов, образовавшихся после кислотного гидролиза фукоидана, выполнен методом ВЭЖХ с применением амино-колонки Shodex Asahipak NH2P-50 4E размером 4,6×250 мм с диаметром частиц 5 мкм (Showa Denko K.K., Япония) и рефрактометрического детектирования.

Математическую и статистическую обработку результатов выполняли в соответствии с требованиями [3] с помощью программного обеспечения Microsoft Office Excel 2007.

Субстанция фукоидана представляет собой порошок от светло-коричневого до темно-коричневого цвета, растворимый в воде. Для характеристики состава основных групп биологически активных веществ был выполнен анализ нескольких серий субстанции на содержание фукоидана и сульфатов (табл. 1).

Результаты свидетельствуют о том, что фукоидан доминирует в составе субстанции.

Для подтверждения подлинности субстанции предложено использовать положение максимума (398±5 нм) в УФ-спектре раствора, используемого для определения фукоидана (рис. А), а также состав моносахаридов, определяемый методом ВЭЖХ с рефрактометрическим детектированием (рис. Б). Установлено, что доминирующим компонентом является фукоза, допустимо наличие дополнительных пиков идентифицированных (ксилозы, арабинозы, маннозы, глюкозы и галактозы) и неидентифицированных моносахаридов.

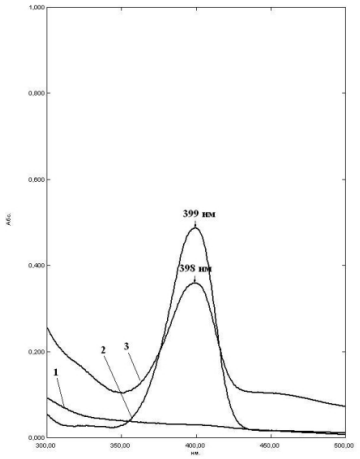
Для стандартизации субстанции в качестве основных количественных параметров предложено определение содержания фукоидана и содержания сульфатных групп. В основе методики определения содержания фукоидана лежит спектрофотометрический метод, базирующийся на реакции фукозы с L-цистеином [1]. Метод считают специфичным и широко используют в анализе полисахаридов и фукоиданов [1]. Поскольку L-фукоза является основной 6-дезоксигексозой, присутствующей в бурых водорослях, наличие фукоидана может быть основано на определении этого моносахарида. Методика количественного определения фукоидана была успешно применена и валидирована нами для анализа ФС фукоидана [4]. Нормирование субстанции по содержанию фукоидана предложено не менее 70%.

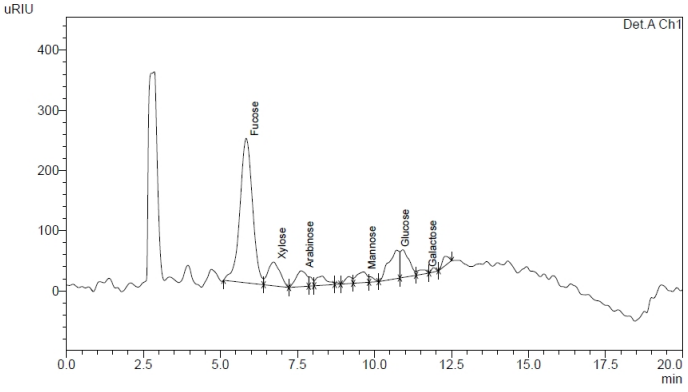
Методика определения содержания сульфатов турбидиметрическим методом основана на измерении интенсивности света, проходящего через суспензию сульфата бария. Метод также считают специфичным и используют в анализе полисахаридов и фукоиданов [1] и других объектов. Определение предполагает гидролиз полисахаридов в присутствии 1 н соляной кислоты в течение 5 ч для высвобождения сульфатных групп и последующее осаждение сульфата бария прибавлением раствора хлорида бария. В состав реагента для осаждения вносят компоненты, обеспечивающие стабильность суспензии, необходимую для выполнения измерений (желатин, этиленгликоль и др.) [1].

В результате экспериментальной работы методика оптимизирована для анализа стандартизуемой субстанции фукоидана. В частности, обосновано сокращение времени гидролиза (3 ч) с целью уменьшения временных затрат при серийном использовании методики; подобрано оптимальное соотношение навески субстанции и объема гидролизирующего раствора (1 к 200), а также концентрации растворов, обеспечивающие при дальнейшем измерении получение значений оптических плотностей около 0,5 опт. ед. Кроме того, показана стабильность испытуемых растворов после получения суспензии сульфата бария в течение 1 ч и установлено оптимальное время выполнения измерения – через 10 мин после смешения реагентов. Нормирование субстанции по содержанию сульфатов предложено не менее 25%.

Таблица 1. Результаты фитохимической характеристики субстанции фукоидана ($\bar{X}$±SD)

Параметр	Серия 1	Серия 2	Серия 3
Фукоидан, %	78,0±1,2	70,6±0,4	71,0±0,6
Сульфаты, %	26,3±0,6	25,6±0,4	25,6±0,3





А Б

Типичные УФ-спектры (А, 1 – плацебо, 2 – раствор СО фукозы, 3 – испытуемый раствор (после реакции с L-цистеином)) и ВЭЖХ-хроматограммы, полученные при стандартизации субстанции фукоидана

Валидация методики определения содержания сульфатов в субстанции фукоидана выполнена в соответствии с [5] по следующим параметрам: специфичность, линейность, прецизионность на уровне сходимости и точность (или правильность).

Специфичность методики показана сопоставлением внешнего вида испытуемого раствора, стандартного раствора и плацебо. Наличие помутнения при смешении реагентов для испытуемого раствора и стандартного раствора, содержащего сульфат натрия, а также отсутствие помутнения для раствора плацебо свидетельствует о специфичности предлагаемой методики.

Линейность оценивали по результатам анализа растворов стандартного образца (СО) сульфата натрия в диапазоне концентраций 80–120% от номинального (0,92–1,38 мг/мл).

В соответствии с рекомендациями [5] первичные данные переведены в нормализованные координаты, получены уравнения регрессии и статистические параметры для нормализованных данных (табл. 2).

Таблица 2. Статистические параметры для нормализованных данных по результатам анализа растворов СО сульфата натрия

Параметр	Получено для растворов СО сульфата натрия	Требования по [5]
Уравнение регрессии	У = 0,9505Х + 0,8662	
Диапазон концентраций, %	19,4–174,1	80–120
Значение остаточного стандартного отклонения (S_0), %	1,50	1,58
Значение коэффициента корреляции (r)	0,9958	0,9933
Значение свободного члена в уравнении регрессии (а), %	0,9	4,8

По результатам сравнения полученных статистических критериев с рекомендациями [5] валидируемая методика может быть использована в тесте «Количественное определение».

Правильность оценивали по тесту «внесено-найдено» по результатам анализа модельной смеси. Среднее значение систематической погрешности ($|\delta|$, %) составило 0,54% и удовлетворяло требованиям, предъявляемым к этому параметру для испытания «Количественное определение» для субстанций при допустимом уровне отклонений в содержании действующих веществ ±3% (не более 0,96).

Прецизионность оценивали по результатам анализа СО сульфата натрия в необходимом количестве повторностей. Внутридневная прецизионность (результаты анализа в один день) не превышала 2,0%; междневная прецизионность (результаты всех измерений) – 2,9%. В целом, прецизионность валидируемой методики не превышала максимально допустимую неопределенность результата (Δ_{As}, 3,0%).

Таким образом, методика определения содержания сульфатов в субстанции фукоидана валидирована в соответствии с современными требованиями удовлетворяет им по всем требуемым показателям.

По итогам работы предложены основные параметры, методики стандартизации и критерии нормирования для субстанции фукоидан, получаемой из фукуса пузырчатого: качественный анализ состава моносахаридов, количественное определение содержания фукоидана, количественное определение содержания сульфатов.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта №14.N08.11.1036 «Доклинические исследования антикоагулянтного лекарственного средства на основе фукоидана», шифр 2015-14-N08-0036.

Список литературы

1. Усов А.И., Билан М.И. Фукоиданы – сульфатированные полисахариды бурых водорослей // Успехи химии. 2009. Т. 78. №8. С. 846–862.
2. Патент №2506089 (РФ). 2014.
3. Государственная Фармакопея СССР, изд. 11-е, перераб. и доп. М., 1987. Вып. 1. 335 с.
4. Облучинская Е.Д., Косман В.М., Пожарицкая О.Н., Шиков А.Н. Валидация методики количественного определения фукоидана из фукуса пузырчатого // Фармация. 2016. Т. 65, №4. С. 26–30.
5. Руководство по валидации методик анализа лекарственных средств. М.: Министерство здравоохранения и социального развития РФ, 2007. 49 с.

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗНОЦВЕТНЫХ СУХИХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ОСНОВЕ АНТОЦИАНОВ КРАСНОКОЧАННОЙ КАПУСТЫ

Я.Ю. Кульченко, В.И. Дейнека, Л.А. Дейнека, Н.И. Мячикова

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия), e-mail: kulchenko.1992@mail.ru

Антоцианы, как природные имеющие окраску вещества, предлагаются на рынке в качестве пищевых красителей с высокой антиоксидантной функцией. Но к настоящему времени окраски торговых концентратов ограничена красным цветом, – цветом, присущим флавилиевой форме этих соединений. Однако флавилиевая форма является основной формой антоцианов при pH менее 1, которая к pH = 4,5 превращается в бесцветную форму псевдооснования. Это серьезно ограничивает применение антоцианов в пищевой промышленности, поскольку pH продуктов питания обычно выше 3. Но, с другой стороны, известно, что антоцианы в растительных источниках обладают большим разнообразием окрасок, которое достигается за счет целого ряда эффектов – внутримолекулярной и межмолекулярной копигментации, комплексообразования с металлами, стэкинга и т.д. Еще один путь изменения окраски – перевод антоцианов в хиноидные формы, также обладающие окраской. Благодаря этим формам «тайский императорский чай» (напиток из бутонов *Clitoria ternatea* L.) имеет интенсивно синюю окраску при pH около 5.

Исследования, выполненные в настоящей работе, показали, что не все антоциановые экстракты обладают приемлемой окраской при повышенных pH. Одним из критериев, обеспечивающих такую возможность, является ацилирование антоцианов фенольными кислотами. Именно такие соединения найдены в антоциановом комплексе капусты краснокочанной (*Brassica oleracea* L. *capitata. f. rubra*). По результатам наших исследований антоциановый состав красной капусты является очень сложным, основу которого составляют цианидин-3,5-дигликозиды, ацилированные *napa*-кумаровой, феруловой и синаповой кислотами. При этом суммарное содержание антоцианов достигает ~ 0,50 мг / 100 г свежего материала.

Исследование окраски экстрактов при различных pH показало, что действительно для данного образца возможно создание растворов с яркой окраской хиноидных форм. Но все формы антоцианов уступают флавилиевой по устойчивости и некоторые из них разрушаются довольно быстро. Для стабилизации разноцветных форм антоцианов нами были приготовлены твердые формы, инкапсулированные в матрицу мальтодекстрина, методом лиофильной сушки.

В итоге нами были разработаны разноцветные формы от красной через фиолетовую и синюю до желтых цветов, содержащие более 1% антоцианов (см. рис. 1).

Исследование показало, что в виде сухих инкапсулированных форм антоцианы характеризуются высокой сохранностью при хранении в бытовом холодильнике: потери антоцианов не превышают погрешность определения при хранении в течение месяца.

Полученные сухие формы испытаны для окраски мастики для декоративного оформления кондитерских продуктов (рис. 2).

Таким образом, использование антоцианов в ином по сравнению с флавилиевой формой состоянии позволяет расширить диапазон применимости этих природных красителей.



Рис. 1. Цветные инкапсулированные формы антоцианов краснокочанной капусты



Рис. 2. Образцы окраски мастики разноцветными формами антоцианов

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЗАРАЗИХИ ПРЕЛЕСТНОЙ (*OROBANCHE AMOENA*)

Е.Н. Маужигунова, Ю.А. Литвиненко, Н.З. Ахтаева

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, 050048 (Республика Казахстан), e-mail: mauzhigunovaekaterina@mail.ru

Методом спектрального атомно-адсорбционного анализа был определен количественный состав элементов в надземной части Заразихи прелестной (*Orobanche amoena*). Показано, что наличие тяжелых металлов не превышает допустимые нормы их наличия в лекарственном сырье.

Все виды заразихи известны как источники флавоноидов, углеводов, аминокислот, каротиноидов и других биологически активных веществ, поэтому многие виды используются в официальной и народной медицине в качестве противовоспалительных, противоопухолевых, ранозаживляющих, бактерицидных и других средств.

Важное место занимают микроэлементы, тесно связанные с функцией витаминов и обменными процессами в организме.

По-видимому, растения рода заразихи, действующим началом которых являются полифенольные соединения, в большом количестве извлекают из почвы железо, марганец, цинк, медь, что согласуется с литературными данными о биосинтезе и свойствах полифенолов, витаминов, полисахаридов и углеводов.

Объектом изучения служит надземная часть Заразахи прелестной (*Orobanche amoena*), собранная в Иле – Балхашском регионе в период цветения в 2016 году.

Количественное содержание макро- и микроэлементов определяли из зольного остатка, полученного по методике ГФ XI.

Ниже в таблице 1 представлены полученные результаты о количественном содержании микроэлементов.

Из результатов таблицы 1 можно сделать вывод о том, что в надземной части Заразахи прелестной (*Orobanche amoena*) из микроэлементов по количественному содержанию преобладает железо.

В таблице 2 приведены результаты о количественном содержании макроэлементов.

Из результатов таблицы 2 можно сделать вывод о том, что в надземной части Заразахи прелестной (*Orobanche amoena*) из макроэлементов по количественному содержанию преобладают калий и натрий.

Таким образом, из приведенных данных следует, что на элементный состав растений оказывают влияние естественные и антропогенные факторы зон произрастания, что следует учитывать при заготовке сырья.

В настоящее время работа по химическому исследованию данного растительного объекта продолжается.

Таблица 1. Количественное содержание микроэлементов в надземной части Заразахипрелестной (*Orobanche amoena*)

Содержание микроэлементов, %					
Cu	Pb	Fe	Ni	Mn	Zn
0,0009	0,0008	0,0470	0,0004	0,0018	0,0011

Таблица 2. Количественное содержание макроэлементов в надземной части Заразахи прелестной (*Orobanche amoena*)

Содержание макроэлементов, %			
Mg	Ca	Na	K
0,091	0,285	0,301	3,412

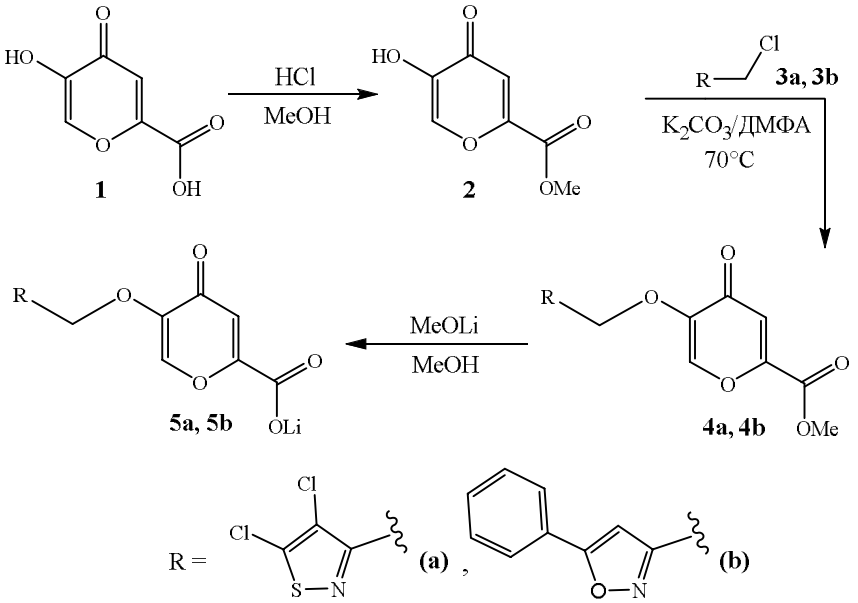
1,2-АЗОЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КОМЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

И.А. Колесник[1], А.В. Клецков[1], С.К. Петкевич[1], О.В. Шелестова[2], С.Г. Пашкевич[2], Е.А. Дикусар[1], В.И. Поткин[1]

[1] Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, Минск, 220072 (Беларусь), e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

[2] Институт физиологии НАН Беларуси, ул. Академическая, 28, Минск, 220072 (Беларусь)

Коменовая кислота **1** представляет собой побочный продукт переработки опиумного мака, проводимой в медицинских целях. В индивидуальном виде **1** входит в состав седативных препаратов, обладающих мощным успокаивающим и обезболивающим действием. Ее действие приводит к долговременному снятию болевого синдрома. **1** обладает антиоксидантным, антиабстинентным, анксиолитическим и антидепрессантным эффектом [1]. Коменовая кислота **1** не обладает наркотическим действием и не вызывает зависимости и привыкания. Более того, имеются данные об использовании коменовой кислоты **1** для лечения наркотической зависимости благодаря ее способности купировать абстинентный синдром не вызывая каталепсии [2]. За счет способности интенсифицировать регенерацию тканей **1** используется в составе лекарственного препарата *Аноцептина* − для лечения дистрофии сетчатки глаза при туберкулезных хориоретинитах [3].



Изоксазольный фрагмент **b** входит в состав многих природных биологически активных веществ, а соединения на его основе обладают уникальными физико-химическими свойствами, благодаря чему находят широкое применение в терапии различных заболеваний [4] (противоопухолевые препараты, анестетики, анальгетики, миорелаксанты, препараты для лечения гиперхолестеринемии, атеросклероза и гиперлипемии, вещества с противогрибковой и противомикробной активностью). Важным свойством производных изоксазола **b** является способность воздействовать на центральную нервную систему живых организмов, что было использовано для получения ряда соединений, являющихся противоконвульсивными средствами [5] и терапевтическими агентами в отношении таких болезней, как ишемия мозга, эпилепсия и нейродегенеративное расстройство [6–8].

В свою очередь, изотиазольный цикл **a** также является фрагментом, обусловливающим биоцидные, гербицидные, фунгицидные свойства соединений на его основе. Среди последних обнаружено также большое количество веществ, с противовирусной [9], антибиотической [10] и противораковой активностью [11]; соединений, перспективных для лечения болезни Альцгеймера; а также противовоспалительных, противотромбозных и противоконвульсивных средств, физиологически активных соединений, взаимодействующих с различными рецепторами, иммунодепрессантов.

Предполагается, что модификация коменовой **1** кислоты 1,2-азолами **a, b** позволит получить конъюгаты **4a, 4b**, обладающие более выраженной биологической активностью по сравнению со свободной кислотой **1**. В соответствии с этим была поставлена задача синтезировать производные коменовой кислоты **1**, содержащие в своем составе фрагменты изоксазола **a** и изотиазола **b**. Одним из возможных вариантов ее реализации явилось получение простых эфиров указанной кислоты **1** с использованием соответствующих хлорметильных производных изотиазол- и изоксазолкарбоновых кислот **3a** и **3b**.

Особый интерес представляло получение литиевых солей **5a** и **5b** конъюгатов 1,2-азолов с коменовой кислотой **4a** и **4b**. В таких соединениях биологической активностью обладает и катион, и анион. Известно, что соли лития (LiCl, Li_2CO_3 и др.) находят применение для лечения многих нейродегенератиных заболеваний благодаря антиоксидантному действию и широкому спектру влияния на работу нейронов и метаболизм медиаторов. Получение литиевой соли коменовой кислоты позволяет придать одной молекуле свойства литиевого иона и органического фрагмента. Так, коменат лития продемонстрировал высокую антиоксидантную активность в сочетании с нейропротекторным действием на культуре нейронов мозга в условиях глутаматной токсичности и был запатентован как эффективное антиоксидантное стресс- и нейропротекторное средство [12].

Получение литиевой соли коменовой кислоты не представляет трудности, однако ее непосредственное алкилирование осложнено ввиду неоднозначности протекания этого процесса при наличии двух возможных реакционных центров – гидроксильного и карбоксильного фрагментов, вследствие чего было предложено вначале синтезировать метиловый эфир коменовой кислоты **2**. Целевой эфир **2** был получен в условиях кислотной этерификации и проалкилирован в присутствии K_2CO_3 (взятого в качестве основания). Затем сложные эфиры **4a** и **4b** были переведены в солевую форму под действием MeOLi напрямую, минуя стадии гидролиза и выделения соответствующих кислот.

Соединения **5a** и **5b** были направлены в Институт физиологии НАН Беларуси для испытания их нейротропной активности. В экспериментах на 30 половозрелых белых беспородных крысах было исследовано влияние соединения **5a** на когнитивные функции. Установлено, что интраназальное применение **5a** оказалось перспективно для оценки его ноотропных свойств. Соединение **5b** проходит испытания.

Список литературы

1. Шарыгина Л.В., Злищева Э.И., Кравцов А.А., Андросова Т.В., Полещук Л.А., Абрамова Н.О., Злищева Л.И. Влияние литиевой соли коменовой кислоты на состояние окислительных процессов в мозге стрессированных животных // Экспер. и клин. фармакол. 2013. Т. 76. №8. С. 9–12.
2. Панова Т.И., Панова Л.Е. Использование метода угасания условных рефлексов для тестирования свойств коменовой кислоты // Фундаментальные и клинические основы интегративной деятельности мозга: материалы междунар. чтений, посвященных 100-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР, акад. АН Арм. ССР Э.А. Асратяна. Москва, 30 мая – 1 июня 2003 г. М.: МаксПресс, 2003. С. 174–177.
3. Хокканен В.М., Карецкий А.В., Крылов Б.В. Действие препарата аноцептин на клетки ткани сетчатки в органотипической культуре // Восток-Запад: науч.-практ. конф. по офтальмологии с междунар. участием: сб. науч. тр. Уфа, 2013. С. 281–283.
4. Galenko A.V., Khlebnikov A.F., Novikov M.S., Pakalnis V.V., Rostovskii N.V. Recent advances in isoxazole chemistry // Russ. Chem. Rev. 2015. Vol. 84. N4. Pp. 335–377.
5. Eddington N.D., Cox D.S., Roberts R.R., Butcher R.J., Edafiogho I.O., Stables J.P., Cooke N., Goodwin A.M., Smith C.A., Scott K.R. Synthesis and anticonvulsant activity of enaminones. 4. Investigations on isoxazole derivatives // Eur. J. Med. Chem. 2002. Vol. 37, N8. Pp. 635–648.
6. Amici R., Pevarello P., Colombo M., Varasi M. Enantioselective synthesis of (S)-2-amino-3-(3-hydroxy-5-methylisoxazole-4-yl)propanoic acid // J. Chem. Inf. Model. 2013. Vol. 53, N9. Pp. 1689–1699.
7. Bang-Andersen B., Ahmadian H., Lenz S.M., Stensbol T.B., Madsen U., Bogeso K.P., Krogsgaard-Larsen P. Structural determinants of AMPA agonist activity in analogues of 2-amino-3-(3-carboxy-5-methyl-4-isoxazolyl)propionic acid: synthesis and pharmacology // J. Med. Chem. 2000. Vol. 43, N25. Pp. 4910–4918.
8. Vogensen S.B., Clausen R.P., Greenwood J.R., Johansen T.N., Pickering D.S., Nielsen B., Ebert B., Krogsgaard-Larsen P. Convergent synthesis and pharmacology of substituted tetrazolyl-2-amino-3-(3-hydroxy-5-methyl-4-isoxazolyl)propionic acid analogues // J. Med. Chem. – 2005. Vol. 48, N9. Pp. 3438–3442.
9. Pinizzotto M.R., Garozzo A., Guerrera F., Castro A., La Rosa M.G., Furneri P.M., Geremia E. In vitro antiviral activity of four isothiazole derivatives against poliovirus type 1 // Antiviral Research. 1992. Vol. 19, N1. Pp. 29–41.
10. Barchiesi F., Milici M.E., Arzeni D., Schimizzi A.M., Pizzo G., Giammanco G.M., Giannini D., Manfrini M., Scalise G., Vicentini C.B. In vitro and in vivo anticryptococcal activities of a new pyrazolo-isothiazole derivative // J. Antimicrob. Chemother. 2003. Vol. 51, N1. Pp. 167–170.
11. Potkin V., Zubenko Y., Bykhovetz A., Zolotar R., Goncharuk V. Synthesis of Novel Vanillin Derivatives Containing Isothiazole Moieties and its Synergistic Effect in Mixtures with Insecticides // Natur. Prod. Communicat. 2009. Vol. 4, N9. Pp. 1205–1208.
12. Патент №2477722 (РФ). Способ получения литиевой соли коменовой кислоты и применение ее как антиоксидантного стресс- и нейропротекторного средства / А.Я. Шурыгин, Э.И. Злищева, А.А. Кравцов, Т.В. Андросова, Н.С. Скороход, Н.О. Абрамова, Е.А. Немчинова, Л.А. Полещук / 2013.

ПОЛУЧЕНИЕ СУХИХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ И ЛИСТЬЕВ БЕРЕЗЫ

Р.Ш. Хазиев, Л.В. Ласточкина, Е.Н. Михайлова, А.С. Неганова, А.Ю. Ситенков

Казанский государственный медицинский университет, ул. Бутлерова, 49, Казань, 420012 (Россия), e-mail: xaziev@inbox.ru

В настоящее время практически единственной формой использования травы зверобоя и листьев березы в отечественной фармации, исключая их применение для приготовления настоев, являются сухие экстракты, входящие в состав комплексного желчегонного и гепатопротекторного средства «Сибектан». В обоих случаях сухие экстракты готовятся путем многократной экстракции сырья водными растворами этилового спирта с последующей отгонкой растворителя. Основными действующими веществами обоих экстрактов признаются флавоноиды, по содержанию которых оценивается качество данных препаратов. Для экстракта зверобоя их должно быть не менее 8%, для экстракта листьев березы – не менее 5%. Получение сухих экстрактов зверобоя и березы с более высоким уровнем содержания флавоноидов, позволило бы с одной стороны увеличить их эффективность, с другой – позволило бы в комплексных препаратах типа «Сибектана» снизить их содержание, улучшая технологические характеристики таких препаратов за счет снижения дозировок и возможности ввода дополнительных компонентов в их состав. Основываясь на наших работах по экстракции флавоноидов травы зверобоя и листьев березы в водные извлечения [1, 2], мы предприняли попытку получить такие экстракты на основе водной экстракции сырья и избирательного извлечения флавоноидов из водных растворов.

Для исследований использовали траву зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L., сем. *Hypericaceae*), заготовленную в июне-июле 2015 года в ботаническом саду Казанского медицинского университета и листья березы повислой (*Betula pendula* L., сем. *Betulaceae)*, заготовленные в мае-июне 2015 г. в Высокогорском районе Татарстана. Содержание флавоноидов в обоих видах сырья определяли разработанными нами экспресс-методами на основе дифференциальной спектрофотометрии продуктов реакции флавоноидов с хлоридом алюминия [3, 4]. Содержание флавоноидов в пересчете на рутин в траве зверобоя составило 4,76±0,01%, а в листьях березы – 2,88±0,01%. Исходя из результатов, полученных в работах [1, 2], траву зверобоя и листья березы экстрагировали кипящей водой в соотношении 1 : 100. Проведенные эксперименты показали, что при пятиминутной экстракции сырья в таком режиме из травы зверобоя извлекается более 77% флавоноидов, а из листьев березы – более 73%, увеличение продолжительности времени экстракции в обоих случаях не приводило к заметному увеличению выхода действующих соединений.

Следующим этапом был подбор органического растворителя, максимально извлекающего флавоноиды из водного раствора. С учетом того, что флавоноиды зверобоя представлены в основном моно- и биозидами (гиперозид и рутин), для экстракции были выбраны н-бутанол и этилацетат. Исчерпывающая экстракция флавоноидов органическими растворителями осуществлялась в режиме 3-кратной экстракции водного раствора таким же объемом (суммарно) *н*-бутанола либо этилацетата. При экстракции н-бутанолом удалось извлечь из водного раствора 99,2% содержавшихся там флавоноидов, при экстракции этилацетатом – 83,9%. В указанных условиях н-бутанол наиболее полно извлекает флавоноиды зверобоя из водного извлечения.

Для водного извлечения из листьев березы был применен тот же подход. Трехкратная экстракция н-бутанолом и этилацетатом показала близкие результаты, извлекалось в обоих случаях более 99% флавоноидов из водного экстракта. Было решено выбрать в качестве экстрагента этилацетат, как более технологичный растворитель (имеет меньшую температуру кипения, в отличие от н-бутанола практически не смешивается с водой).

После исчерпывающей экстракции флавоноидов органический растворитель (бутанол или этилацетат) удаляли вакуумной перегонкой досуха, остаток растворяли в 95% этаноле и высушивали в сушильном шкафу при 60 °С. В результате из 300 г травы зверобоя мы получили 23 г аморфного порошка темно-коричневого цвета с красноватым оттенком, что составило 7,5% выхода по сухому остатку, из 300 г листьев березы получили 15 г аморфного порошка от желтовато-зеленого до желтовато-коричневого цвета, что составило 5% выхода по сухому остатку. По описанию оба экстракта соответствовали требованиям нормативной документации [5, 6]. Количественное содержание флавоноидов в пересчете на рутин определенное методом дифференциальной спектрофотометрии по цветной реакции с хлоридом алюминия составило в сухом экстракте зверобоя 34,90±0,01%, что более чем в 4 раза превышало регламентируемый минимальный уровень, а в сухом экстракте березы – 25,90±0,01%, что в 5 раз превышало регламентируемый минимальный уровень.

Изучение состава флавоноидов полученных экстрактов методом ВЭЖХ показало, что в сухом экстракте зверобоя продырявленного количественно доминируют два флавоноида – рутин и гиперозид (рис. 1). ВЭЖХ-анализ проводили на хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония), колонка Supelco C18 (длина 25 см, внутренний диаметр 4,6 мм, зернение сорбента 10 мкм). Режим элюирования – изократический, в качестве подвижной фазы использовали смесь 1% раствора уксусной кислоты и ацетонитрила в соотношении 80 : 20, ско-

рость потока 1 мл/мин. Детекцию осуществляли при аналитической длине волны α_{max} = 360 нм. В случае экстракта из листьев березы в составе флавоноидов доминировал гиперозид (рис. 2). Содержание гиперозида в сухом экстракте зверобоя определенное нами методом ВЭЖХ с использованием стандартного образца этого соединения составило 11,80 ± 0,01%, а в сухом экстракте листьев березы – 8,70±0,01%.

Суммарное содержание флавоноидов в сухих экстрактах зверобоя и березы, определяемых спектрофотометрически, мы пересчитывали на рутин, как того требуют нормативные документы на эти препараты [5, 6]. Однако с учетом количественного преобладания гиперозида в этих экстрактах было бы правильнее пересчитывать суммарное содержание флавоноидов на это соединение. В таблице представлены результаты такого пересчета с использованием удельного показателя поглощения комплекса гиперозида с хлоридом алюминия равного 380, вместо удельного показателя поглощения комплекса рутина с хлоридом алюминия равного 248 при используемой длине волны. Здесь же приведены значения суммарного содержания флавоноидов в анализируемых экстрактах найденные методом ВЭЖХ, которые мы рассчитывали как сумму площадей всех пиков соединений, поглощающих свет при 360 нм.

Из таблицы следует, что содержание флавоноидов определенное спектрофотометрическим методом с использованием удельного показателя поглощения гиперозида и определенное ВЭЖХ-методом практически идентично.

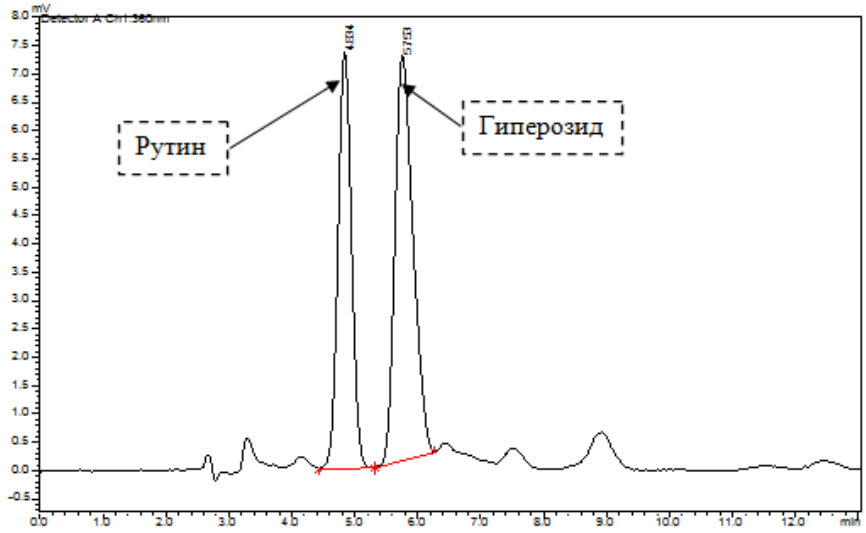


Рис. 1. Хроматограмма сухого экстракта из травы *H. perforatum* (подвижная фаза: смесь 1% раствора уксусной кислоты и ацетонитрила в соотношении 80 : 20)

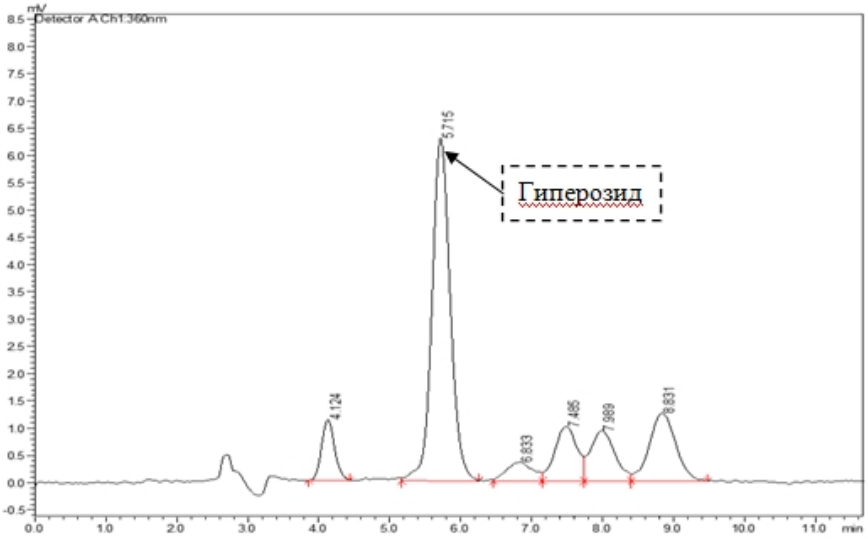


Рис. 2. Хроматограмма сухого экстракта из листьев *B. pendula* (подвижная фаза: смесь 1% раствора уксусной кислоты и ацетонитрила в соотношении 80 : 20)

Содержание флавоноидов в экстрактах травы зверобоя продырявленного и листьев березы, %

Сухой экстракт	Содержание флавоноидов, определенное СФ-методом в пересчете		Содержание флавоноидов, определенное ВЭЖХ-методом	
	на рутин	на гиперозид	гиперозид	сумма флаво-ноидов
травы *H. perfo-ratum*	34,90 ± 0,01	22,90 ± 0,01	11,80 ± 0,01	23,00 ± 0,01
листьев *B. pen-dula*	25,90 ± 0,01	16,80 ± 0,01	8,70 ± 0,01	16,90 ± 0,01

Таким образом, по предложенной нами технологии были получены сухие экстракты травы зверобоя и листьев березы с существенно более высоким уровнем содержания основных действующих веществ, чем нормируемые значения. Суммарное содержание флавоноидов в сухих экстрактах травы зверобоя и листьев березы необходимо определять в пересчете на основной флавоноид – гиперозид.

Список литературы

1. Хазиев Р.Ш., Шигапова И.К., Юсупов Р.А. Совершенствование технологии настоев листьев березы // Фармация. 2006. №3. С. 29–31.
2. Хазиев Р.Ш., Тынчерова А.А. Экстрагируемость флавоноидов травы зверобоя в настои // Фармация. 2006. №6. С. 32–34.
3. Хазиев Р.Ш., Петрова Д.Н., Габтрахманова М.Н., Ситенков А.Ю. Новые подходы к стандартизации травы зверобоя // Традиционная медицина. 2015. №2. С.25–29.
4. Хазиев Р.Ш., Петрова Д.Н., Иванова С.А., Габтрахманова М.Н., Зиганшина Л.А. Разработка экспресс-методов количественного определения флавоноидов в лекарственном растительном сырье // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. VI Всеросс. конф. с междунар. участием. Барнаул, 2014. С. 161–162.
5. ФСП 42-01711749-01. Зверобоя экстракт сухой ГУП «ПЭЗ ВИЛАР». М., 2001. 7 с.
6. ФСП 42-01711748-01. Березы экстракт сухой ГУП «ПЭЗ ВИЛАР». М., 2001. 7 с.

ИВАН-ЧАЙ КАК ИСТОЧНИК АНТИОКСИДАНТОВ

Е.Ю. Олейниц, П.С. Озер, В.И. Дейнека, И.П. Блинова

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия)

Иван-чай узколистный (*Chamaenerion angustifolium* или *Epilóbium angustifolium*) – многолетнее травянистое растение семейства кипрейные (*Onagraceae*). Произрастает по всему Северному полушарию, и в том числе на территории России: чаще в полосе хвойных лесов европейской части и в Сибири. В России в XIX веке иван-чай производили в больших количествах, импортируя его во многие страны, включая Англию. В настоящее время интерес к почти забытому напитку возродился – появились много производителей, предлагающих как сушеное сырье, так и ферментированный материал для приготовления целебных напитков.

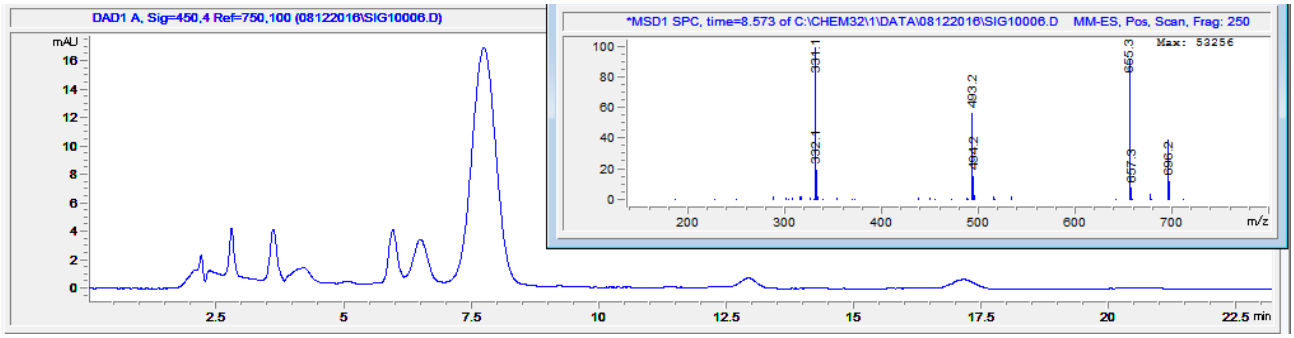
Обычно отмечают, что благодаря высокому содержанию витамина С и большому количеству важнейших микроэлементов иван-чай обладает антиоксидантной активностью и противовоспалительными свойствами, препятствует ослаблению иммунитета, поддерживает здоровое пищеварение, а также оказывает профилактическое действие при онкологических заболеваниях. К настоящему времени в отечественной и в иностранной научной литературе можно найти большое количество публикаций по данному растению, но информацию об антоцианах, – важнейших водорастворимых антиоксидантах, – найти нам не удалось найти. Это удивительно, поскольку кипрей узколистный издали узнают в первую очередь по окраске цветущего растения. Поэтому в настоящей работе акцент был сделан на антоцианы растения.

В настоящей работе была дана оценка антиоксидантной активности с использованием реактива Фолина-Чокальтеу (ФЧ). Метод ФЧ в биологии используют для условного количественного определения флавоноидов, но на самом деле основные компоненты реактива (гетерополисоединения молибдена и вольфрама) меняют окраску на синюю под действием любых восстановителей, а восстановители являются наиболее мощными антиоксидантами.

В работе исследовали несколько различных образцов иван-чая (включая ферментированный) различных регионов РФ (от Сочи до Карелии и Якутии) и сравнивали с образцом, состоящим в основном из высушенных лепестков цветков. Для этого исследуемый материал заваривали в течение 15 мин; полученный раствор отфильтровывали и определяли показатели по методу ФЧ, оценивая результаты по шкале кофейной кислоты (КК) в граммах на 100 г исходного материала.

В ходе исследования было выявлено, что наибольшей антиоксидантной активностью обладают цветки иван-чая (15,3 ± 1,0 г КК/100 г сухого материала) по сравнению с иван-чаем уральским ферментированным (10,8 ± 2,0 г КК/100 г сухого материала). Следовательно, качество чая может зависеть от содержания цветков в исходном растительном материале.

Антоцианы цветков исследовали методом ВЭЖХ с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детектирование. На хроматограмме представлен типичный экстракт, содержащий в качестве основного компонента мальвидин-3,5-диглюкозид.



Хроматограмма антоцианов цветков *Chamaenerion angustifolium*

На хроматограмме уширенный (что характерно для 3,5-диглюкозидов) пик мальвидин-3,5-диглюкозида имеет следующих масс-спектр (с фрагментацией при напряжении на фрагменторе 300 В): для «молекулярного» иона m/z = 655,5, 493,2 для первичного продукта фрагментации (что соответствует двум вариантам - мальвидин-3-глюкозиду и мальвидин-5-глюкозиду) и 331,1 – для агликона. Рядом с ним виден пик пеонидин-3,5-диглюкозида и цианидин-3-глюкозида. Общее содержание антоцианов, определенное дифференциальным спектрофотометрическим методом после исчерпывающей экстракции, составило 0,12 г / 100 г растительного материала (в пересчете на цианидин-3-глюкозид хлорид).

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ МАКА КУВАЕВА (*PAPAVER KUVAJEVII*)

М.О. Коротких, А.В. Ткачёв

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: korotkih@nioch.nsc.ru

Все объекты живой природы в процессе своей жизнедеятельности продуцируют огромное количество органических веществ. Информация об их индивидуально-групповом составе может быть использована для установления хемотаксономических признаков растений, поиска перспективных биологически активных соединений, установления биомаркеров и сигнальных веществ, при создании новых медицинских продуктов и препаратов, для прогнозирования их биологических, физиологических и потребительских свойств. Химический профиль любого объекта служит его индивидуальной характеристикой и поэтому может использоваться в качестве идентификационного или диагностического показателя при определении его подлинности [1].

Комплекс растительных метаболитов как набор определенных веществ может быть охарактеризован химическими и физико-химическими методами анализа. Химическая характеристика подразумевает выявление набора отдельных веществ – химических маркеров, уникальных для выбранного растительного объекта, и набора компонентов как характеристического профиля.

Цель работы: подбор условий экстракции мака Куваева (*Papaver kuvajevii*) для дальнейшего ЯМР-профилирования.

Воздушно-сухую надземную часть *Papaver kuvajevii* подвергали последовательной экстракции в аппарате Сокслета серией растворителей различной полярности: гексаном (Э-1), бензолом (Э-2), метил-трет-бутиловым эфиром (Э-3), хлороформом (Э-4), этанолом (Э-5), метанолом (Э-6). Общий выход экстрактивных веществ составил 15%. Приготовленные экстракты анализировали далее напрямую, т.е. без разделения и очистки, методом ЯМР и получили ЯМР ^{1}H, ^{31}P, ^{13}C-профили, которые наглядно демонстрируют соотношение групп важнейших метаболитов в экстрактах. Для количественной оценки содержания компонентов записаны ЯМР ^{1}H профили с добавкой аликвот стандартов – 1*H*-1,2,4-триазола или 1,3,5-тринитробензола.

Описанный способ экстракции и идентификации позволил не только зафиксировать ЯМР-профили, но и определить наличие нестабильного цианогенного гликозида – дуррина. Данные ЯМР ^{1}H профиля соответствуют литературным данным [2]: ^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD): d 7,39 (2H, d, H-4/H-8), 6,84 (2H, d, H-5/H-7), 5,79 (1H, s, H-2), 4,16 (1H, d, H-1’), 3,89 (1H, dd, H-6’A). Данные ЯМР ^{13}C профиля соответствуют литературным данным [3]: ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): 160,58 (C-6), 131,11 (C-4/C-8), 125,30 (C-3), 119,87 (C-1), 116,96 (C-5/C-7), 101,16 (C-1’), 78,5 (C-5’), 74,87 (C-2’), 71,47 (C-4’), 68,11 (C-2). Дуррин медленно извлекается из растительного сырья и обнаруживается в разных экстрактах (см. табл.), суммарное содержание этого гликозида составляет около 0,7% от веса сухого сырья.

Содержание дуррина, % относительно массы соответствующего экстракта

Экстракт	Э-3	Э-4	Э-5	Э-6
Содержание дуррина относительно массы полученного экстракта, %	2,1	56,4	7,7	4,4

Обнаружение данного гликозида стало возможным, поскольку удалось избежать многочисленных стадий разделения, нередко сопровождающихся термическим нагревом, закислением и защелачиванием раствора, которые способствуют разнообразным процессам деструкции нативных компонентов (гидролиз, изомеризация, окисление, образование метиловых и этиловых эфиров жирных кислот и т.д.).

ЯМР-профили фракций, полученных в условиях последовательной экстракции, являются уникальными для *Papaver kuvajevii* и могут быть использованы для идентификации растительного сырья и подлинности препаратов из него. В настоящее время нами проводится апробация данного метода выделения и идентификации (химического профилирования) для других родственных видов семейства *Papaveraceae*.

Список литературы

1. Морозов С.В., Черняк Е.И. Использование методов хроматографического профилирования для анализа и идентификации низкомолекулярных органических веществ природного и антропогенного происхождения // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. С. 601–617.
2. Rebecca E. Miller, Kellie L. Tuck Reports on the distribution of aromatic cyanogenic glycosides in Australian tropical rainforest tree species of the Lauraceae and Sapindaceae // Phytochemistry. 2013. N92. Pp. 146–152.
3. David S. Seigler Cyanogenic glycosides and menisdaurin from *Guazuma ulmifolia, Ostrya virginiana, Tiquilia plicata,* and *Tiquilia canescens* // Phytochemistry. 2005. N66. Pp. 1567–1580.

ФЕРРОЦЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ АЛЬДЕГИДОФЕНОЛОВ

И.А. Колесник, А.В. Клецков, Е.А. Дикусар, В.И. Поткин

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, Минск, 220072 (Беларусь), e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

Известно, что введение ферроценового фрагмента способно повышать, а иногда и кардинально изменять [1] уже присущую соединениям биологическую активность. Например, модификация природных биологически активных соединений – куркуминоидов – ферроценом в значительной степени усиливает их противораковые свойства при отсутствии негативного воздействия на здоровые клетки [2]. Вследствие этого актуальной задачей является синтез новых конъюгатов ферроцена с природными соединениями и исследование их биологического действия. Перспективными и удобными субстратами для направленной химической модификации являются природные альдегидофенолы, выделяемые из растительного сырья, а также их синтетические аналоги и гомологи.

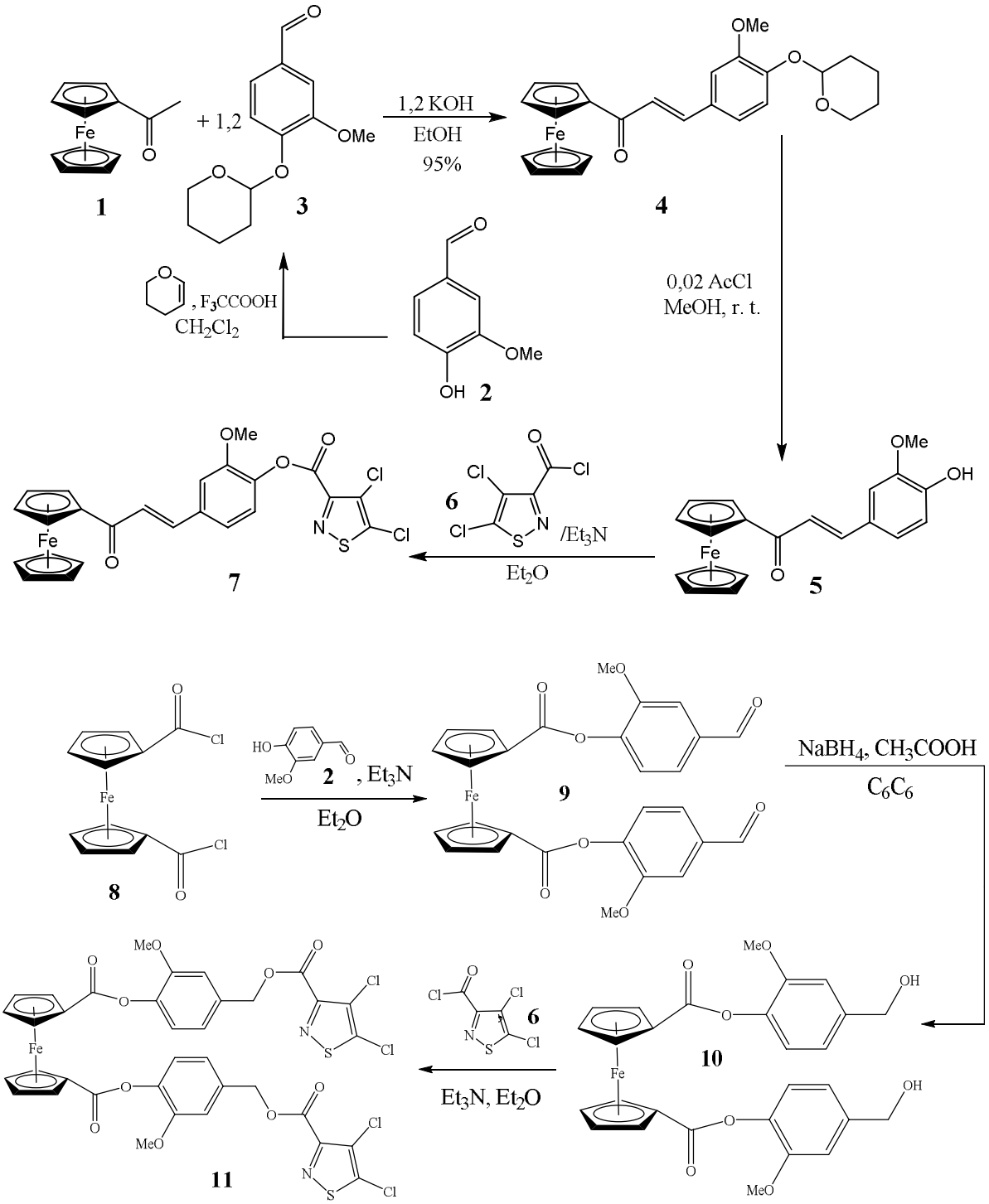
По многим причинам особый интерес представляет продукт конденсации моноацетилферроцена **1** с ванилином – халкон **5**. Данное вещество **5** является эффективным скавенджером (*scavenger*) свободных радикалов и может использоваться для регуляции свободнорадикальных процессов в физиологических средах [3]. Оно также представляет собой удобный синтетический блок для получения новых гетероциклических производных − за счет непосредственного ацилирования ванилинового фрагмента по гидроксильной группе, например, производными изоксазол- и изотиазолкарбоновых кислот. Конъюгаты, синтезированные путем ацилирования, являются изостерами азометинов ванилинового ряда, известных своей способностью усиливать действие некоторых инсектицидных препаратов [4]. Предполагается, что ферроценсодержащий аналог такого соединения окажется еще более эффективен.

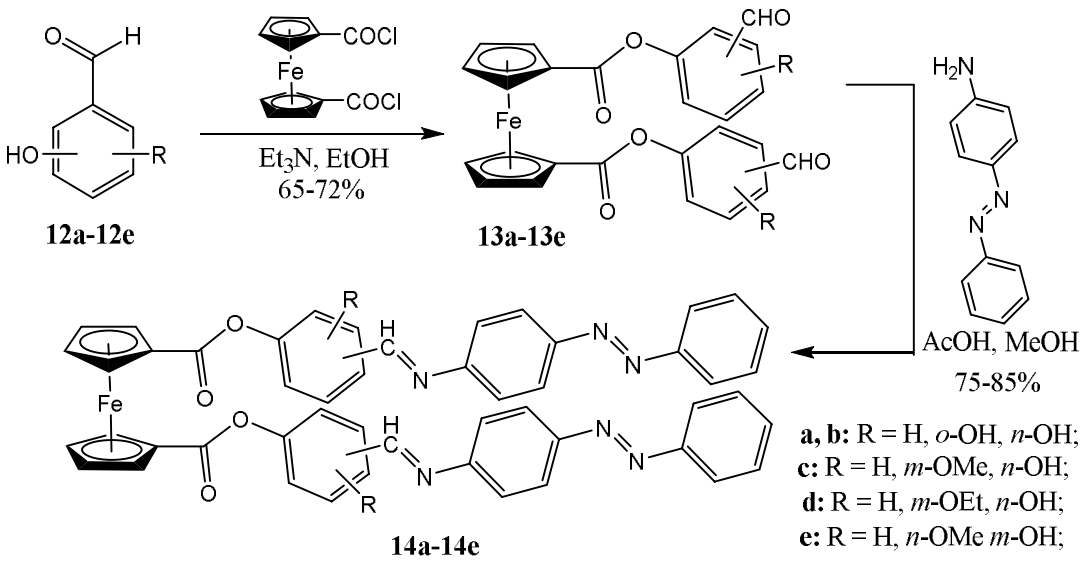
Попытки синтеза халкона **5** конденсацией ацетилферроцена **1** с ванилином **2** в щелочной среде при различном соотношении основания и альдегида в реакционной среде с использованием различных растворителей (этанол, *трет*-бутанол, ТГФ, ДМФА) при различных температурах не увенчались успехом: целевой продукт был зафиксирован в реакционной смеси лишь в незначительных количествах методом ТСХ. Причиной этого, вероятно, являлось наличие ОН-группы в *п*-положении бензольного кольца ванилина **2**. Данная группа, особенно в солевой форме, присутствующей в щелочной среде, обладает сильным +*I*-эффектом, что снижает частичный положительный заряд на атоме углерода альдегидной группы и осложняет конденсацию.

Вследствие этого была осуществлена постановка ТГП-защиты на ОН-группу ванилина **2**. Введением защищенного ванилина **3** в реакцию конденсации был получен халкон **4**. Снятие защиты и последующее ацилирование хлорангидридом ферроцендикарбоновой кислоты приводило к образованию сложного эфира, содер-

жащего в составе ферроценовый и изотиазольный фрагменты, соединенные ванилиновым линкером (*petiolus*). Однако выход целевого эфира **7** на последней стадии составил всего 12%.

Трудности при синтезе ванилинового халкона **7** привели к поиску альтернативных методов получения конъюгатов ферроцена с ванилином. Удобным и эффективным оказалось ацилирование ванилина по гидроксильной группе металлоценовым хлорангидридом в диэтиловом эфире в присутствии триэтиламина. В качестве последнего использовалось соответствующее производное ферроцендикарбоновой кислоты **8**. Восстановление альдегидных групп в сложном эфире **9** с выходом 85% приводило к образованию соответствующего диспирта **10**, ацилирование которого хлорангидридом изотиазолкарбоновой кислоты позволило получить сложный диэфир **11** с выходом 67%. Вещества **9–11** являются новыми, ранее не описанными соединениями.





Помимо ванилина, хлорангидридом ферроцендикарбоновой кислоты были проацилированы и другие альдегидофенолы **12a–12e**. Взаимодействие синтезированных сложных эфиров **13a–13e** с *n*-аминоазабензолом приводило к образованию замещенных иминов **14a–14e**.

Полученные ферроценсодержащие халконы и сложные эфиры **5**, **7**, **9–11** перспективны в качестве скавенджеров свободных радикалов и усилителей действия инсектицидных препаратов. Также у этих соединений можно обоснованно ожидать проявления и совершенно новых типов биологической активности. Производные *n*-амоноазабензола **14a–14e** могут найти применение как фотосенсибилизаторы для фотодинамической лезерной терапии различных заболеваний [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х 15 М-029).

Список литературы

1. Tiwari K.N., Monserrat J.-P., de Montigny F., Jaouen G., Rager M.-N., Hillard E. Synthesis and structural characterization of ferrocenyl-substituted aurones, flavones, and flavonols // Organometallics. 2011. Vol. 30. N20. Pp. 5424–5432.
2. Arezki A., Brulé E., Jaouen G. Synthesis of the first ferrocenyl derivatives of curcuminoids // Organometallics. 2009. Vol. 28. N6. Pp. 1606–1609.
3. Gui N., Liu Z.-Q. Radical-scavenging properties of ferrocenyl chalcones // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2011. Vol. 21. Pp. 944–946.
4. Potkin V., Zubenko Y., Bykhovetz A., Zolotar R., Goncharuk V. Synthesis of Novel Vanillin Derivatives Containing Isothiazole Moieties and its Synergistic Effect in Mixtures with Insecticides // Natur. Prod. Communicat. 2009. Vol. 4. N9. Pp. 1205–1208.
5. Bonnet R. Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, London: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. 305 p.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТОЦИАНОВ В ПЛОДАХ *RUBUS SAXATILIS*, *CERASUS TOMENTOSA* И КОЖУРЕ *GARCINIA MANGOSTANA* МЕТОДОМ ВЭЖХ

С.А. Осипова, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия), e-mail: svetlana.a.polina@gmail.com

Антоцианы представляют интерес для исследователей по ряду причин. С одной стороны, они обладают капилляроукрепляющей активностью, антиоксидантным, антибактериальным и антиканцерогенным свойствами и эффективно применяются в медицине для лечения и предупреждения ряда заболеваний. С другой стороны, они являются превосходными пищевыми красителями, широко используемыми в пищевой промышленности [1].

Мелкие ягоды костяники каменистой (*Rubus saxatilis* L) известны всем, но никто не видел больших ее количеств. Не приходилось видеть, чтобы кто-то собирал, заготавливал костянику, хотя использование ее для

приготовления морсов, квасов, сиропов, муссов, компотов и даже кислых приправ описано В.В. Телятьевым. Данные о химическом составе плодов костяники немногочисленны.

В настоящее время существует большое количество различных видов вишни: обыкновенная, степная, войлочная. Плоды вишни войлочной могут являться не менее ценным сырьем в промышленной переработке, чем плоды вишни обыкновенной [2].

Представляет интерес исследовать антоциановый состав костяники каменистой и вишни войлочной, произрастающих на территории Красноярского края.

Место происхождения мангустинов неизвестно. Предполагают, что впервые дерево начали культивировать в Таиланде или Бирме. Самые большие посадки мангустинов находятся в Таиланде. Кожура мангустинов богата пектинами. После обработки 6% раствором поваренной соли для удаления вяжущих свойств кожуру перерабатывают в лиловое желе. Кожура плодов содержит от 7 до 14% катехина, танина и смолы и используется в Китае для дубления кожи [3].

В данной работе представляло интерес исследовать антоцианы, содержащиеся в кожуре мангустинов, привезенных из Таиланда, используя в качестве веществ-«свидетелей» антоцианы, содержащиеся в экстрактах костяники каменистой или вишни войлочной.

В ходе эксперимента образцы ягод и кожуры, настаивались в 40% спирте, содержащем 1% HCl при комнатной температуре в течение 12 ч при соотношении сырье : экстрагент – 1 : 30. Экстракты хроматографировали на жидкостном хроматографе Agilent 1200 при следующих условиях: колонка Luna 5u C18(2) 100A (250×4,6mm×5 мкм); температура термостата – 25 °C; длина волны детектирования – 543 нм; подвижная фаза: ацетонитрил; 0,01% раствор фосфорной кислоты в воде; режим элюирования градиентный (табл. 1). Сбор данных, обработка хроматограмм и спектров поглощения проводили с помощью программы AgilentChemStation.

Идентификацию цианидина-3-глюкозида проводили по времени удерживания и спектру поглощения стандартного образца цианидин-3-глюкозида (SIGMA-ALDRICH, куроманин хлорид 52976-1MG-F). Установлено, что предел количественного обнаружения цианидин-3-глюкозида 0,01 мкг/мл (при соотношении сигнал/шум 1:5). Градуировочный график для цианидин-3-глюкозида линеен в диапазоне концентраций 0,01-100 мкг/мл (коэффициент корреляции 0,99999). Остальные компоненты идентифицировали по литературным данным, сопоставляя времена удерживания на аналогичных колонках, и УФ-спектрам индивидуальных компонентов [3–5].

Количественное содержание индивидуальных антоцианов определяли в пересчете на стандартный образец цианидин-3-глюкозида (табл. 2).

В экстракте костяники каменистой (рис. 1) обнаружено и идентифицировано два компонента, представляющих собой антоцианы. Антоциан с наибольшим процентным содержанием – пеларгонидин-3-глюкозид. В экстракте вишни войлочной обнаружено четыре компонента (рис. 2), два из которых – цианидин-3-глюкозид и пеларгонидин-3-глюкозид, два других идентифицировать не удалось. В экстракте вишни войлочной содержится в три раза больше цианидин-3-глюкозида (16,1±1,1 мг/100 г) и в 1,3 раза больше пеларгонидин-3-глюкозида (34,9±4,2 мг/100 г).

В кожуре мангустина ранее были обнаружены цианиин-3-глюкозид, цианидин-3-софорозид, пеларгонидин-3-глюкозид [3, 4]. В нашем же экстракте были обнаружены только первые два антоциана (рис. 3). Чтобы убедиться в правильности идентификации, мы смешали экстракт кожуры мангустина с экстрактом костяники, в которой пеларгонидин-3-глюкозид присутствует (рис. 4). Было обнаружено три пика, площадь цианидин-3-глюкозида увеличилась, площади же цианидин-3-софорозида и пеларгонидин-3-глюкозида почти не изменились. Это свидетельствует о том, что каждый из этих компонентов принадлежит только одному из экстрактов.

Исходя из всего вышесказанного, можно сделать выводы, что костянику каменистую, вишню войлочную и кожуру мангустина можно использовать в качестве источника индивидуальных антоцианов, для разработки препаратов лечебно-профилактического действия и веществ-«свидетелей» – цианидин-3-глюкозида, цианидин-3-софорозида, пеларгонидин-3-глюкозида для идентификации антоцианов в сложных смесях.

Таблица 1. Режим элюирования

Время, мин	Содержание ацетонитрила, об. %
0–10	1–15
10–30	15–25
30–40	25–1

Таблица 2. Содержание идентифицированных компонентов в пересчете на цианидин-3-глюкозид, мг/100г

Название компонента	Кожура мангустина	Вишня войлочная	Костяника каменистая
цианидин-3-софорозид	21,9±2,0	–	–
цианидин-3-глюкозид	2,1±0,1	16,1±1,1	5,9±0,3
пеларгонидин-3-глюкозид	–	34,9±4,2	26,1±3,1

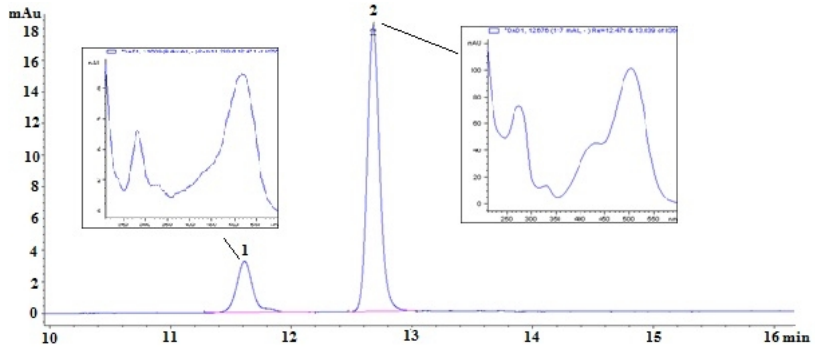


Рис. 1. Хроматограмма антоцианов плодов костяники каменистой (1 – цианидин-3-глюкозид (t_r=11,610), 2 – пеларгонидин-3-глюкозид (t_r=12,677))

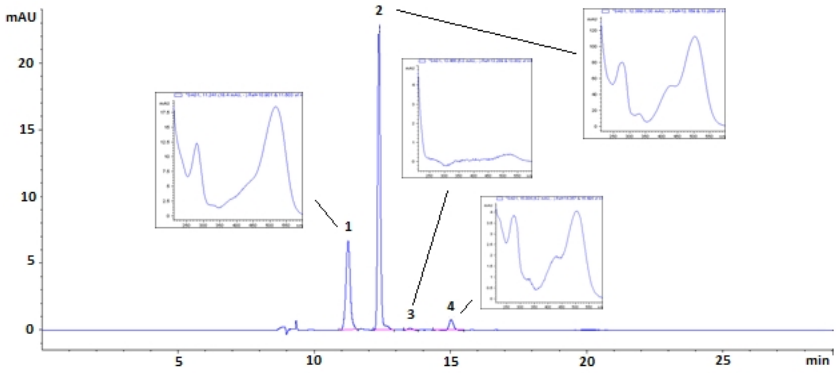


Рис. 2. Хроматограмма антоцианов плодов вишни войлочной (1 – цианидин-3-глюкозид (t_r=11,233), 2 – пеларгонидин-3-глюкозид (t_r=12,367), 3 (tr=13,490), 4 (tr=15,015) – не идентифицированы)

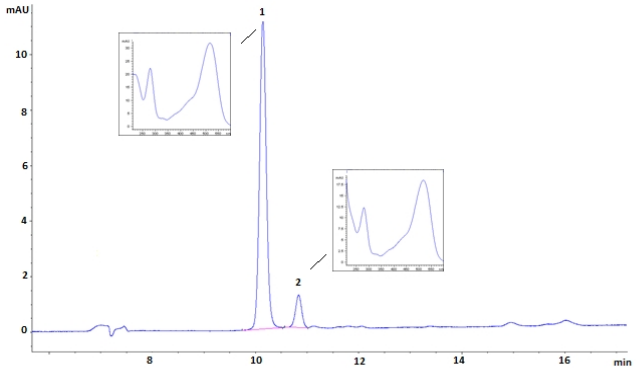


Рис. 3. Хроматограмма антоцианов кожуры мангустина (1 – цианидин-3-софорозид (t_r=10,112), 2 – цианидин-3-глюкозид (t_r=10,997))

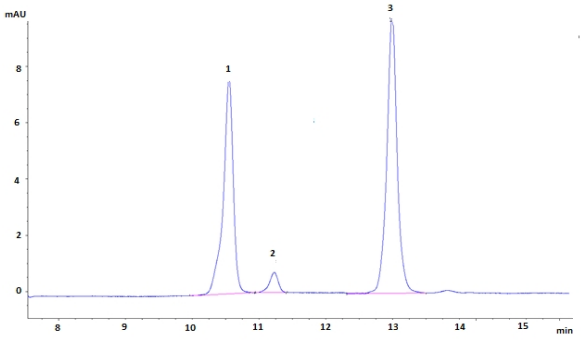


Рис. 4. Хроматограмма смеси экстрактов плодов костяники каменистой и кожуры мангустина (1 – цианидин-3-софорозид (t_r=10,532), 2 – цианидин-3-глюкозид (t_r=11,231), 3 – пеларгонидин-3-глюкозид (t_r=13,001))

Список литературы

1. Аббасова Т.Ю., Новрузов Э.Н., Мамедов Э.И. Антоцианы плодов некоторых видов *Crataegus* L // Химия растительного сырья. 2012. №3.С. 177–180.
2. Телятьев В.В. Полезные растения Центральной Сибири. Иркутск, 1985. 383 с.
3. Chaovanalikit A., Mingmuang A., Kitbunluewit T., Choldumrongkool N., Sondee J. Chupratum S. Anthocyanin and total phenolics content of mangosteen and effect of processing on the quality of mangosteen products // International Food Research Journal. 2012. Vol. 19 (3). Pp. 1047–1053.

4. Zarena A.S., Udaya Sankar K. Isolation and identification of pelargonidin 3-glucoside in mangosteen pericarp // Food Chemistry. 2012. Vol. 130. Pp. 665–670.
5. Дейнека Л.А., Чулков А.Н., Дейнека В.И., Сорокопудов В.И., Шевченко С.М. Антоцианы плодов вишни и родственных растений // Научные ведомости. Естественные науки. 2011. №9 (104), вып. 15/1. С. 367–373.

ВЫДЕЛЕНИЕ ХЛОРОФИЛЛОВ ИЗ ЕЛОВОЙ ХВОИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец

Северный (Арктический) федеральный университет, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: ivahnov-tema@yandex.ru

Хлорофиллы являются самыми распространенными пигментными веществами в природе и обусловливают окраску хлоропластов растений в зеленый цвет. Они содержатся во всех фотосинтезирующих организмах, выделяющих кислород при фотосинтезе, т.е. высших растениях, зеленых, красных и коричневых водорослях, диатомовых водорослях.

Хлорофиллсодержащие препараты обладают высокой биологической активностью, в т.ч. бактерицидными, регенерирующими свойствами, применяются в хирургии, стоматологии, дерматологии, гинекологии, радиотерапии и других направлениях медицины. Производные хлорофилла, извлеченные из хвои ели, обладают онкопрофилактической и радиопротекторной активностью, а также противовоспалительными и иммуномодулирующими свойствами.

В пищевой и фармацевтической промышленности хлорофилл получают методом экстракции индивидуальными органическими растворителями или их смесью. Недостатками данного способа являются следующие: неполное извлечение хлорофиллов, затрудненное удаление следов органического растворителя, а также разрушение хлорофиллов при повышенных температурах.

В связи с этим в настоящее время предложена технология экстрагирования растительного сырья газом в сверхкритическом состоянии. Сверхкритический газ может принципиально лучше, чем классические органические растворители, проникать в экстрагируемый материал, поглощать и транспортировать растворяемые составляющие. Данные технологии высокоэкологичны, поскольку углекислый газ из экстракта полностью удаляется на последних этапах технологического цикла и может быть регенерирован. Интересно и то, что параметрами технологического процесса обеспечивается уникальная микробиологическая чистота получаемой продукции, удовлетворяющая самым строгим требованиям по применению растительных экстрактов в пищевой, парфюмерно-косметической и фармацевтической областях промышленности.

Целью данной работы явилось изучение возможности выделения хлорофиллов из хвои ели с использованием в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода.

В качестве объекта исследования была заготовлена хвоя ели в Приморском районе Архангельской области. Суммарное содержание хлорофиллов в хвое ели составляло 1,9781 ± 0,0814 мг/г. Содержание хлорофиллов определяли спектрофотометрически при длине волны 663 нм, $A_{1см}^{г/л}$ 75,05.

В работе использовалась экспериментальная установка MV-10ASFE производства Waters (Milford, USA). Диапазон рабочих параметров: максимальная температура – 80 °С, максимальное давление – 350 атм.

Увеличение давления при постоянной температуре 80 °С и продолжительности экстракции 20 мин приводит к возрастанию выхода хлорофиллов. Повышение выхода хлорофиллов в интервале давления 100–150 атм. незначительно. При давлении 200–250 атм. наблюдается повышение степени извлечения хлорофиллов от 0,5 до 6%.

Увеличение влажности образца с 5 до 50% положительно сказывается на увеличении степени извлечения хлорофиллов, которая возрастает до 15%.

Снижение температуры экстракции оказывает негативное влияние на протекании процесса, степень извлечения хлорофиллов снижается до 3–4%.

Применение в качестве сорастворителя этилового спирта в количестве 10% от суммарного потока экстрагента приводит к увеличению степени извлечения хлорофиллов с 15 до 80%. Увеличение продолжительности извлечения хлорофиллов в данных условиях процесса не приводит к существенному увеличению степени извлечения хлорофиллов.

Таким образом, в качестве рабочих условий выделения хлорофиллов методом сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода можно признать давление 250 атм, температуру 80 °С, модуль экстракции 60 (при продолжительности процесса 20 мин и скорости потока 3 мл/мин). В качестве сорастворителя необходимо использовать этиловый спирт в количестве 10% от массы экстрагента.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ РОДА *AGASTACHE*

Н.А. Коваленко[1], Г.Н. Супиченко[1], Т.И. Ахрамович[1], В.Н. Леонтьев[1], А.Г. Шутова[2]

[1] Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 (Беларусь), e-mail: chembstu@rambler.ru

[2] Центральный ботанический сад Национальной Академии наук Беларуси, ул. Сурганова, 2в, Минск, 220012 (Беларусь)

Использование растительного сырья для извлечения биологически активных соединений обусловлено их низким уровнем токсичности, возможностью быстрого выведения из организма и широким распространением лекарственных растений в природе. По литературным данным, широким спектром биологической активности обладают эфирные масла многоколосника *Agastache* различного географического происхождения. В этой связи актуальными являются исследования по установлению взаимосвязи компонентного состава и антибактериальной активности эфирных масел некоторых хемотипов многоколосника, интродуцированных в Республике Беларусь.

Объектами настоящего исследования являлись эфирные масла многоколосника золотистого *Agastache aurantiaca* (сорт «Tango») и многоколосника мексиканского *Agastache mexicana* (сорт «Sangria») из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси.

Эфирные масла получали методом гидродистилляции из свежесобранного растительного сырья в фазе цветения. ГЖХ-анализ образцов эфирного масла проводили на хроматографе «Цвет-800», оснащенном пламенно-ионизационным детектором и стеклянной капиллярной колонкой Cyclosil B в режиме программирования температуры. Идентификацию компонентов проводили по времени удерживания эталонных соединений. Содержание основных компонентов определяли методом внутренней нормализации без использования относительных поправочных коэффициентов.

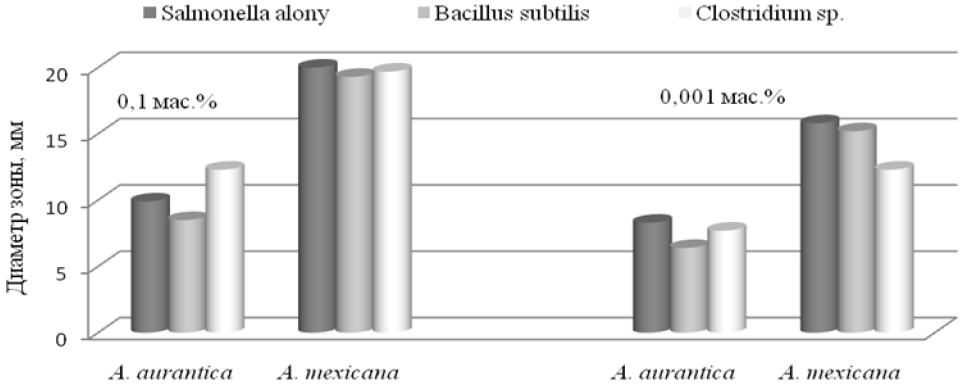
Для оценки антибактериальной активности был использован метод бумажных дисков, которые пропитывали растворами эфирных масел в диметилсульфоксиде и этаноле. В качестве тест-культур использовали *Staphylococcus aureus*, *Salmonella alony*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* Hfr H, *Pseudomonas aeruginosa* и *Clostridium* sp.

В исследованных образцах эфирных масел идентифицировано более 20 компонентов. Качественный и количественный состав образцов существенно различается. Основными компонентами эфирного масла *A. aurantiaca* являются ментон (50–55 мас.%) и пулегон (35–40 мас.%). В образце присутствуют небольшие количества лимонена, изоментона и метилхавикола, суммарное содержание которых не превышает 5 мас. %.

В эфирном масле *A. mexicana* преобладают линалоол (10–15 мас.%), метилхавикол (15–18 мас.%) и метилэвгенол (20–25 мас.%). В состав *A. mexicana* входят также моно- и бициклические терпены, алициклические терпены и их кислородные производные.

При тестировании 0,1%-ных растворов *A. aurantiaca* и *A. mexicana* в диметилсульфоксиде небольшой ингибирующий эффект был отмечен только по отношению к *Pseudomonas aeruginosa* и *Clostridium* sp. Более выраженные антибактериальные свойства по отношению ко всем тест-культурам проявили 5% растворы в диметилсульфоксиде, причем ингибирующая активность *A. mexicana* была существенно выше. Так, по отношению к *Bacillus subtilis* диаметр зоны ингибирования роста в присутствии 5% раствора *A. mexicana* составлял 11,5 мм, в то время как для аналогичного раствора *A. aurantiaca* диаметр был равен 7,6 мм.

Тестирование этанольных растворов эфирных масел показало более высокую антимикробную активность по отношению ко всем тест-культурам бактерий по сравнению с диметилсульфоксидными растворами. Диаметр зон ингибирования роста бактерий для интервала концентраций эфирных масел 0,001–0,1 мас.% в этаноле превышают размер зон ингибирования при использовании диметилсульфоксида.



Антибактериальная активность этанольных растворов эфирных масел *Agastache*

Выраженный антибактериальный эффект этанольных растворов эфирных масел *A. aurantiaca* и *A. mexicana* независимо от концентрации отмечен в отношении бактерий *Salmonella alony* и *Bacillus subtilis*. Подавление роста других тест-культур было несколько слабее.

Наиболее сильное антибактериальное действие характерно для этанольных растворов эфирного масла *A. mexicana*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ФИТОМАССЕ *STRATIOTES ALOIDES* И *HYDROCHARIS MORSUS-RANAE*

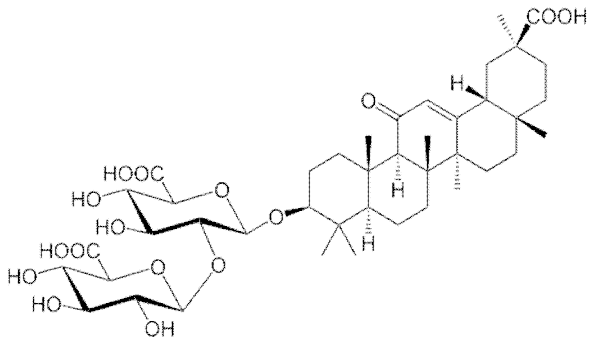
Я.И. Котельная, Е.А. Алехина, Ю.А. Мурашко

Омский государственный педагогический университет, наб. Тухачевского, 14, Омск, 644043 (Россия)

Сургутский государственный университет, ул. Ленина, 1, Сургут, 628403 (Россия), e-mail: jana_igorevna@mail.ru

Глицирризиновая кислота (рис.) относится к тритерпеновым гликозидам класса сапонинов. Она активно применяется в медицине в качестве противовирусного средства для наружного и местного применения, проявляет активность в отношении ДНК- и РНК-содержащих вирусов, стимулирует физическую и умственную работоспособность человека, снижает уровень сахара в крови, способствует синтезу рибонуклеиновой кислоты (РНК) в организме человека [1].

Растительных источников сапонинов разной природы известно достаточно много, но далеко не все имеют практическое значение. Несмотря на относительную изученность химического состава растений семейства Hydrocharitaceae [2–4], в литературных источниках сведения о содержании в них сапонинов отсутствуют, что определило актуальность исследования.



Структурная формула глицирризиновой кислоты

Ранее нами было установлено наличие тритерпеновых сапонинов в некоторых представителях Hydrocharitaceae и установлено количественное содержание глицирризиновой кислоты в *Stratiotes aloides* [5].

Цель исследования: обнаружение, оценка и сравнение количественного содержания тритерпенового сапонина – глицирризиновой кислоты в *Stratiotes aloides* и *Hydrocharis morsus-ranae* по методике фармакопейных исследований ФС 2.15.0040.15.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования использованы два наиболее широко распространенных в Сибири представителя семейства Hydrocharitaceae*: Stratiotes aloides, Hydrocharis morsus-ranae.* Информация о месте и времени сбора растительного материала представлена в таблице 1.

На стадии пробоподготовки растения высушивались до воздушно-сухого состояния, измельчались и просеивались через сито с размером отверстий 0,25 мм, после этого проводился химический анализ. Точная навеска сырья подвергалась экстракции 3% ацетоновым раствором азотной кислоты и горячим ацетоном с последующим осаждением глицирризиновой кислоты концентрированным раствором аммиака. Полученный осадок количественно растворяли в дистиллированной воде.

Количественный анализ содержания сапонинов (в пересчете на глицирризиновую кислоту) проводился спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-56 по методике, изложенной в государственной фармакопее Российской Федерации [6]. Значения оптической плотности раствора сапонинов регистрировались при длине волны 258 нм в кюветах с толщиной оптического слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода. Анализ проводился в две повторности, в каждой по два измерения.

Результаты исследования. Полученные результаты представлены в таблице 2. Статистическая обработка данных показала соответствие закону о нормальности распределения.

Согласно методике в лекарственном растительном сырье должно содержаться не менее 6% глицирризиновой кислоты. Полученный в данном исследовании результат ее содержания в *Hydrocharis morsus-ranae* (5,6±0,2%) приближен к установленному пороговому значению. Принимая во внимание, что количественное содержание

глицирризиновой кислоты в растении зависит ряда факторов, в том числе и от стадии его развития, полученный результат говорит о перспективности дальнейших исследований с учетом разных фенофаз растений.

При проверке сходимости результатов анализа по U-критерию Манна-Уитни получены следующие результаты: в случае с *Stratiotes aloides* различия в содержании глицирризиновой кислоты в разных районах сбора незначимы, а для *Hydrocharis morsus-ranae* количественное содержание сапонина разнится.

Таблица 1. Данные о месте и дате сбора растительного материала

Код пробы	Объект	Место сбора	Дата сбора
С15.1	*Stratiotes aloides*	Омская обл., Называевский р-н, окрестности г. Называевск. Координаты: 55°31′ 36″ с. ш., 71°21′ 22″ в. д.	22.07.2015
С15.5	*Hydrocharis morsus-ranae*		
С15.2	*Stratiotes aloides*	Омская обл., Любинский р-н, окрестности с. Любино-Малороссы, Координаты: 55°13′ 14″ с. ш., 72°59′ 24″ в. д.	09.09.2015
С15.6	*Hydrocharis morsus-ranae*		

Таблица 2. Содержание глицирризиновой кислоты (% по массе) в фитомассе *Stratiotes aloides* и *Hydrocharis morsus-ranae* (P=95 %; n=4)

Объект	Код пробы	Содержание глицирризиновой кислоты, %
Stratiotes aloides	С15.1	4,0 ± 1,6
Stratiotes aloides	С15.2	3,0 ± 1,1
Hydrocharis morsus-ranae	С15.5	4,2 ± 0,4
Hydrocharis morsus-ranae	С15.6	5,6 ± 0,2

Вывод. Содержание глицирризиновой кислоты в *Stratiotes aloides* и *Hydrocharis morsus-ranae* достаточно для достоверного определения, но недостаточно, чтобы использовать данные растения в качестве источника сапонина. Семейство Hydrocharitaceae требует дальнейшего исследования видов, а также факторов, влияющих на содержание глицирризиновой кислоты, таких как фенофаза растения, внешние природные условия, сохраняемость вещества при длительном хранении.

Список литературы

1. Минина С.А., Каухова И.Е. Химия и технология фитопрепаратов: учеб. пособие для вузов. М.: ГЭОТАР-МЕД, 2004. 560 с.
2. Растительные ресурсы России и сопредельных государств: цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Butomaceae – Typhaceae. СПб.: Наука, 1994. 271 с.
3. Растительные ресурсы России: дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Том 6. Семейства Butomaceae – Typhaceae / отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб.; М., 2014. 391 с.
4. Ефремов А.Н., Бельгибаева А.М., Алехина Е.А., Филимонова М.В., Свириденко Б.Ф., Шалыгин В.П., Русак С.Н. Компонентный состава Stratiotes aloides (Hydrocharitaceae) в водоемах бассейна среднего Иртыша // Химия растительного сырья. 2012. №4. С. 161–166.
5. Котельная Я.И., Алёхина Е.А., Мурашко Ю.А. Определение содержания глицирризиновой кислоты в телорезе алоэвидном (Stratiotes aloides L.) // Актуальные проблемы химии и методики ее преподавания в школе и в вузе: материалы III Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. участием, посвященной 100-летию Г.С. Парфёнова (15 апреля 2016 г., Омск) / отв. ред. проф., д-р пед. наук О.И. Курдуманова. Омск: Изд-во ОмГПУ, 2016. С. 53-57.
6. Государственная фармакопея Российской Федерации XIII изд. Т. III. М.: Медицина, 2015. С. 643–654.

ФРАКЦИОННО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛИСТЬЯХ *PLANTAGO MAJOR* L.

Т.И. Сиромля, М.А. Лебедева

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 8/2, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: tatiana@issa.nsc.ru

В литературе уже многократно указывалось, что изучение только валового содержания химических элементов (ХЭ) в природных объектах является недостаточным и малоинформативным. Более важным и перспективным направлением представляется исследование форм соединений ХЭ, главным образом «подвижных» форм соединений. Например, в почвоведении для этих целей используется широкий спектр разнообразных экстрагентов [1], последовательные экстракции проводят из одной навески, при этом начинают с наиболее «слабого» экстрагента и заканчивают наиболее «сильным». Это позволяет определить, в каких формах находятся ХЭ в почве, с какими ее компонентами они образуют связи и какова прочность этих связей, сделать вывод о запасе ХЭ, которые могут использоваться растениями и микроорганизмами и т.д. При изучении элементного химического состава растений в основном определяют только валовое содержание ХЭ, и лишь при исследованиях лекарственного растительного

сырья (ЛРС) иногда анализируют водные и водно-спиртовые извлечения [2]. В литературе отмечается, что ХЭ в ЛРС отличаются наиболее благоприятными для организма соотношениями и находятся в органически связанной, наиболее доступной для усвоения форме [3, 4].

Цель нашего исследования – изучение фракционно-группового состава форм соединений ХЭ в ЛРС на примере подорожника большого *(Plantago major* L. – сем. *Plantaginaceae)*.

Объектами исследования являлись листья *P. major*, отобранные на территории г. Новосибирска, г. Барнаула и Тюменского государственного природного заказника по общепринятым методикам. По общей зольности и содержанию золы, нерастворимой в 10% HCl, все исследованное ЛРС соответствует нормам ГФ.

Последовательная экстракция проводилась по схеме (табл. 1), после I стадии фильтр с сырьем помещался в исходную колбу, высушивался, затем проводилась экстракция по II стадии. После II стадии сырье из колбы максимально полно переносилось на фильтр, который затем помещали в кварцевую чашку, высушивали, озоляли (500 °С) и приступали к III стадии. Фильтр с остатком золы, нерастворимой в 10% HCl, возвращали в кварцевую чашку, снова высушивали, озоляли и экстрагировали по IV стадии. Содержание ХЭ в экстрактах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Нерастворимый остаток золы после IV стадии (фракция V) анализировали методом атомно-эмиссионного спектрографического анализа с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном. В качестве стандартов использовали образцы состава травяной муки злаковой (гранулированной) ТМЗГ-01 (ОСО №10-175-2011). Анализы выполнены в трех аналитических повторностях, содержание ХЭ приведено в пересчете на абсолютно-сухое вещество.

Ранее в пробах было определено валовое содержание ХЭ [7], поэтому, чтобы избежать возможных искажений полученных результатов при последующей вариационно-статистической обработке, для проведения последовательного фракционирования была сформирована выборка проб (n=10), в которой для исследуемых ХЭ соблюдался закон нормального распределения.

Результаты определения суммарного содержания ХЭ в выделенных фракциях показали хорошее соответствие результатам определения валового содержания ХЭ в исследованных образцах (наблюдались отличия в пределах -8/+3%, что полностью укладывается в нормативы контроля погрешностей МВИ с применением вышеуказанных стандартных образцов – от ±9% для калия до ± 34% для кадмия и свинца), в связи с чем общее содержание ХЭ в растениях охарактеризовано по их суммарному количеству во всех фракциях. Для оценки перехода ХЭ в экстракты была рассчитана степень извлечения α (отношение содержания ХЭ, извлекаемого отдельным экстрагентом, к сумме содержания ХЭ во всех фракциях × 100%).

В таблице 2 приведено распределение исследованных ХЭ по фракциям, на рисунке – их относительное содержание. Макроэлементы (K, Na, Mg, Ca) извлекаются водной вытяжкой в большей степени, чем микроэлементы – в отвары переходит более половины от общего количества K и Na, а вот Cd и Pb практически не извлекаются, что уже отмечалось нами ранее [7, 8]. Таким образом, отвары подорожника могут служить дополнительным источником ряда жизненно необходимых ХЭ. Необходимо обратить внимание, что количество извлекаемых ХЭ в определенной степени варьирует даже в данной выборке, специально составленной из образцов, валовое содержание ХЭ в которых было весьма близким. В составляемых случайным образом выборках коэффициент вариации зачастую более 50 и даже 100% [7], что существенно искажает усредненные данные. Такое же сильное варьирование отмечается и в литературе –например, по данным [2], в отвары травы тысячелистника переходит 7–35% от общего содержания Cu, 26–85% от общего содержания Ni и т.д.; в работе [9] указано, что степень извлечения изменяется в пределах от 8 до 28% и значительно зависит от степени измельчения ЛРС, свойств ХЭ и др.

Таблица 1. Схема экстрагирования

Стадия	Экстрагент	Методика
I	H_2O	[5]
II	C_2H_5OH	[5]
III	HCl	ГОСТ 32045-2012
IV	$HNO_3 + H_2O_2$	[6]

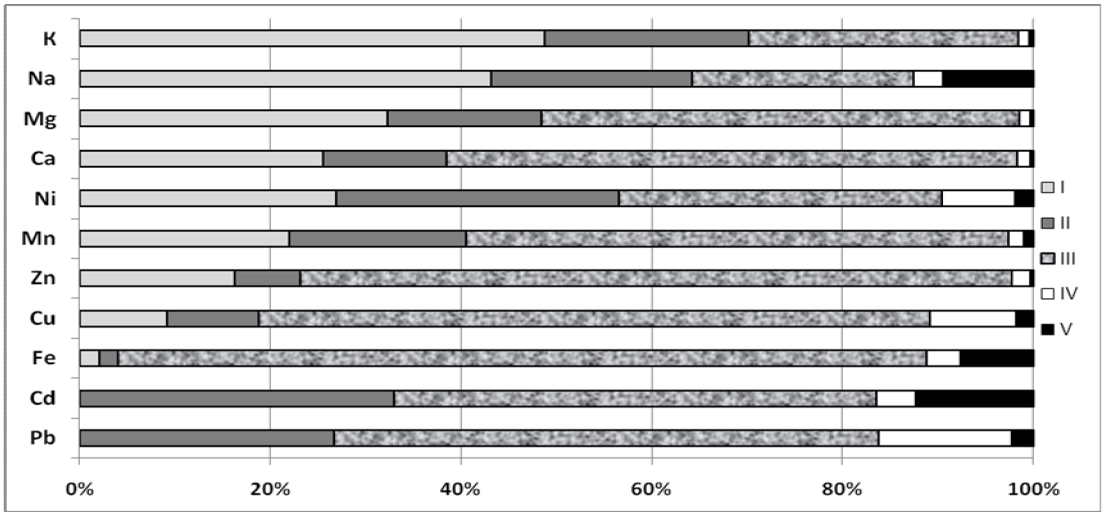
В водно-спиртовый экстракт переходит около трети от общего содержания Cd и Pb, примерно такая же и степень извлечения Ni. Остальные ХЭ, в том числе и макроэлементы, а особенно Fe, переходят в данную фракцию в меньшей степени. Таким образом, по содержанию наиболее токсичных ХЭ – свинца и кадмия – водно-спиртовые экстракты могут представлять бóльшую экологическую опасность по сравнению с водными.

Третья фракция, экстрагируемая 10% HCl, извлекает более 50% всех исследованных ХЭ (кроме K и Na), в сумме же первые три фракции составляют более 80-90% от их общего содержания. В IV фракции (остатке после обработки 10% HCl) содержится лишь несколько процентов от валового содержания ХЭ, в V фракции (нерастворимом остатке после обработки концентрированными кислотами) определения валового содержания – доли процента (у натрия, железа и кадмия – около 10%). Вероятно, IV и V фракции можно отнести к содержащимся в растениях формам соединений лишь условно, потому что методика определения массовой доли золы, нерастворимой в 10% HCl, используется так же, как методика определения минеральных примесей. Возможно, после дополнительных исследований 10% HCl можно будет рекомендовать для определения валового содержания ХЭ в ЛРС, что позволит существенно упростить и ускорить процесс анализа.

Таблица 2. Содержание форм соединений ХЭ в листьях *P. major*, мг/кг ($X_{ср}$±σ)

ХЭ	Фракция				
	I	II	III	IV	V
K	18473±4737	7990±1731	10718±2982	419±122	153±29
Ca	7617±925	3915±890	18120±2591	389±113	100±19
Mg	1263±354	607±165	1965±537	45±14	13±4
Na	82±10	42±12	46±13	6±1	18±3
Mn	8,8±2,4	7,6±2,3	23±7	0,6±0,2	0,4±0,1
Fe	3,3±0,8	3,1±0,6	144±46	6±2	12±3
Zn	5,0±1,2	2,1±0,2	23±2	0,60±0,07	0,09±0,02
Cu	1,1±0,3	1,1±0,2	8,1±0,8	1,0±0,3	0,21±0,06
Ni	0,45±0,14	0,50±0,15	0,56±0,13	0,12±0,02	0,03±0,01
Pb	–	0,26±0,06	0,58±0,16	0,14±0,04	0,023±0,005
Cd	–	0,15±0,03	0,23±0,03	0,019±0,004	0,05±0,01

Примечание. Здесь и далее фракции: I – водная, II – водно-спиртовая, III – солянокислая, IV – кислотная, V – силикатная (содержание ХЭ в остатке, нерастворимом после обработки концентрированными кислотами). Прочерк – ниже предела обнаружения.



Относительное содержание форм соединений ХЭ в листьях *P. major*, %

Список литературы

1. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. №6. С. 682–692.
2. Гравель И.В., Шойхет Я.Н., Яковлев Г.П., Самылина И.А. Фармакогнозия. Экотоксиканты в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. 304 с.
3. Ловкова М.Я. и др. Почему растения лечат. М.: Ленанд, 2013. 288 с.
4. Ноздрюхина Л.Р., Гринкевич Н.И. Нарушение микроэлементного обмена и пути его коррекции. М.: Наука, 1980. 280 с.
5. Государственная фармакопея СССР. Одиннадцатое издание. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. М.: Медицина, 1990. 385 с.
6. Ринькис Г.Я., Рамане Х.К., Куницкая Т.А. Методы анализа почв и растений. Рига: Зинатне, 1987. 173 с.
7. Сиромля Т.И., Мяделец М.А. Формы соединений химических элементов в лекарственных растениях // Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии: труды IX Междунар. биогеохимической школы. Барнаул, 2015. Т. 2. С. 182–185.
8. Сиромля Т.И. Содержание химических элементов в водном экстракте Plantago major L. при антропогенной нагрузке // Вопросы биологической медицинской и фармацевтической химии. 2014. №9. С. 65–66.
9. Листов С.А., Непесов Г.А., Сахатов Э.С. Содержание тяжелых металлов в настоях и отварах из лекарственного растительного сырья // Фармация. 1992. №4. С. 37–41.

ЭНАНТИОМЕРНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ *PINUS SYLVESTRIS* И *PINUS SIBIRICA*

Е.П. Романенко, А.В. Ткачев

Новосибирский институт органической химии, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск (Россия), e-mail: roman@nioch.nsc.ru

Эфирные масла растений рода *Pinus* благодаря своим иммуномодулирующим, антимикробным, противовоспалительным и ранозаживляющим свойствам широко используются в медицине. Биологическая активность эфирного масла в значительной мере определяется соотношением энантиомеров входящих в его состав компонентов, поскольку оптические изомеры одного и того же соединения могут оказывать различное действие на организм человека.

Цель данного исследования – анализ энантиомерного состава двух эфирных масел, произрастающих на территории Южной Сибири: представителей рода *Pinus* – сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) и сосны сибирской кедровой (*Pinus sibirica*). Для каждого вида изучено по восемь образцов эфирных масел, полученных методом пародистилляции охвоенных концов ветвей сосен, произрастающих на территории Томской области, Красноярского края, Алтая, Хакасии, Восточного Казахстана. Анализ энантиомерного состава масел осуществляли с помощью ГЖ-хроматографии на колонке с неподвижной фазой Cyclodex-B.

Показано, что соотношение энантиомеров основных компонентов эфирного масла для каждого вида сосны различно, но при этом оно не зависит от места произрастания растений, являвшихся источником сырья. В эфирном масле как сосны сибирской, так и сосны обыкновенной преобладают (+)-форма α-пинена, (–)-форма β-пинена, (–)-форма лимонена; энантиомерный избыток этих оптических изомеров незначительно варьируется в зависимости от вида сосны. Камфен в эфирном масле сосны обыкновенной представлен преимущественно (–)-формой, а в эфирном масле сосны сибирской его энантиомеры находятся практически в равных концентрациях с незначительным преобладанием (+)-изомера. Сильно от вида сосны зависит и соотношение энантиомеров борнилацетата: если в эфирном масле сосны сибирской преобладает (+)-форма этого соединения, то в эфирном масле сосны обыкновенной содержится практически чистый (–)-борнилацетат. А вот β-фелландрен, а также основные компоненты сесквитерпеновой фракции (гермакрен D, α-мууролен, γ-кадинен, δ-кадинен), во всех изученных образцах вне зависимости от вида сосны представлены единственным энантиомером.

Полученные данные свидетельствуют, что соотношение оптических изомеров ряда компонентов эфирного масла *Pinus sylvestris* и *Pinus sibirica* индивидуально для каждого вида сосны и может служить критерием подлинности масла.

МИКРОВОЛНОВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ КАК АКТИВАТОР ЭКСТРАКЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Н.Б. Еремеева, Н.В. Макарова

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 (Россия), e-mail: rmvnatasha@rambler.ru

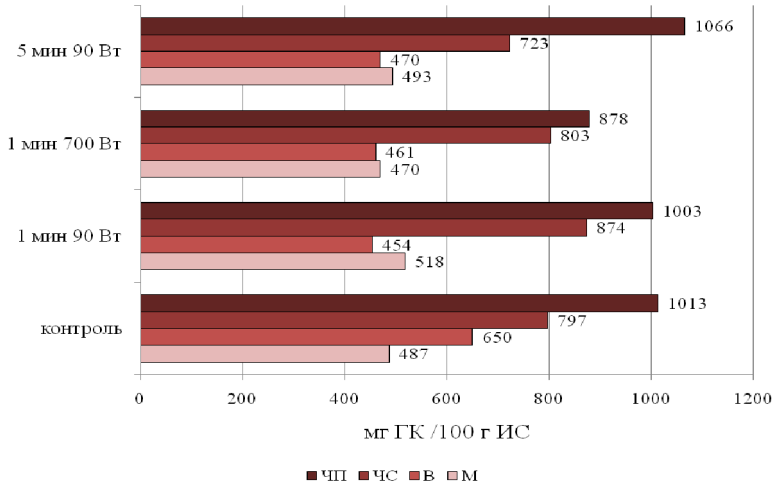
В настоящее время все большую популярность приобретает микроволновое (МВ) облучение в процессе экстрагирования, которое за счет быстрого нагрева смеси растворителя и экстрагированного вещества позволяет увеличить скорость извлечения [1, 2]. Такие параметры, как время экстракции и мощность облучения, влияют на эффективность процесса. Поэтому оптимизация таких параметров позволит повысить выход экстрактов.

Использование местного растительного сырья для производства экстрактов является экономически обоснованным. В представляемой работе МВ-облучение используется для извлечения фенольных веществ и флавоноидов из ягод черноплодной рябины, черной смородины, малины и вишни. В качестве растворителя использовали смесь этилового спирта и воды (1 : 1), поскольку они являются доступными и экологически безопасными. Экстракты были получены с использованием микроволнового облучения при мощности 90 и 700 Вт в течение 1 и 5 мин (1 мин – 90 Вт, 1 мин – 700 Вт, 5 мин – 70 Вт). В качестве контрольной группы были получены мацерацией экстракты при 40 °С в течение 120 мин без использования МВ-облучения (контроль).

Общее содержание фенольных веществ определяли фотоколориметрическим методом [3] с помощью реактива Folin-Ciocalteu's. Общее содержание фенольных веществ определяется по калибровочной кривой и выражается в мг галловой кислоты на 100 г исходного сырья (мг ГК/100 г ИС). Как следует из рисунка, наиболее благоприятными условиями для экстракции антиоксидантов из черноплодной рябины будет экстракция при микроволновом излучении при 90 Вт в течение 5 мин. В случае черной смородины и малины наиболее благоприятными условиями будет являться экстракция в течение 1 мин при 90 Вт. Из вишни были получены наибо-

лее эффективные экстракты при классической мацерации без использования микроволнового излучения. Результаты анализа всех экстрактов, полученных при 700 Вт в течение 1 мин, показывают, что такие условия отрицательно влияют на фенольные вещества, сокращая их выход.

Общее содержание флавоноидов измеряли фотоколориметрическим методом [4]. Общее содержание флавоноидов (Фл) определяли по калибровочной кривой и выражали в мг катехина на 100 г исходного сырья (мг К/100 г ИС). Аналогично фенольным веществам при анализе экстрактов на содержание флавоноидов для черной смородины и малины наиболее благоприятными условиями является экстракция при микроволновом излучении в течение 1 мин (90 Вт). В случае черноплодной рябины и вишни лидирующие позиции занимает мацерация без воздействия микроволнового излучения (табл.).



Общее содержание фенольных веществ в экстрактах:
ЧП – черноплодная рябина,
ЧС – черная смородина, В – вишня,
М – малина

Общее содержание флавоноидов (Фл, мг К/100 г ИС) экстрактов фруктов

Объект		Фл
М	контроль	64
	1 мин, 90 Вт	72
	1 мин, 700 Вт	61
	5 мин, 90 Вт	58
В	контроль	112
	1 мин, 90 Вт	105
	1 мин, 700 Вт	101
	5 мин, 90 Вт	102
ЧС	контроль	64
	1 мин, 90 Вт	82
	1 мин, 700 Вт	79
	5 мин, 90 Вт	69
ЧП	контроль	434
	1 мин, 90 Вт	336
	1 мин, 700 Вт	331
	5 мин, 90 Вт	311

Таким образом, по результатам исследования можно сделать следующие выводы: наиболее оптимальным условием при микроволновом излучении будет экстракция в течение 1 мин при 90 Вт. Несмотря на то, что по некоторым показателям лидирующие позиции занимает классическая мацерация, сокращение временных параметров со 120 мин до 1 мин позволяет остановить выбор на микроволновой экстракции. Длительное время и высокая мощность при экстрагировании приводят к деструкции целевых соединений, что говорит о невозможности использования этих условий.

Список литературы

1. Manvitha M., Khanam S., Shivananda B.G. Optimization of microwave assisted extraction of andrographolide from *Andrographis paniculata* and its comparison with refluxation extraction method // Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry. 2013. Vol. 2. N1. Pp. 342–348.
2. Thirugnanasambandham K., Sivakumar V., Maran J.P. Microwave assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves // International Journal of Biological Macromolecules. 2015. Vol. 72. Pp. 1–5.
3. Alessandro L.G., Kriaa K., Nikov I., Dimitrov K. Ultrasound assisted extraction of polyphenols from black chokeberry // Separation and Purification Technology. 2012. Vol. 93. Pp. 42–47.
4. Rugina D., Scontxa Z., Leopold L., Pintea A., Bunea A., Socaciu C. Antioxidant activities of chokeberry extracts and the cytotoxic action of their anthocyanin fraction on HeLa human cervical tumor cells // Journal of Medicinal Food. 2012. Vol. 15. N8. Pp. 700–706.

УГЛЕВОДОРОДЫ НЕЙТРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ХВОИ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ РАЗНОГО ПЕРИОДА ВЕГЕТАЦИИ

Д.С. Миксон, В.И. Рощин

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

Ранее сообщали о заготовке хвои лиственницы сибирской в июле и октябре (желтая хвоя), характеристики исходного сырья по химическому составу и содержанию экстрактивных веществ в образцах, извлекаемых петролейным (ПЭ), диэтиловым (ДЭ) эфирами, этилацетатом (ЭА) и пропан-2-олом (изопропиловый спирт, ИП) [1]. Наработку экстрактивных веществ, растворимых в ПЭ, проводили экстракцией сырья ИП с последующим фракционированием полученного экстракта на фракции соединений растворимых в ПЭ, ДЭ, ЭА и остаток, нерастворимый в указанных растворителях [2]. Извлечено ПЭ 92,2 г соединений из летней хвои и 14,9 г из осенней хвои. Полученные экстрактивные вещества, растворимые в ПЭ, разделяли на группы соединений [3]. Экстракт из летней хвои состоял на 31,5% (здесь и далее – % от массы ПЭ-экстракта), а из осенней – на 21,7% из свободных кислот и на 67,5 и 67,8% из нейтральных веществ соответственно [4]. Целью данного исследования является определение состава углеводородов нейтральных веществ экстрактов, извлеченных из хвои разного периода вегетации.

Вещества, не извлекаемые водным гидроксидом натрия из ПЭ экстракта, называемые нейтральными веществами, разделяли методом колоночной хроматографии. В качестве сорбента использовали силикагель фирмы Merck, элюент – петролейный эфир с добавкой от 1 до 50% диэтилового эфира, 100% диэтиловый эфир и этанол. Контроль за ходом разделения осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Во фракцию углеводородов отбирали соединения, значение R_f которых выше или равно R_f эталонного сквалена. Проявление пластин осуществляли парами йода в стеклянной камере и опрыскиванием концентрированной серной кислотой.

Состав и идентификацию соединений проводили методом хромато-масс-спектрометрии. Для анализа использовали хромато-масс-спектрометр с газовым хроматографом «Agilent Technologies 6850A» и квадрупольным масс-спектрометром «Agilent Technologies 5973N», стандартная кварцевая капиллярная колонка HP-5MS длиной 25 мм и внутренним диаметром 0,25 мм, нагрев термостата от 70 до 280 °С со скоростью 5 °С/мин. Идентификацию проводили сравнением масс-спектров полученных на хроматограмме пиков соединений с масс-спектрами банка данных NIST 0.5.L. и WILEY 275.L. Некоторые соединения идентифицировали добавкой соединений с установленным строением и выделенных из коры ветвей лиственницы сибирской [4], а также в сравнении с индексом удерживания по [5].

В хвое лиственницы сибирской содержание экстрактивных веществ, извлекаемых из ИП-экстракта ПЭ, составило 2,5% (здесь и далее – % от массы сухого сырья) из летней хвои и 4,6% – из осенней хвои. Выделенные вещества ПЭ из ИП-экстракта разделили на свободные кислоты (31,5% от массы ПЭ-экстракта летней хвои и 21,7% от массы ПЭ-экстракта осенней хвои) и нейтральные вещества (67,5 и 67,8% от соответствующих ПЭ-экстрактов).

Нейтральные вещества из летней (92,2 г) и из осенней хвои (14,9 г) хроматографировали на колонке. Фракция углеводородов элюирована из колонки первой (элюент: ПЭ с добавкой 1% ДЭ) и составила 2,15 и 3,05% от нейтральных веществ ПЭ-экстракта хвои летнего и осеннего сборов.

Состав углеводородов (табл.) устанавливали методом хромато-масс-спектрометрии. Среди углеводородов летней хвои идентифицированы 34 компонента из 42 пиков на хроматограмме, идентификация остальных требует дополнительных исследований. Среди компонентов углеводородов идентифицированы монотерпены только в летней хвое (около 8,5% от массы углеводородов).Основной компонент 3-карен, составляющий около 50% от фракции монотерпенов (сравнение с эталоном 3-карена – метод добавки и сравнение масс-спектров, выделенным из коры лиственницы [4] и идентифицированным по ЯМР ^{1}H-спектру. Обращает внимание также высокое содержание среди монотерпенов β-пинена. В хвое осеннего сбора монотерпены не определены.

Основная группа углеводородов хвои летнего и осеннего сбора относится к сесквитерпенам. В хвое летнего сбора идентифицированы ациклические сесквитерпены – β-фарнезен и цис-,транс-α-фарнезен. Макроциклические сесквитерпены представлены гумуленом и гермакреном – D. Причем содерждание гермакрена-D в осенней хвое значительно выше, чем в летней. Основными сесквитерпенами являются бициклические соединения: кариофиллен,α- и γ-муролены, α-,γ- и δ-кадинены.

Во фракциях углеводородов летнего и осеннего сборов хвои идентифицирован оксид кариофиллена. Вероятнее всего он образовался при хроматографии нейтральных веществ и/или при хранении фракции углеводородов.

Дитерпены представлены соединениями дегидроабиетинового и изопимарового рядов. 18-нордегидроабиетан идентифицирован сравнением с эталонным соединением из коры лиственницы, идентифицированным по ЯМР-спектру [4].

В зеленой хвое идентифицирован ранее неизвестный углеводород: геранил-*п*-цимен. Вероятно, он образуется в результате циклизации и ароматизации геранилгеранилпирофосфата – основного предшественника дитерпеноидов [6]. Известно о нахождении этого компонента в других растениях [7, 8]. В данных статьях приводятся данные о наличии геранил-*п*-цимена в составе эфирных масел. Сообщений или информации о наличии данного соединения в каких-либо частях биомассы лиственницы сибирской или биомассе других хвойных породах, произрастающих в России, в литературе не найдено.

Состав углеводородов нейтральных веществ хвои

Компонент	Содержание,% от массы фракции углеводородов	
	зеленая хвоя	желтая хвоя
α-пинен	0,40	–
β-пинен	3,21	–
3-карен	3,90	–
p-цимен	следы	–
α-иланген	следы	3,93
β-бурбонен	1,49	5,23
β-кубебен	следы	2,95
Лонгифолен	1,64	следы
Кариофиллен	2,16	5,62
Изокариофиллен	2,47	–
β-фарнезен	следы	–
Гумулен	0,80	–
ɣ-муролен	17,2	15,86
Гермакрен-D	следы	9,13
β-селинен	0,9	–
цис,транс-α-фарнезен	следы	–
α-муролен	следы	6,02
β-бизаболен	0,05	–
ɣ-кадинен	13,9	13,6
δ-кадинен	следы	10,3
α-кадинен	7,9	3,06
α-калокарен	–	7,3
Кариофиллен оксид	2,43	2,55
Сандаракопимарадиен	1,3	–
18-нордегидроабиетан	2,1	–
Дегидроабиетан	0,8	–
Изопимарадиен	следы	2,05
Геранил-п-цимен	0,4	–
Доэйкозан	следы	–
Триэйкозан	следы	3,82
Тетраэйкозан	следы	2,61
Сквален	9,1	следы

Список литературы

1. Миксон Д.С., Рощин В.И. Состав сложных эфиров экстрактивных веществ хвои лиственницы сибирской // Актуальные проблемы лесного комплекса: сборник научных трудов. Вып. 43. Брянск, 2015. 235 с.
2. Миксон Д.С., Рощин В.И. Состав свободных и «связанных» кислот из хвои лиственницы сибирской // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: материалы науч.-техн. конф. СПб.: СПбГЛТУ, 2016. Т. 2. С. 35–38.
3. Рощин В.И., Баранова Р.А., Белоозерских О.А., Соловьев В.А. Состав экстрактивных веществ хвои и побегов ели европейской // Химия древесины. 1983. №4. С. 56–61.
4. Трошина А.В., Рощин В.И. Углеводороды нейтральных веществ коры ветвей лиственницы сибирской // Известия академии наук. Серия химическая. 2014. №9. С. 2160–2168.
5. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск: Офсет, 2008. 969 с.
6. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск: Наука, 1987. 97 с.
7. Alan S. The composition of the essential oils of *Calamintha pamphylia* subspecies // Department of Pharmaceutical Botany, Faculty of Pharmacy, Anadolu University. 2008.
8. D. Flatt Victoria, Carlos R. Compositional variation and bioactivity of the leaf essential oil of Montanoa guatemalensis from Monteverde, Costa Rica: A Preliminary Investigation // Medicines. 2015. Vol. 2. Pp. 331–339.

ИЗУЧЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ ВИДОВ *SILENE*, ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ В СИБИРСКОМ БОТАНИЧЕСКОМ САДУ ТГУ

Е.С. Филоненко, Л.Н. Зибарева

Сибирский ботанический сад, Томский государственный университет, пр. Ленина 36, Томск, 634050 (Россия)

Введение. Фенольные соединения являются природными метаболитами, которые синтезируются преимущественно в растениях, обладают высоким биологически активным действием и находят применение в медицине и пищевой промышленности. Наиболее обширной группой фенольных соединений являются флавоноиды [1], которые широко распространены в растительном мире. Известно, что эти фенольные соединения уменьшают хрупкость и проницаемость стенок капилляров, проявляют противовоспалительную активность, обладают спазмолитическим [2], иммуностимулирующим, антиканцерогенным, гепатопротекторным, антитромбическим, радиопротекторным, антиаллергическим, антивирусным и другими действиями. Исследования последних лет показали, что флавоноиды могут успешно использоваться при лечении нейродегенеративных заболеваний, а также травм, связанных с инсультом [1].

Недостаточная изученность флавоноидов в семействе гвоздичных обусловливает актуальность их изучения. Из флавоноидов гвоздичных первым был выделен сапонарин более 100 лет назад [3]. В настоящее время имеются данные не менее чем о 250 флавоноидоносах этого семейства. Характерной особенностью гвоздичных является присутствие гидроксилированных гликофлавонов, в том числе производных апигенина. Среди охарактеризованных флавоноидов наиболее часто встречаются С-моно- и С-дигликозиды [2].

Целью настоящего исследования – изучение состава флавоноидов некоторых видов рода *Silene* L**.**

Материалы и методы. Для количественного определения суммы флавоноидов использовали фармакопейную методику [4]. Анализ БАВ проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе «Shimadzu LC–20AD» (Япония), хроматографическая колонка Perfect Sil Target ODS – 3; элюирование смесью ацетонитрила и изопропилового спирта (5 : 2 v/v) в градиенте 0,1% трифторуксусной кислоты от 15 до 35%. Скорость элюирования – 1 мл/мин. Объем пробы – 5 мкл. Аналитическая длина волны λ_{max} = 272 нм.

Объектами исследования является ряд видов, интродуцированных в Сибирском ботаническом саду ТГУ (СБС): *S. sendtneri* Boiss, *S. colpophylla* Wrigley, *S. roemeri* Friv., *S. viridiflora* L., *S. frivaldszkyana* Hampe. Ранее показано, что исследуемые виды являются богатыми источниками экдистероидов [5]. Однако установлено, что они являются перспективными продуцентами и флавоноидов. Виды *Silene,* семена которых получены из ботанических садов Европы, на коллекции СБС произрастают на протяжении 20 лет, в том числе ряд поколений, что свидетельствует об успешности введения в культуру в условия Западной Сибири [6].

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлена хроматограмма обогащенной флавоноидной фракции одного из объектов исследования *S. roemeri.*

Сравнительный анализ флавоноидных профилей исследуемых видов показал, что характерными флавоноидами для них являются соединения со временами удерживания t_R = 11,1 мин, t_R = 15,8 мин и мажорный компонент флавоноидного комплекса с t_R = 13,9 мин (рис. 1, 2).

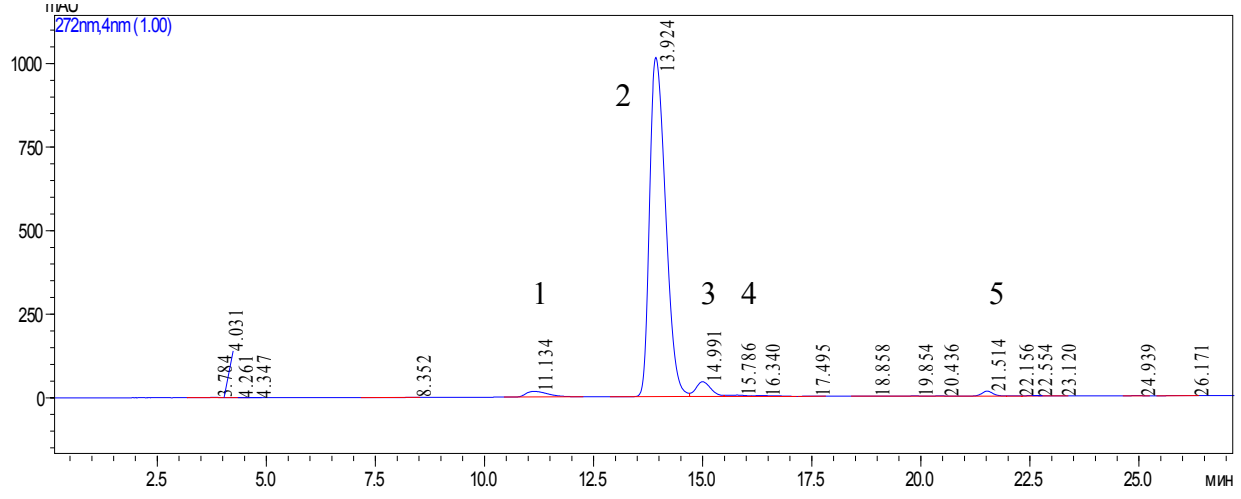


Рис. 1. ВЭЖХ флавоноидной фракции *S.* roemeri (примечение: цифрами 1-5 обозначены флавоноидные пики)

Для исследуемых видов характерно присутствие ряда флавоноидов с двумя максимумами поглощения 270–273 и 329–348 нм (рис. 2).

Сравнение флавоноидных профилей видов *Silene* и *Lychnis chalcedonica* L., в котором ранее установлено присутствие виценина [7], позволило предположить присутствие его в исследованных видах (t_R = 13,9 мин).

Согласно экспериментальным данным, приведенным в таблице, наибольшее содержание флавоноидов свойственно надземной части *S.sendtneri*.

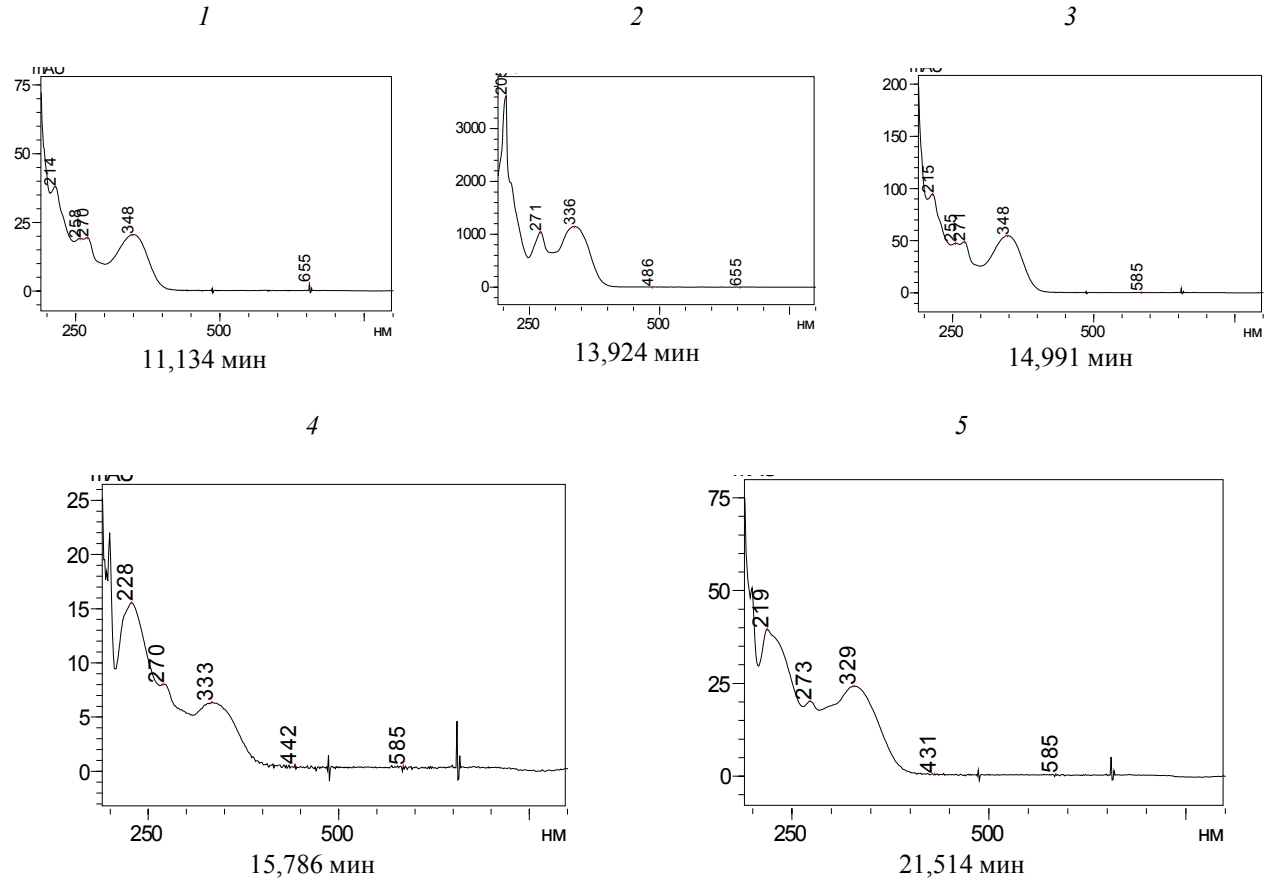


Рис. 2. УФ-спектры флавоноидов *S. roemeri* (время удерживания, мин)

Содержание флавоноидов в надземной части видов *Silene*

№	Вид	Содержание флавоноидов, % на абс. сух. сырье
1	*Silene sendtneri*	2,92
2	*S. colpophylla*	1,70
3	*S. roemeri*	1,53
4	*S. viridiflora*	0,77
5	*S. frivaldszkyana*	1,40

Выводы. Таким образом, в видах *Silene sendtneri*, *S. colpophylla*, *S. roemeri*, *S. viridiflora,*. *S. frivaldszkyana* установлено присутствие ряда флавоноидов, в том числе трех характерных, содержание которых варьирует в пределах 0,77–2,92%. Мажорным компонентом предположительно является виценин. Предполагается продолжение идентификации синтезируемых флавоноидов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РГНФ/РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта №16-44-700634.

Список литературы

1. Храмова Е.П. Род *Pentaphylloides* Hill (Rosaceae) азиатской России (фенольные соединения, элементный состав в природе и культуре, хемотаксономия): автореф. дис. ... д-р. биол. наук. Новосибирск, 2016. 33 с.
2. Дармограй С.В. Фармакогностическое изучение травы волдырника ягодного (*Cucubalus baccifer* L.) и мягковолосника водяного (*Myosoton aquaticum* (L.) Moench.: дис. ... канд. фарм. наук. Ярославль, 2013. 275 с.

3. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. (Семейства Magnoliaceae – Limoniaceae) / под ред. А.А. Федорова. Л., 1984. Т. 1. 460 с.
4. Государственная фармакопея. М., 1989. 400 с.
5. Zibareva L. Distribution and levels of phytoecdysteroids in plants of genus *Silene* during development // Archives of insect biochemistry and physiology. 2000. Vol. 43. Pp. 1–8.
6. Зибарева Л.Н., Лафон Р., Дайнен Л. Влияние экологических условий Зап. Сибири на аккумулирование экдистероидов в растениях, интродуцированных из ботанических садов Западной Европы // Актуальные проблемы экологии и природопользования Сибири в глобальном контексте: сборник статей. Томск, 2007. С. 132–135.
7. Смолякова И.М., Авдеенко С.Н., Калинкина Г.И., Зибарева Л.Н. Исследование химического состава лихниса халцедонского, культивируемого в Западной Сибири. Сообщение II. ВЭЖ-хроматографическое исследование фенольных соединений и экдистероидов лихниса халцедонского, культивируемого в Западной Сибири // Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 95–102.

СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ФИТОСТЕРИНОВ В ТКАНЯХ *IN VITRO* ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ *LARIX SIBIRICA*

Н.В. Семёнова, В.Н. Шмаков, Л.В. Дударева

Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, ул. Лермонтова, 132, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: tashasemyonova@mail.ru

Разработка новых технологий рационального использования лесных ресурсов становится все более актуальным научным направлением, поскольку природные эволюционные процессы, приводящие к естественному уменьшению ареала хвойных, существенно усугубляются постоянно возрастающим антропогенным воздействием. Поэтому восстановление коренных типов леса на лесосеках прошлых лет, повышение продуктивности и биоэкологической устойчивости лесов на биогеоценотическом уровне и сохранение водоохранной роли лесных насаждений является первостепенной задачей [1]. Для ее решения необходимо сочетать методы традиционной селекции с современными биотехнологическими приемами (такими как получение и использование культур клеток *in vitro*), являющимися важным инструментом в физиолого-биохимических исследованиях [2]. Культивирование растений вызывает изменения метаболической активности клеток и химического состава тканей по сравнению с исходным растением. Успешное использование биотехнологических методов невозможно без подробного изучения таких изменений, в первую очередь в составе белков, углеводов и липидов. Известно, что такие липидные соединения, как растительные стерины (фитостерины), являются жизненно важными компонентами мембран – играют не только структурную, но и регуляторную роль в клеточных процессах. Следует особо отметить, что растительные стерины широко используются в медицине и сельском хозяйстве. Наиболее распространенными фитостеринами являются β-ситостерин, стигмастерин и кампестерин. Считается, что β-ситостерин и 24-метилхолестерол способны регулировать текучесть и проницаемость растительных мембран, ограничивая подвижность жирных ацильных цепей. Стерины могут быть вовлечены в процессы адаптации растительных мембран к изменениям температуры, могут модулировать активность мембраносвязанных ферментов. Например, стигмастерин и холестерин регулирует активность Na^+/K^+ -АТФазы в клетках растений. Известно также, что β-ситостерин и стигмастерин играют ключевую роль в клеточной дифференциации и пролиферации. Полученные к настоящему времени данные свидетельствуют о том, что стерины служат сигнальными и/или регуляторными молекулами, вовлеченными в процессы роста и развития растения [3]. Поэтому для понимания особенностей липидного обмена при культивировании тканей и эмбриогенезе у хвойных представляется необходимым выявить отличия в составе фитостеринов в культуре *in vitro* у клеточных линий с разным потенциалом эмбриогенности и в тканях растений, произрастающих в естественных условиях. В связи с вышеизложенным целью представляемой работы был сравнительный анализ состава фитостеринов каллусов и хвои *Larix sibirica* Ledeb.

В качестве объектов исследования были использованы хвоя и каллусы лиственницы сибирской с разным эмбриогенным потенциалом. Показано, что в состав фитостеринов всех исследуемых объектов входят: холестерол, кампестерин, стигмастерин и β-ситостерин. β-ситостерин является доминирующим компонентом как для хвои, так и клеточных линий всех типов, что является характерным для растительных объектов. Обычно соотношение преобладающих стеринов растений составляет примерно 70% β-ситостерина, 5% стигмастерина и 20% кампестерина (или >70% 24-этилстеринов и <30% 24-метилстеринов) [4]. В нашем исследовании содержание этого фитостерина в ряде случаев превышало 90%. Авторами [5] показано, что основным компонентом фитостеринов хвои *Larix decidua* является β-ситостерин (95%). Максимальное количество β-ситостерина содержалось в тканях неэмбриогенного каллуса, не образующего регенерантов (Кл 23) – 14,78 мг/г сухого веса, минимальное его содержание (1,12 мг/г сухого веса) обнаружено в тканях эмбриогенного каллуса, не дающего реге-

нерантов (Кл 10). Для каллусов, формирующих регенеранты, содержание β-ситостерина составляло 6,00 мг/г сухого веса, а для хвои лиственницы – 9,95 мг/г сухого веса. В тканях всех исследуемых образцов обнаружено незначительное количество холестерола от 0,01 (Кл 10) до 0,32 мг/г сухого веса для хвои. Содержание кампестерина было выше в тканях неэмбриогенных каллусов (3,20 мг/г сух. веса), чем у эмбриогенных линий.

Известно, что снижение содержания кампестерина влечет за собой снижение содержания брассиностеринов, что в свою очередь вызывает торможение роста и развития растений. Нами показано, что действительно для эмбриогенных каллусов содержание кампестерина вдвое выше в тканях клеточных линий, дающих регенеранты, чем у клеточных линий, не способных к их образованию. Суммарное содержание фитостеринов было заметно выше в тканях неэмбриогенных каллусов (18,56 мг/г), чем у эмбриогенных каллусов всех типов, и выше, чем у хвои *L. sibirica* (10,92 мг/г сухого веса).

Анализ полученных результатов показывает, что содержание и качественный состав стеринов в хвое и культуре тканей лиственницы сибирской различается как между интактным растением и каллусами, так и между клеточными линиями с разным потенциалом эмбриогенности. При этом у эмбриогенных клеточных линий наблюдали значительно более низкое содержание холестерола по сравнению с неэмбриогенными и хвоей растения в естественных условиях. Выявленные различия могут указывать на вовлеченность фитостеринов в процессы дифференцировки в культуре ткани лиственницы сибирской.

Дальнейшее изучение закономерностей изменений состава фитостеринов в ходе эмбриогенеза хвойных в культуре *in vitro* позволит выяснить биологическую роль перестроек липидного метаболизма на начальных стадиях формирования зон вторичной дифференцировки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ_Сибирь_14-44-04118

Список литературы

1. Бебия С.М. Лесные ресурсы черноморского побережья Кавказа: проблемы и перспективы их рационального использования // Сибирский лесной журнал. 2015. №1. С. 9–24.
2. Пак Э.М., Иваницкая А.С., Двойнина Л.М., Третьякова И.Н. Эмбриогенный потенциал длительно пролиферирующих клеточных линий *Larix sibirica in vitro* // Сибирский лесной журнал. 2016. №1. С. 27–38.
3. Валитова Ю.Н., Сулкарнаева А.Г., Минибаева Ф.В. Растительные стерины: многообразие, биосинтез, физиологические функции // Биохимия. 2016. Т. 81. №8. С. 1050–1068.
4. Сулкарнаева А.Г. Состав стеринов и активность генов С24-стерин метилтрансферазы *Triticum aestivum* при стрессе: дисс. … канд. биол. наук. Казань, 2016.
5. Goad L.J., Goodwin T.W. Studies on phytosterols biosynthesis: the sterols of *Larix decidua* leaves // European J. Biochem. 1967. Vol. 1. Pp. 357–362.

НАНОПЕСТИЦИДЫ КАК НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПРИРОДНЫМИ МЕТАБОЛИТАМИ

Н.Э. Поляков[1], О.Ю. Селютина[1], С.С. Халиков[2], Е.С. Метелева[3], А.В. Душкин[3], А.А. Малюга[4], 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 элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 (Россия)
[3]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)
[4]Сибирский НИИ земледелия и химизации сельского хозяйства СФНЦА РАН, р.п. Краснообск, Новосибирская область, 630501 (Россия)

В последние годы нанотехнологии активно внедряются в нашу жизнь, особенный прогресс в этой области наблюдается в промышленности и медицине [1]. Применение же нанотехнологий в сельском хозяйстве значительно отстает, несмотря на рост научных работ по этой тематике [2–4]. В настоящее время ученые разрабатывают новое направление нанотехнологий, которое может произвести революцию в сельском хозяйстве – нанопестициды, пишет www.glutenlife.ru. Согласно данным недавно проведенных исследований, нанопестициды имеют широкий спектр преимуществ, в том числе повышение стабильности урожаев и устойчивости сельскохозяйственных культур к патогенам, сорнякам и вредителям. При этом для достижения требуемого результата понадобится совсем небольшое количество этих «микрохимикатов». Важным аспектом применения нанораз-

мерных средств доставки является установление механизма усиления биодоступности действующих веществ. Достигается ли усиление биодоступности только за счет увеличения растворимости [5, 6], либо имеет место синергизм действия за счет мембранотропной активности комплексанта [7]? Интересным объектом с этой точки зрения является глицирризиновая кислота (ГК) – тритерпеновый гликозид из экстракта корней солодки голой (*Glycyrrhyza glabra* L.) и уральской (*Gl. Uralensis* Fisher), распространенных на территории Западной Сибири, Южного Урала, Средней Азии, Восточного Китая и ряда других стран. Для целей медицины и сельского хозяйства представляет интерес ее способность образовывать прочные водорастворимые комплексы с различными гидрофобными соединениями, а также влиять на свойства клеточных мембран, что позволяет снизить их действующую дозу в десятки и сотни раз [8]. Из полимеров, используемых в качестве комплексантов, особенно хочется отметить арабиногалактан (АГ) из сибирской лиственницы [9]. Преимуществом АГ по сравнению с линейными полисахаридами для целей сельского хозяйства является низкая вязкость растворов и отсутствие гелеобразующих свойств.

Для целей настоящей работы мы применили экологически чистый механохимический метод синтеза нанопестицидов, показавший свою высокую эффективность при создании водорастворимых композиций липофильных лекарственных соединений [5, 6]. Преимуществом механохимического метода синтеза супрамолекулярных комплексов включения является возможность получения конечного продукта в одну технологическую стадию без использования токсичных органических растворителей. Данный подход был применен нами для создания протравителей семян зерновых культур и картофеля [10, 12, 13]. В результате было показано:

1. Карбендазим (БМК) [N-(Бензимидазолил-2)-О-метилкарбамат] – действующее вещество (ДВ) пестицидов из класса бензимидазолов, один из первых системных фунгицидов, который эффективно используется по настоящее время [11]. Обработка клубней картофеля нанопестицидами, содержащими карбендазим и полисахариды арабиногалактан, гидроксиэтилкрахмал или натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы, позволяет эффективно защитить картофель от болезней при его выращивании и в период его хранения. Так, поражение клубней сухими гнилями при хранении картофеля снизилось более чем в 5-8 раз по сравнению с контролем. Эффективность полученных нанопестицидов против сухих гнилей при хранении оказалась в 1,5-2,5 раза выше стандартного препарата «Колфуго-Супер» [10].

2. Тебуконазол [(RS)-1р-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил-метил)пентан-3-ил] – эффективный системный фунгицид для обработки семян зерновых культур в борьбе с фитопатогенами, передающимися с семенами [11]. Применение глицирризиновой кислоты и ее натриевой соли для модификации тебуконазола позволило получить инновационные протравители семян зерновых с улучшенными физико-химическими, технологическими и биологическими параметрами. Испытания препаратов в лабораторных и полевых условиях показали высокую эффективность из-за синергизма свойств компонентов протравителя, проявляющихся в ускорении роста культурного растения, снижении пораженности корневой системы яровой пшеницы и ярового ячменя корневой гнилью и увеличении их продуктивности при снижении нормы расхода действующих веществ препаратов. Показано, что межмолекулярные комплексы тебуконазола на основе глицирризиновой кислоты и ее натриевой соли обладали высокой биологической активностью при сниженном расходе препарата. При снижении нормы расхода ТБК в составе комплекса в три раза урожайность зерна яровой пшеницы соответствует таковой эталонного протравителя, а ячменя – существенно превышает этот показатель.

3. Методами гель-фильтрационной хроматографии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) продемонстрировано увеличение растворимости и проникающей способности тебуконазолав зерна пшеницы и ячменя [12, 13]. При этом увеличение растворимости тебуконазола в комплексе с глицирризиновой кислоты и ее натриевой солью (в массовом соотношении 1:5) составило 34 и 6 раз соответственно. Значительное увеличение растворимости (в десятки и сотни раз) было достигнуто при механохимическом синтезе комплексов нафталевого ангидрида (антидот, способствующий детоксикации гербицидов сульфонилмочевинного ряда) с полисахаридами арабиногалактаном и натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы, а также с глицирризиновой кислотой. При этом эффективность проникновения тебуконазола и нафталевого ангидрида в зерна пшеницы и ячменя в присутствии комплексантов увеличилось в 2-3 раза.

Доказательство образования комплексов включения действующих веществ протравителей с полисахаридами, а также с мицеллами ГК, было получено дополнительно с использованием методов динамического ЯМР. Подход основан на высокой чувствительности времен релаксации протонов к подвижности молекулы. Показано, что проникновение активного вещества внутрь макромолекулы полимера или в мицеллу ГК в десятки раз увеличивает наблюдаемую скорость релаксации протонов [5, 8].

Суммируя вышесказанное, можно выделить два ключевых момента в используемом нами подходе к разработке экологически чистых инновационных средств защиты растений, которые могут обеспечить преимущество создаваемых отечественных препаратов над существующими мировыми аналогами:

(I) Использование в качестве компонента композиции водорастворимых полисахаридов и олигосахаридов, обеспечивающих увеличение биодоступности средств защиты растений за счет повышения растворимости и проникающей способности.

(II) Использование механохимической технологии приготовления комплексов включения, имеющей несомненные преимущества по сравнению с традиционными жидкофазными методами, прежде всего, за счет упрощения технологической цепочки (получение конечного продукта в одну технологическую стадию без использования токсичных растворителей и отсутствие отходов производства).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№15-04-02538 и 15-29-05792).

Список литературы

1. Kumari A., Yadav S.K., Yadav S.C. Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2010. Vol. 75. Pp. 1–18.
2. Mukhopadhyay S.S. Nanotechnology in Agriculture: Prospects and Constraints // Nanotechnology, Science and Applications. 2014. Vol. 7. Pp. 63–71.
3. Захаренко В.А. Нанофитосанитария – научное направление, объединяющее нанотехнологию и современную защиту растений. Часть 2. Перспективные нанотехнологии и методы исследований в области фитосанитарии // Агрохимия. 2011. №4. С. 3–22.
4. Cicek S., Nadaroglu H. The use of nanotechnology in the agriculture // Advances in Nano Research. 2015. Vol. 3(4). Pp. 207–223.
5. Polyakov N.E., Kispert L.D., Water soluble biocompatible vesicles based on polysaccharides and oligosaccharides inclusion complexes for carotenoid delivery // Carbohydrate Polymers.2015. Vol. 128. P. 207–219.
6. Dushkin A.V., Tolstikova T.G., Khvostov M.V., Tolstikov G.A. Complexes of polysaccharides and glycyrrhizic acid with drug molecules. Mechanochemical synthesis and pharmacological activity, in: D.N. Karunaratn (Ed), The Complex World of Polysacchraids. InTech. 2012. Pp. 573–602.
7. Selyutina O.Yu., Apanasenko I.E., Shilov A.G., Khalikov S.S., Polyakov N.E. Effect of natural polysaccharides and oligosaccharides on the cell membrane permeability // Rus. Chem. Bull. 2017. Vol. 1. Pp. 129–135.
8. Polyakov N.E., Leshina T.V. Glycyrrhizic Acid as a Novel Drug Delivery Vector. Synergy of Drug Transport and Efficacy // The Open Conf. Proc. J. 2011. Vol. 2. Pp. 64–72.
9. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 27–37.
10. Патент №2602447 (РФ). Композиция для защиты картофеля в периоды его хранения и вегетации и способ ее получения / С.С. Халиков, А.А. Малюга; Н.С. Чуликова, О.В. Скрыпникова, М.С. Халиков, С.В. Енгашев, В.В. Сочнев / 2016.
11. Список пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. М., 2014. 692 с.
12. Селютина О.Ю., Халиков С.С., Поляков Н.Э. Сравнение проникновения компонентов протравителя методом ядерного магнитного резонанса // Агрохимия. 2017. №4. С. 90–93.
13. Душкин А.В., Метелева Е.С., Хомиченко Н.Н., Власенко Н.Г., Теплякова О.И., Халиков С.С. Новый пестицидный препарат на основе комплексов тебуконазола и производных глицирризина // Успехи современного естествознания. 2016. №11. С. 296–300.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛИПОФИЛЬНЫХ ПРОТИВОРАКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ-ХЕЛАТОРОВ С ПОЛИСАХАРИДОМ АРАБИНОГАЛАКТАНОМ И ГЛИЦИРРИЗИНОМ

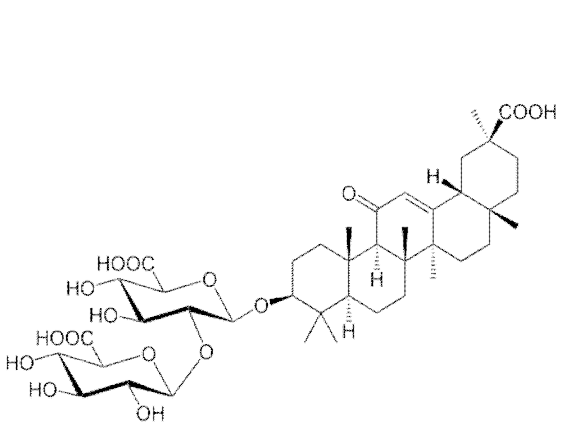
В.А. Тимошников, И.Д. Маркова, Н.Э. Поляков

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: timoshnikov@kinetics.nsc.ru

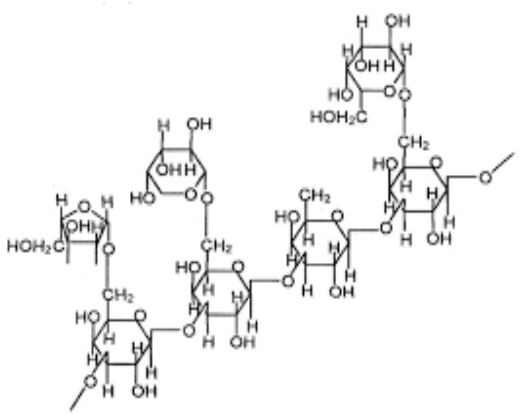
Введение. Современные достижения в области нанотехнологий и супрамолекулярной химии позволили в настоящее время вплотную подойти к решению целого ряда проблем медицины. В частности, это касается использования наноразмерных агрегатов для адресной доставки лекарств к очагам заболевания, повышения их биодоступности, растворимости, а также уменьшения нежелательных побочных эффектов. Данный подход особенно актуален для цитотоксичных соединений, каковыми, в частности, являются многие противораковые препараты. На сегодняшний день известно достаточно много эффективных противораковых препаратов, которые, к сожалению, почти не абсорбируются онкологическими образованиями из-за их гидрофобности.

В данной работе для повышения растворимости противораковых соединений использовались тритерпеновый гликозид глицирризиновая кислота (ГК, рис. а) – основной компонент корня солодки, а также природный полисахарид арабиногалактан (АГ, рис. б) из древесины лиственницы. Стоит отметить несколько практически важных свойств этих соединений: оба соединения широко доступны и добываются из возобновляемого расти-

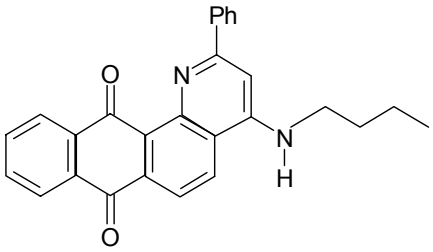
тельного сырья; нетоксичны, разрешены к применению в пищевой промышленности и фармакологии; образуют стабильные водорастворимые комплексы со многими гидрофобными соединениями; позволяют в десятки раз снизить терапевтическую дозу включенных соединений [1, 2]. Кроме того, они обладают мембранотропной активностью, облегчая проникновение лекарства внутрь клетки [3]. Олигосахарид ГК и полисахарид АГ будут преимущественно усваиваться раковыми клетками, поскольку раковые клетки потребляют значительно больше глюкозы и другого сахара, чем обычные клетки [4]. В данной работе объектами исследования являются гидрофобные соединения-хелаторы хинон Q1 (2-фенил-4-(бутиламино) нафто [2,3-h] хинолин-7,12-дион) и Омадин (1-гидрокси-2(1H)-пиридинтион), ОМ, (рис. в и г). Было показано, что данные соединения обладают цитотоксическими свойствами, что открывает возможности создания противораковых препаратов на их основе. Механизм действия противораковых хинонов заключается в генерации свободных радикалов внутри клетки в темновых условиях либо при фотовозбуждении. Характерной особенностью хинонов-хелаторов является их способность к обратимым окислительно-восстановительным реакциям в аэробных условиях [5]. Это приводит к формированию семихиноидных и кислородных радикалов ($O_2^{\cdot-}$, $HO^{\cdot}$) в электрон-проводящих цепях: в микросомах, митохондриях и др. Далее, свободные радикалы участвуют в окислении липидов, взаимодействуют с ДНК клетки и разрушают ее. Механизм действия Омадина заключается в связывании железа в комплексы, препятствуя участию железа в различных окислительно-восстановительных реакциях, тем самым останавливая рост, развитие и деление клетки, что, в конечном итоге, приводит к ее гибели [6].



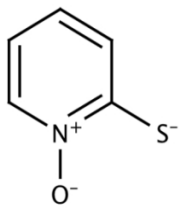
(а)



(б)



(в)



(г)

(а) Глицирризиновая кислота (ГК); **(б)** Фрагмент арабиногалактана (АГ); **(в)** Хинон (Q1); **(г)** Омадин (ОМ)

Таким образом, целью данной работы является попытка повысить водорастворимость хелаторов ОМ и Q1 за счет образования комплексов типа «гость-хозяин» с природными водорастворимыми сапонинами и полисахаридами.

Результаты и обсуждение. Доказательство образования комплексов включения ОМ и Q1 было получено методом ЯМР по изменению времени спин-спиновой релаксации протонов молекул «гостя». Известно, что времена релаксации протонов очень чувствительны к подвижности молекулы. Встраивание молекулы «гостя» в молекулу «хозяина» затрудняет свободное вращение, что приводит к ускорению релаксации. Анализ результатов показал, что в присутствии комплексантов арабиногалактана и глицирризиновой кислоты времена релаксации протонов ОМ и Q1 значительно уменьшаются, что свидетельствует об образовании комплекса. В качестве примера в таблице 1 представлены временам релаксации хинона Q1.

Кроме того, в работе было продемонстрировано увеличение растворимости ОМ и Q1 в воде по интенсивности оптического спектра поглощения. Зная коэффициенты экстинкции Q1 и ОМ (ε(Q1)=3500, ε(ОМ)=3200) на длинах волн 455 и 330 нм соответственно, были рассчитаны растворимости хелаторов в воде и в комплексах (табл. 2).

Таблица 1. Времена релаксации Q1 с АГ (0,1 мМ) и динатриевой солью ГК (1 мМ) в метаноле и воде

Комплекс	Время релаксации T_2
Q1 в MeOD	104±4 мсек
Q1+АГ в D_2O	9,7±0,2 мсек
Q1+Na_2ГК в D_2O	34±5 мсек

Таблица 2. Значения растворимости хелаторов ОМ и Q1 в чистой воде и в комплексах с АГ (0,1 мМ) и ГК (1 мМ)

Система	Концентрация
Q1	$8{,}6\cdot10^{-6}$ М
Q1+АГ 1 : 20	$2{,}3\cdot10^{-4}$ М
Q1+ГК 1 : 10	$5{,}4\cdot10^{-4}$ М
ОМ	$1{,}5\cdot10^{-4}$ М
ОМ+АГ 1 : 10	$1{,}4\cdot10^{-3}$ М
ОМ+ГК 1 : 10	$5\cdot10^{-4}$ М

Анализ данных таблицы 2 показал, что комплексообразование с природными сапонинами и полисахаридами позволяет увеличивать концентрацию хелаторов в воде до 60 раз. Этот результат является очень важным для дальнейших исследований в области биодоступности и снижения терапевтической дозы лекарств.

Заключение. Таким образом, в работе получены водорастворимые супрамолекулярные комплексы хелаторов Q1 и ОМ с различными средствами доставки (водорастворимый полисахарид арабиногалактан и сапонин глицирризиновая кислота). С помощью методов ЯМР-релаксации и оптической спектроскопии была показана способность природных сапонинов и полисахаридов (ГК и АГ) образовывать прочные водорастворимые комплексы с исследуемыми хинонами. При этом наблюдалось стократное увеличение скорости релаксации протонов хинона, что указывает на высокую прочность комплексов, а также значительное увеличение растворимости: в 60 раз для Q1 в комплексе с глицирризиновой кислотой и в 10 раз для ОМ в комплексе арабиногалактаном. Учитывая полученные ранее данные о мембранотропной активности используемых комплексантов [3], можно сделать вывод о перспективах использования АГ и ГК для повышения биодоступности гидрофобных лекарственных соединений.

Список литературы

1. Dushkin A.V., Tolstikova T.G., Khvostov M.V., Tolstikov G.A. Complexes of polysaccharides and glycyrrhizic acid with drug molecules. Mechanochemical synthesis and pharmacological activity, in: D.N. Karunaratn (Ed), The Complex World of Polysacchraids. InTech. 2012. Pp. 573–602.
2. Polyakov N.E., Leshina T.V. Glycyrrhizic Acid as a Novel Drug Delivery Vector. Synergy of Drug Transport and Efficacy // The Open Conf. Proc. J. 2011. Vol. 2. Pp. 64–72.
3. Selyutina O.Yu., Apanasenko I.E., Shilov A.G., Khalikov S.S., Polyakov N.E. Effect of natural polysaccharides and oligosaccharides on the cell membrane permeability // Rus. Chem. Bull. 2017. Vol. 1. Pp. 129–135.
4. Martel F., Guedes M., Keating E. Effect of polyphenols on glucose and lactate transport by breast cancer cells // Breast Cancer Research and Treatment. 2016. Vol. 157. Pp. 1–11.
5. Markova I.D., Polyakov N.E., Selyutina O.Yu., Fedenok L.G., Fedotov K.Yu., Slepneva I.A., Leshina T.V., Pokrovsky A.G., Vasilieva N.V., Weiner L.M. Light-stimulated generation of free radicals by quinone-chelators // Z. Phys. Chem. 2017. Vol. 231. Pp. 609–623.
6. Kontoghiorghes G.J., Piga A., Hoffbrand V. Cytotoxic effects of the lipophilic iron chelator omadine // FEBS Letters. 1986. Vol. 204. Pp. 208–212.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРИРОДНЫХ ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДОВ КАК СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

О.Ю. Селютина, И.Е. Апанасенко, Н.Э. Поляков

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: olga.gluschenko@gmail.com

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 око-

ло 30% мирового фармацевтического рынка. Стоимость препаратов на основе природных соединений сравнительно невысока и, следовательно, высока их доступность для широких масс населения. Однако молекулярный механизм увеличения биодоступности в присутствии средств доставки до сих пор остается неизвестным. Примерами природных комплексантов могут служить молекулы олигосахаридов и полисахаридов: циклодекстрины (ЦД), арабиногалактан (АГ), глицирризиновая кислота (глицирризин, ГК) и ее различные производные.

Важную информацию о механизме изменения биодоступности лекарственных препаратов в составе супрамолекулярных комплексов с природными полисахаридами можно получить 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 полисахаридами, к примеру, циклодекстрином, позволяет решить эту проблему путем существенного увеличения растворимости. Это позволяет достичь достаточно высокой концентрации ЛС во внеклеточной среде и, следовательно, повысить проницаемость клеточной мембраны для этого соединения [1, 2].

Однако в случае комплексообразования различных ЛС с глицирризиновой кислотой возникло предположение, что усиление биодоступности лекарственных препаратов в составе комплексов происходит не только за счет увеличения растворимости, но также за счет взаимодействия глицирризиновой кислоты с клеточной мембраной. Для изучения механизма усиления биодоступности ЛС в составе комплексов с ГК было исследовано влияние глицирризиновой кислоты на свойства клеточных мембран. В работах [3, 4] производилось изучение влияние ГК на физические и функциональные свойства клеточных мембран различными физико-химическими методами. В качестве модельной системы были выбраны эритроциты. Было изучено, в частности, влияние ГК на упругость клеточных мембран. Метод атомно-силовой микроскопии в жидкости позволяет получить информацию о распределении модуля Юнга по поверхности клетки, без нарушения ее целостности. Обнаружено, что после обработки клеток 0,05 и 0,5 мМ ГК наблюдается снижение модуля Юнга мембран эритроцитов, т.е. клетки становятся более мягкими [3, 4].

В работе [3] также было изучено влияние ГК на проницаемость мембран эритроцитов для формиат-ионов. Для этого применялся метод ЯМР с добавлением парамагнитных ионов. Клеточная мембрана формирует границу между внутриклеточным и внеклеточным окружением и может быть проницаема для малых молекул и ионов. Добавление в раствор парамагнитных ионов приводит к тому, что в наблюдаемом ЯМР спектре значительно уширяется сигнал от протонов, находящихся в растворе. Таким образом, в наблюдаемый сигнал ЯМР для протонов формиат-ионов вклад дают лишь те протоны, которые находятся внутри клетки и не подвержены влиянию парамагнитных ионов. При выходе из клетки в раствор эти протоны теряют свою магнитную метку. При этом время обмена между клеткой и окружением можно вычислить по наблюдаемому времени спин-решеточной релаксации T_1. С помощью данного метода было обнаружено, что увеличение проницаемости мембран эритроцитов для формиат-ионов наблюдается уже при концентрации ГК 0,01 мМ. При этом дальнейшее увеличение концентрации ГК приводит к довольно слабому уменьшению проницаемости. Максимальный зафиксированный эффект соответствует концентрации ГК 1 мМ и составляет ~50% [3].

Тот же метод был использован для изучения влияния ГК и других полисахаридов (арабиногалактана и метил-бета циклодекстрина) на проницаемость клеток K562 для формиат-ионов. Установлено, что ГК и АГ сходным образом влияют на проницаемость мембраны, в то время как воздействия ЦД обнаружено не было. Уменьшение времени транспорта формиат-ионов в присутствии ГК и АГ носит линейный характер и затем зависимость выходит на насыщение. Полученные результаты согласуются с установленным ранее эффектом увеличения проницаемости мембран эритроцитов в присутствии ГК. Также обнаружено, что кинетика диффузии формиат-ионов в присутствии ГК имеет вид, характерный для облегченного транспорта, а процесс диффузии в присутствии ГК происходит быстрее, хотя сродство формиат-ионов к мембране в присутствии ГК меньше, чем в его отсутствие. Учитывая, что проницаемость клеток в присутствии ГК увеличивается, можно сделать вывод, что в этом случае константа скорости реакции вхождения формиат-иона внутрь клетки из мембранного сайта выше, чем в отсутствие ГК.

Способность ГК встраиваться в липидный бислой и ее воздействие на подвижность липидов в мембране исследовалось методом ЯМР-релаксации [5]. Время спин-спиновой релаксации очень чувствительно к изменению вращательной подвижности различных функциональных групп органических молекул. В случае липидного бислоя добавление шифт-реагентов (в данной работе использовался Pr^{3+}) в раствор позволяет разделить в ЯМР-спектре сигнал от внешнего и от внутреннего «полуслоя» [6, 7]. 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. Кроме того, совместное добавление ГК и холестерина приводит к образованию пор в мембране, проницаемых для ионов Pr^{3+}. Эти результаты под-

твержда ются также моделированием взаимодействия ГК с липидным бислоем методом молекулярной динамики. Моделирование показывает, что после непродолжительной свободной диффузии в воде ГК садится на мембрану и движется вдоль поверхности в течение примерно 20-80 нс и затем ГК проникает в бислой. Она может равновероятно проникать, располагаясь как тритерпеновым остатком, так и глюкозными кольцами вперед. После проникновения в бислой DOPC ГК остается в нем в течение долгого времени и не проникает в следующий полуслой, так как существует энергетический барьер между двумя полуслоями [5].

В случае мембран DPPC ГК проходит в следующий полуслой в 20% случаев при температуре 323 K и в 10% случаев при 310 K. Такой переход не наблюдается для других типов мембран. В процессе перехода ГК между слоями существует момент, когда ГК сводит вместе две границы мембраны, делая ее существенно тоньше. Это результат особенности структуры молекулы ГК: она содержит гидрофобную область, заключенную между двумя гидрофильными (сахароза на одном конце и карбоксильная группа на другом). Также обнаружено, что молекула ГК всегда облегчает проникновение нескольких молекул воды внутрь мембраны поблизости от молекулы ГК. Способность молекулы глицирризина делать липидный бислой тоньше может обуславливать образование пор в случае нескольких молекул ГК, которое наблюдается в ЯМР экспериментах [5].

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 ораганизме.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№15-04-02538 и 15-29-05792).

Список литературы

1. Masson M., Loftsson T., Stefansson E. Cyclodextrins as permeation enhancers: some theoretical evaluations and in vitro testing // Proceedings of the Ninth International Symposium on Cyclodextrins. 1999. Pp. 363–366.
2. Loftsson T., Vogensen S.B., Brewster M.E., Konrádsdóttir F Effects of cyclodextrins on drug delivery through biological membranes // J. Pharm. Sciences. 2007. Vol. 96, N10. Pp. 2532–2546.
3. Selyutina O.Yu., Polyakov N.E., Korneev D.V., Zaitsev B.N. Influence of glycyrrhizin on permeability and elasticity of cell membrane: perspectives for drugs delivery // Drug Deliv. 2016. Vol. 23. Pp. 848–855.
4. Селютина О.Ю., Поляков Н.Э., Корнеев Д.В., Зайцев Б.Н. Исследование влияния глицирризиновой кислоты на гемолиз эритроцитов и свойства клеточных мембран // Известия АН. Серия химическая. 2014. №5. С. 1201–1204.
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.
6. Jendrasiak G.L. Halide interaction with phospholipids: proton magnetic resonance studies // Chem. Phys. Lipids. 1972. Vol. 9. Pp. 133–146.
7. Sheetz M.P., Chan S.I. Effect of sonication on the structure of lecithin bilayers // Biochem. 1972. Vol. 11. Pp. 4573–4581.

ПОЛИСАХАРИДЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ АНТИДОТОВ, СНИМАЮЩИХ ТОКСИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОЧВЕННЫХ ОСТАТКОВ ГЕРБИЦИДОВ НА КУЛЬТУРНОЕ РАСТЕНИЕ

С.С. Халиков[1], М.М. Ильин[1], Ю.Я. Спиридонов[2]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 (Россия), e-mail: salavatkhalikov@mail.ru
[2]Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, ул. Институт, 5, Московская обл., р.п. Большие Вяземы, 143050 (Россия)

Введение. Правильные севообороты создают благоприятные условия для повышения продуктивности и получения высоких урожаев сельскохозяйственных культур при значительном уменьшении затрат на их выращивание. Однако при этой технологии возникает проблема защиты нового культурного растения от почвенных остатков гербицида [1], примененного при выращивании предыдущей культуры. Для устранения негативного воздействия остаточных количеств гербицидов в современных комбинированных препаратах используют антидоты. Для защиты семян от почвенных остатков гербицида используется нафталевый ангидрид (НА) – ангидрид нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты, который антагонистически воздействует на гормоны растений, связанные с реализацией активности ауксиноподобных гербицидов; он также может восстанавливать синтез липидов, а при обработке семян – ингибировать поглощение гербицидов растениями [2]. В результате НА способствует ускорению детоксикации гербицидов (сульфонилмочевин) в почве и росту устойчивости к ним урожая.

Экспериментальная часть. Нафталевый ангидрид (НА), имеющий низкую растворимость в воде и большинстве органических растворителей, был подвергнут механохимической модификации путем совместной механообработки НА со следующими полисахаридами – арабиногалактан (АГ) из лиственницы сибирской, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) марки Cekol 700 и ламинария (Л) из водорослей Архангельского комбината.

Совместную механохимическую обработку НА и полисахаридов проводили в условиях, описанных нами ранее [3]. Для определения растворимости НА в синтезированных композициях использовали метод ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1200. Биологические исследования композиций проводили в условиях лаборатории искусственного климата и оценивали влияние синтезированных препаратов на всхожесть семян ярового рапса с. Труженик, яровой пшеницы с. Энгелина и кукурузы с. Каскад. Выбранные для опытов семена растений (яровая пшеница, яровой рапс, кукуруза) обрабатывали рабочими растворами композиций, просушивали при комнатной температуре в течение 3 суток и раскладывали в чашки Петри, соответственно, по 30 и 20 штук на фильтровальной бумаге в 3-кратной повторности. Добавляли 5 мл дистиллированной воды в каждую чашку Петри, помещали в термостат на 72 ч при контролируемой температуре 24 °С и проводили учет всхожести семян для всех композиций по сравнению с контролем (семенами, которые не были обработаны).

Обсуждение результатов. Анализ растворимости полученных композиций НА с полисахаридами показал реальную возможность улучшения растворимости НА с помощью вышеуказанных полисахаридов.

Резкое увеличение растворимости НА, наблюдаемое при тестировании образца НА : Na-КМЦ = 1 : 2, объяснялось возможностью гидролиза НА до соответствующей дикарбоновой кислоты (НК, 1,8-нафталиндикарбоновая кислота), что было подтверждено данными ВЭЖХ-анализа.

Биологические исследования комплексов НА с полисахаридами, а также образцы НК проводили в условиях лаборатории искусственного климата ФГБНУ ВНИИФ и оценивали влияние различных вариантов регулирования антидотных свойств нафталевого ангидрида при его механохимической модификации полисахаридами.

В опытах в качестве тест-растений использовали семена рапса сорта Труженик и кукурузы сорта Каскад. В качестве загрязнителя черноземной почвы (Тамбовская обл.) использовали гербицид Зингер, СП (д.в. метсульфурон-метил) в дозе 5 г/га. Обработанные различными образцами протравителей, содержащих нафталевый ангидрид, выращивали в камерах «Фетч» (ФРГ) при следующих гидротермических условиях: температура днем – 22 °С, ночью – 18 °С, освещенность в течение 16 ч – 25 тыс. лк, влажность воздуха в камере – 75%, полив посевов в сосуде ежедневно обессоленной водой до уровня 60% от ПВ почвы.

Анализ данных биоиспытаний, представленных на рисунках 1 и 2, показал, что модификация НА полисахаридами увеличивает его антидотное действие на рапсе, но снижает на кукурузе. Такой результат можно объяснить тем, что полисахариды по-разному влияют на проникновение НА в семена растений.

Проведено сравнение антидотной активности НА и НК на кукурузе и рапсе. Анализ данных показал, что и на рапсе, и на кукурузе существенной разницы в антидотной активности НА и НК не замечено. Проведенные биологические испытания указывают на то, что и НА, и НК обладают высокой стимулирующей активностью на кукурузе.

Выводы

1. Показана возможность регулирования антидотных свойств нафталевого ангидрида при его механохимической модификации с полисахаридами.

2. Продукт гидролиза нафталевого ангидрида – нафталин-1,8-дикарбоновая кислота – обладает стимулирующими свойствами на семенах кукурузы, а также высокой антидотной активностью в почвах, зараженных гербицидом сульфонилмочевинного ряда.

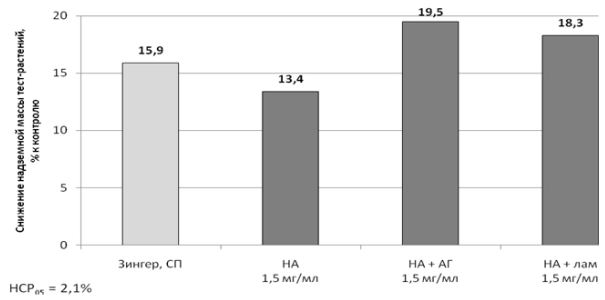


Рис. 1. Влияние НА и его комплексов с полисахаридами (арабиногалактан / НА+АГ/ и ламинария /НА+лам/) на рост надземной массы кукурузы (с. Каскад) при выращивании на почве, загрязненной метсульфурон-метилом

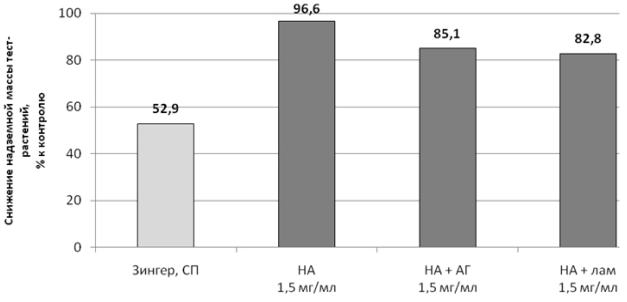


Рис. 2. Влияние НА и его комплексов с полисахаридами (арабиногалактан / НА+АГ/ и ламинария /НА+лам/) на рост надземной массы рапса (с. Труженик) при выращивании на почве, загрязненной метсульфурон-метилом

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №15-29-05792).

Список литературы

1. Спиридонов Ю.Я., Хохлов П.С., Шестаков В.Г. Антидоты гербицидов // Агрохимия. 2009. №4. С. 81–91.
2. Чкаников Д.И., Макеев А.М. Влияние антидота 1,8-нафталевого ангидрида на фитотоксичность и скорость метаболизма 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и хлорсульфурона в растениях // Физиология растений. 1991. Т. 38, вып. 2. С. 290–297.
3. 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, часть 12. С. 2695–2700.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Ю.А. Шигабиева, С.А. Богданова, В.Р. Хабибрахманова, М.А. Сысоева, А.А. Князев

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия), e-mail: Romanovakstu@yandex.ru

Одной из основных тенденций в производстве продуктов косметического назначения является использование биологически активных веществ природного происхождения. Выбор таких ингредиентов очень широк, однако практически не рассматривается взаимосвязь особенностей извлечения полезных компонентов, физико-химических свойств экстрактов и оказываемого ими воздействия на кожу и волосы. Несмотря на известные уникальные свойства извлечений из трутового гриба чаги и шрота корня солодки, их применение в косметических средствах изучено недостаточно. Ограничен ассортимент продуктов, не проведен сравнительный анализ влияния различных способов получения экстрактов на оптимизацию рецептур и технологию получения косметических средств.

В данной работе разработаны рецептуры и условия получения косметических композиций – жидкого мыла и очищающих лосьонов для снятия макияжа с сухими формами экстракта чаги и экстрактом шрота корня солодки.

Эти уникальные экстракты разработаны на кафедре пищевой биотехнологии КНИТУ по инновационным технологиям. Они получены на основе водной и спиртовой экстракции сырья. Для интенсификации экстракции чаги применена СВЧ-технология. Этот экстракт обладает высокой антиоксидантной активностью благодаря содержанию меланинов. Экстракт шрота корня солодки получен в рамках реализации подхода комплексной переработки ценного лекарственного сырья. Он содержит тритерпеновый сапонин – глицирризиновую кислоту, биологически активные полисахариды, например глицирризан, полифенолы. Состав этих экстрактов может обеспечить косметическим средствам увлажняющие, репаративные и протекторные свойства, способствовать регенерации кожи и эффективному замедлению процессов старения.

В связи с необходимостью выбора оптимальной среды для введения экстрактов чаги в композицию проанализированы водные, водно-глицериновые, водно-пропиленгликолевые системы. С помощью метода кулонометрического титрования выявлены водно-глицериновые системы, обладающие максимальной антиоксидантной активностью. Они были использованы в качестве ингредиентов очищающих лосьонов. В состав лосьонов также входили поверхностно-активные вещества, увлажняющие добавки, витамины, комплексообразователь, парфюмерная композиция и консервант. Поскольку эффективность очищающей способности лосьонов связана с их растекаемостью по поверхности кожи, методом сидящей капли была исследована смачивающая способность композиций с экстрактами чаги. Показано, что введение экстрактов чаги в базовую рецептуру приводит к увеличению смачивания. Это может быть связано с проявлением биологически активными компонентами поверхностно-активных свойств, что подтверждено данными тензиометрических исследований.

Установлено, что экстракт шрота корня солодки обладает поверхностной активностью и может использоваться как со-ПАВ полифункционального действия в пеномоющих композициях. Данный экстракт вводился нами в жидкое мыло, состав которого представлен дерматологически мягкими ПАВ, регулятором вязкости и кислотности, добавками антисептического и увлажняющего действия, консервантом и парфюмерной композицией. Введение экстракта шрота корня солодки в рецептуру жидкого мыла способствует повышению его пенообразующей способности, что позволяет сократить использование в рецептуре синтетических ПАВ.

Установлено, что все полученные композиции соответствуют нормативным показателям.

ЭКСТРАКЦИЯ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ЛЯДВЕНЦА РОГАТОГО (*LOTUS CORNICULATUS*)

К.Е. Серова, Г.А. Иванова, М.А. Сысоева

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия), e-mail: ksusha-_@list.ru

Создание препаратов на основе биологически активных веществ из различного растительного сырья является перспективным направлением. Одним из примеров растительного сырья, служащего источником полифенольных соединений, может быть Лядвенец рогатый *(Lotus corniculatus).*

Лядвенец рогатый – цветковое растение семейства Бобовые, произрастающее в умеренных широтах Евразии и Северной Африке. По данным литературы, в растениях рода Лядвенец обнаружены аминокислоты, витамины (С, К, B_1, B_2,), сахара, микроэлементы, полифенольные соединения. Основные биологически активные вещества – соединения класса флавоноидов, общее содержание которых составляет 28,52%. Фармакологические свойства растений рода Лядвенец научно не обоснованы. Однако Лядвенец используют в народной медицине [1–3].

Полифенолы (полигидроксифенолы) – главным образом, природные органические химические вещества, характеризующиеся наличием кратных фенольных структурных единиц. В настоящее время доказано, что полифенолы как антирадикальные агенты не только препятствуют инициации свободнорадикального окисления, но и прерывают цепь перекисного окисления липидов. Благодаря антиоксидантному эффекту полифенолы защищают от повреждения мембраны клеток, лизосом, митохондрий, различных структур ядра, проявляя в целом цитозащитный эффект [4, 5].

Целью данной работы является подбор оптимальных условий для выделения полифенольных соединений из семян Лядвенца рогатого *(Lotus corniculatus)*.

В данной работе анализировали семена Лядвенца рогатого, приобретенные в торговой сети «Клуб органического земледелия».

Проведены исследования по технологическим характеристикам семян. Получены следующие данные: влажность семян – 7,8%, зольность – 3,9%, содержание веществ, экстрагируемых водой, в пересчете на абсолютно сухое сырье – 36,17%.

Провели серию экспериментов по получению полифенольных соединений из семян Лядвенца рогатого [6]. Для этого сырье экстрагировали водой, щелочными экстрагентами, изменяли соотношение сырье : экстрагент и время проведения процесса. Полифенолы из экстрактов получали осаждением 25% соляной кислотой. Для подтверждения отнесения полученных осадков к полифенолам, проведены качественные реакции с 10% раствором перекиси водорода, с 1% раствором перманганата калия, с 1% раствором хлорида железа (III)) [7]. Все качественные реакции дали положительные результаты, что свидетельствует о наличии в экстракте полифенольных соединений. Данные, полученные в ходе опытов, представлены в таблице.

Анализируя полученные результаты, пришли к следующим выводам:

– использование щелочных растворов способствует лучшему извлечению экстрактивных веществ семян Лядвенца рогатого. Выход экстрактивных веществ повышается в 1,3 раза по сравнению с контролем (экстрагент – вода);

– использование насыщенного раствора $NaHCO_3$ способствует более качественной экстракции полифенольных соединений. Выход полифенольных веществ повышается в 2,8 раза по сравнению с применением 0,1% раствора NaOH4

– режим кипячения в течение 2 ч семян Лядвенца рогатого в насыщенном растворе $NaHCO_3$ при соотношении сырье: экстрагент – 1:100 является оптимальным и позволяет извлечь до 46,92% экстрактивных веществ, 95,09% из которых по качественным реакциям отнесены к полифенольным веществам.

Результаты экспериментов

Условия получения экстракта		Показатель				
		С.О., %	Зольность, %	Масса осадка, %	Масса осадка, % от С.О.	Качественные реакции с осадком
Вода 2 ч		36,17±2,38	3,90±2,38	2,03	5,61	+
0,1% раствор NaOH 2 ч		45,53±1,99	13,04±2,44	15,80	34,70	+
Насыщенный раствор $NaHCO_3$	1:200 2 ч	37,60±2,97	15,70±2,29	35,1	93,35	+
	1:100 2 ч	46,70±1,85	5,07±1,86	44,69	95,70	+
	1:50 2 ч	28,11±1,57	11,57±2,47	25,80	91,78	+
	1:10 2 ч	27,51±1,31	13,18±1,11	9,45	34,35	+
	1:100 1 ч	30,5±0,41	9,3±0,74	25,43	83,38	+
	1:100 3 ч	43,34±2,76	15,29±2,24	34,00	78,45	+

Список литературы

1. Губанов И.А., Киселева К.В., Новикова В.С., Тихомиров В.Н. Луговые травянистые растения. Биология и охрана: справочник. М., 1990. 183 с.
2. Яковлев Г.П. Бобовые земного шара. Л., 1991. 144 с.
3. Галузинская Л.В. Экспериментальное изучение противовоспалительной активности Полифенольного экстракта надземной части Лядвенца рогатого: дисс. … канд. фарм. наук. Харьков, 2008. 157 с.
4. Quideau S.P., Deffieux D., Douat-Casassus C.L., Pouységu L. Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis // «Angewandte Chemie» International Edition, German, 2011. N3. Pp. 243–246.
5. Карабанов И.А. Флавоноиды в мире растений. Минск, 1981. 80 с.
6. Государственная фармакопея Российской Федерации. Ч. 1. М., 2007. 704 с.
7. Носов А.И. Состав и физико-химические свойства экстрактов трутовых грибов: дисс. ... канд. хим. наук. Казань, 2013. 174 с.

ТЕРМОХИМИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО СОЕДИНЕНИЯ СЕСКВИТЕРПЕНОВОГО ЛАКТОНА β-ЭПОКСИАРГЛАБИНА

Ш.Б. Касенова[1], А.С. Кишкентаева[2], Г.А. Атажанова[2], Ж.И. Сагинтаева[1], Б.К. Касенов[1], С.М. Адекенов[2]

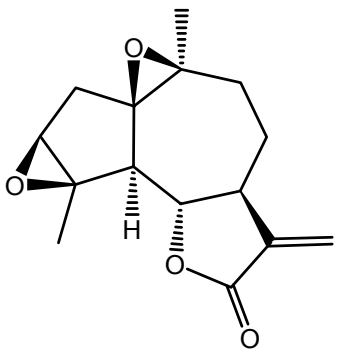
[1]Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, ул. Ермекова, 63, Караганда, 100009 (Казахстан), e-mail: kasenov1946@mail.ru

[2]АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», ул. Газалиева, 4, Караганда, 100009 (Казахстан), e-mail: phyto_pio@mail.ru

Изучение термохимических и термодинамических свойств биологически активных соединений (БАС) имеет важное теоретическое и практическое значение для выявления взаимосвязи структурных и энергетических характеристик, для направленного синтеза аналогичных БАС, а также для стандартизации и сертификации действующих веществ, входящих в состав лекарственных препаратов [1, 2].

Одним из важных классов веществ, обладающих перспективными физиологически и биологически активными свойствами являются сесквитерпеновые лактоны и их производные [3].

Целью данной работы является исследование термохимических и термодинамических свойств сесвитерпенового лактона – β-эпоксиарглабина – производного уникального противоопухолового препарата «Арглабина», разработанного в АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия». Данное вещество получено в лаборатории химии терпеноидов АО «МНПХ «Фитохимия» на уровне фармакопейной чистоты. Ниже приведена структурная формула β-эпоксиарглабина $C_{15}H_{18}O_4$.



Экспериментальное определение энтальпии растворения β-эпоксиарглабина проводили на калориметре ДАК-I-IA при разбавлениях моль лактона:моль 96,0%-ного этанола, равных 1 : 6000, 1 : 12000 и 1 : 24000. При каждом разбавлении проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись (таблица). Калибровка работы прибора проводилась по джоулевому теплу путем подачи на встроенный нагреватель калиброванного напряжения и измерения выделяющейся мощности. Проверку работы калориметра проводили путем измерения энтальпии растворения KCl при различных разбавлениях, значения которой удовлетворительно согласовывались со справочными данными [4, 5].

Погрешности усредненных значений рассчитывали с применением критериев Стьюдента и Кокрена [6].

Приведенные в таблице усредненные значения энтальпии растворения $C_{15}H_{18}O_4$ в 96%-ном этаноле далее экстраполированы в область бесконечного разбавления аналогично [7], зависимость которой описывается уравнением (кДж/моль):

$$H^m_{раст.} = 40{,}10 - 248{,}87\sqrt{m}, \quad (1)$$

где m – моляльная концентрация. Вычисленное значение стандартной энтальпии растворения β-эпоксиарглабина в стандартном 96%-ном растворе этанола равно 40,10±0,04 кДж/моль.

Энтальпии растворения β-эпоксиарглабина в 96% этаноле при разбавлениях моль $C_{15}H_{18}O_4$: моль 96% этанола, равных 1 : 6000, 1 : 12000 и 1 : 24000

№ опыта	Масса, г	$\Delta H_{раст.}$, Дж	$\Delta H^m_{раст.}$, кДж/моль
1 : 6000			
1	0,0037	0,3623	25,68
2	0,0037	0,3505	24,85
3	0,0037	0,3586	25,42
4	0,0037	0,3568	25,29
5	0,0037	0,3587	25,43
среднее			25,33±0,38
1 : 12000			
1	0,0019	0,2132	29,43
2	0,0019	0,2085	28,78
3	0,0019	0,2073	28,62
4	0,0019	0,2121	29,28
5	0,0019	0,2120	29,27
среднее			29,08±0,44
1 : 24000			
1	0,0009	0,1120	32,64
2	0,0009	0,1142	33,28
3	0,0009	0,1107	32,26
4	0,0009	0,1142	33,28
5	0,0009	0,1138	33,17
среднее			32,93±0,57

Далее приближенным методом Караша [8] рассчитана стандартная энтальпия сгорания, равная -8337±10 кДЖ/моль.

С использованием ΔH° сгорания исходя из реакции:

$$C_{15}H_{18}O_{4\,(ж)} + 15O_{2(г)} = 15CO_{2(г)} + 9H_2O_{(ж)} - \Delta H°_{сгор} \quad (2)$$

вычислили стандартную энтальпию образования $C_{15}H_{18}O_4$ в жидком состоянии, равную -137,66±0,10 кДж/моль. Следует отметить, что для расчета $\Delta_f H°(298,15)$ $C_{15}H_{18}O_4$ по уравнению (2) необходимые величины $\Delta_f H°(CO_{2(г)}$, 298,15 К) = -393,51±0,05 кДж/моль и $\Delta_f H°(H_2O_{(ж)}$, 298,15 К)=-285,83±0,04 кДж/моль заимствованы из [9, 10].

По эмпирическому уравнению [11]:

$$\Delta S^o_{пл.} = 20,72 \times 10^{0.00324M} \quad (3)$$

и преобразуя его в виде:

$$\Delta H^o_{пл.}/T_{пл.} = 20,72 \times 10^{0.00324M} \quad (4)$$

вычислили $\Delta H^o_{пл.}$ $C_{15}H_{18}O_4$, равную 65,4±3,3 кДж/моль.

Далее по уравнению:

$$\Delta_f H^o(C_{15}H_{18}O_4(тв.), 298,15) = \Delta_f H^o(C_{15}H_{18}O_4(ж.), 298,15) - \Delta H^o_{пл.}C_{15}H_{18}O_4 \quad (5)$$

вычислили стандартную энтальпию образования β-эпоксиарглабина в твердом состоянии, равную –203,7±10,6 кДж/моль.

Таким образом, впервые экспериментальным методом исследованы энтальпии растворения β-эпоксиарглабина в 96%-ном растворе этанола при различных разбавлениях, на основе которых вычислена стандартная растворения $C_{15}H_{18}O_4$ в стандартном растворе 96%-ного этанола. Косвенными методами вычислены стандартные энтальпии сгорания, плавления и образования $C_{15}H_{18}O_4$.

Список литературы

1. Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность. М., 2001. 404 с.
2. Kassenova Sh.B., Kassenov B.K., Adekenov S.M. Thermochemistry of the series of biological active compounds. Scientific edition. LapLambert Academic Publishing. Saarbrucken. Deutschland. Germany, 2015. 252 p.
3. Кагарлицкий А.Д., Адекенов С.М., Куприянов А.Н. Сесквитерпеновые лактоны растений Центрального Казахстана. Алма-Ата, 1987. 240 с.

4. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л., 1977. 328 с.
5. Термические константы веществ: справочник / под ред. В.П. Глушко. М., 1982. Вып. X. Ч. 2. 442 с.
6. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М., 1970. 221 с.
7. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., 1973. 304 с.
8. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. М., 1974. 288 с.
9. Термические константы веществ: справочник / под ред. В.П. Глушко. М., 1965. Вып. 1. 145 с.
10. Термические константы веществ: справочник / под ред. В.П. Глушко. М., 1970. Вып. 4. 510 с.
11. Викторов В.В. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. М., 1977. 360 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДОСТУПНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОКРИСТАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Г.Л. Перлович

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 (Россия), e-mail: glp@isc-ras.ru

Одной из серьезных проблем при разработке лекарственных соединений является их плохая растворимость. Анализ литературы показывает, что около 40% веществ, представленных на рынке, и 70% соединений, находящихся на стадиях разработки в компаниях, имеют плохую растворимость в водных средах. Это существенно снижает биодоступность, терапевтическую эффективность лекарственных препаратов и способствует появлению побочных эффектов. Следовательно, создание научных основ получения растворимых форм лекарственных соединений, посредством поиска закономерностей изменения физико-химических характеристик соединений в кристаллах и растворах, является актуальной задачей. Накопленные теоретические и экспериментальные сведения о связи между кристаллической структурой, физико-химическими характеристиками и фармакологической активностью химических соединений позволяют не только целенаправленно модифицировать структуру известных лекарственных соединений в сторону улучшения их свойств, но и способствуют поиску принципиально новых биологически активных веществ. Корректировка свойств растворимости и проницаемости может осуществляться с использованием новых технологий. Одним из таких подходов является создание сокристаллов фармацевтического назначения.

Сокристаллы представляют собой супрамолекулярные системы, где одним из компонентов является плохо растворимый, активный фармацевтический ингредиент (API) (лекарственная молекула). В качестве второго компонента выступает молекула хорошо растворимого соединения, которая полностью усваивается организмом и участвует в ферментативных процессах. Такие хорошо растворимые вещества принадлежат к GRAS (**G**enerally **R**egarded **A**s **S**afe) списку (так называемые коформеры) и рекомендованы к употреблению в пищевой и фармацевтической индустрии. Сокристаллы привлекательны тем, что дают возможность получения кристаллических форм активного фармацевтического ингредиента с принципиально новыми характеристиками, которые во много раз превосходят аналогичные параметры индивидуальных соединений. К таким параметрам следует отнести растворимость, термодинамическую стабильность (увеличение срока годности), механические, фармакологические свойства и др. Более того, возможность подбора различных компонентов сокристалла, значительно облегчает «точную настройку» его свойств, что существенно расширяет линейку препаратов данного класса на рынке [1, 2]. Следует особо подчеркнуть, что сокристальная технология позволяет выводить на рынок дженериковые препараты в виде биодоступных лекарственных соединений новой генерации под оригинальными торговыми брендами.

Получение сокристаллов фармацевтического назначения с заданными свойствами – это вероятностный процесс, поэтому необходимо разработать четкие критерии и методы, позволяющие оперативно и эффективно фиксировать образование сокристалла, и определять его физико-химические характеристики. Кроме этого, в условиях существующих мировых стандартов важно обеспечить максимальную экономичность и экологичность процесса – основные концептуальные принципы «зеленой технологии» [3]. Иными словами, технология должна удовлетворять следующим условиям: низким затратам энергии и материалов; минимальному количеству твердых/жидких отходов; исключению органических жидкостей в качестве растворителей и носителей, а также опасных реактивов и материалов; отсутствию процессов в газовой фазе; малом объеме производства; высокой селективностью.

Существуют разнообразные алгоритмы скрининга сокристаллов, причем некоторые фармацевтические фирмы обладают оригинальными разработками и стараются их не раскрывать. В зависимости от скорости скрининга и количества имеющегося вещества, скрининговые схемы могут сочетать в себе разное число методик (многоступенчатые алгоритмы). Основная идея заключается в том, чтобы приготовить образец (кандидат в сокристаллы) и затем проверить какое-нибудь свойство/параметр для того, чтобы выявить различие по сравнению с индивидуальными компонентами. Если такие отличия обнаруживаются, то система отбирается для дальнейшего анализа.

Одним из неотъемлемых этапов поиска сокристаллов фармацевтического назначения является скрининг их растворимости в растворах, имитирующих биологические среды (это, как правило, различные водные буферы). Это свойство является ключевым, поскольку определяет биодоступность лекарственных соединений и, как следствие, их терапевтические дозы.

Проанализируем преимущества сокристальной технологии для улучшения растворимости по сравнению с получением нестабильных полиморфных форм. Для этого сопоставим базы данных отношений растворимости нестабильных и стабильных полиморфных модификаций и отношение растворимости API в сокристалле к индивидуальному компоненту. На рисунке 1 приведено отношение растворимости нестабильной к стабильной полиморфным формам в логарифмической шкале для 81 соединения [4]. Восемьдесят полиморфных форм (98,8% соединений) имеют отношение растворимостей, лежащее в пределах от 1 до 5 и только для одного соединения (1,2%) это значение больше 5.

На рисунке 2 представлено отношение растворимости API в сокристалле к индивидуальному соединению для 80 сокристаллов. Нетрудно видеть, что для 32 сокристаллов (40% анализируемых объектов, зеленые столбики) отмеченное отношение лежит между значениями 1 и 5, тогда как для полиморфных форм оно составляет практически 99%. Для 32 сокристаллов (40%, серые столбики) соотношение растворимости больше 5 в сравнении с 1% для полиморфов. Таким образом, преимущество сокристальной технологии очевидно. Кроме этого, следует отметить, что увеличение растворимости более чем в 10 раз достигается для 31% рассмотренных сокристаллов, более чем в 100 раз – для 8% и более чем в 630 раз – для 4%.

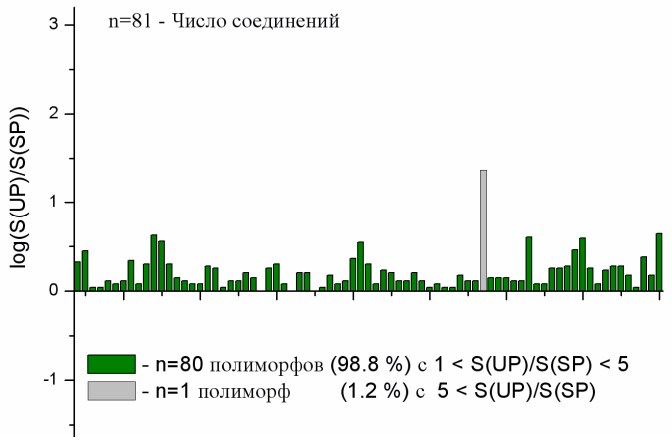


Рис. 1. Отношение растворимости нестабильной (S(UNP)) к стабильной (S(SP)) полиморфным формам в логарифмической шкале для 81 соединения [4]

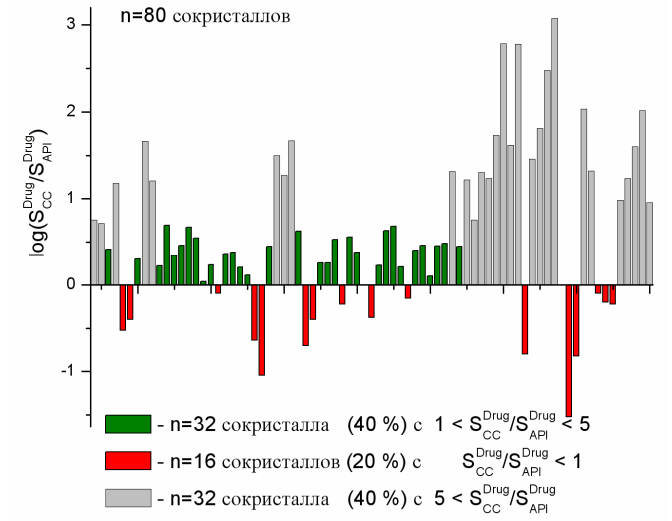


Рис. 2. Отношение растворимости API в сокристалле (S_{CC}^{Drug}) к индивидуальному соединению (S_{API}^{Drug}) в логарифмической шкале для 80 сокристаллов

Работа была поддержана грантом Российского Научного Фонда (№14-13-00640).

Список литературы

1. Nehm S.J., Rodriguez-Spong B., Rodriguez-Hornedo N. Phase solubility diagrams of cocrystals are explained by solubility product and solution complexation // Crystal Growth and Design. 2006. Vol. 6 (2). Pp. 592–600.
2. Karki S., Friščic T., Jones W., Motherwell W.D.S. Screening for pharmaceutical cocrystal hydrates via neat and liquid-assisted grinding // Mol. Pharm. 2007. Vol. 4(3). Pp. 347–354.
3. Ulrich J. Is melt crystallization a green technology? // Crystal Growth and Design. 2004. Vol. 4 (5). Pp. 879–880.
4. Pudipeddi M., Serajuddin A.T.M. Trends in solubility of polymorphs // J. Pharm. Sci. 2005. Vol. 94. Pp. 929–939.

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ *EMPETRUM HERMAPHRODITUM* HAGER.

Н.А. Артемкина

Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН, ул. Академгородок, 14[а], Мурманская обл., Апатиты, 184209 (Россия), e-mail: artemkina@inep.ksc.ru

Empetrum hermaphroditum Hager. (вороника, водяника) – один из наиболее распространенных кустарничков в Мурманской области (Кольский полуостров). Она присутствует практически во всех таежных биогеоценозах. Более того, во многих таких сообществах она доминирует в нижнем ярусе, подавляя рост других разновидностей растений через накопление аллелопатических фенольных соединений (например: бататасин-III, [4]), и производя стойкий к разложению опад, что замедляет круговорот питательных веществ почвы [8].

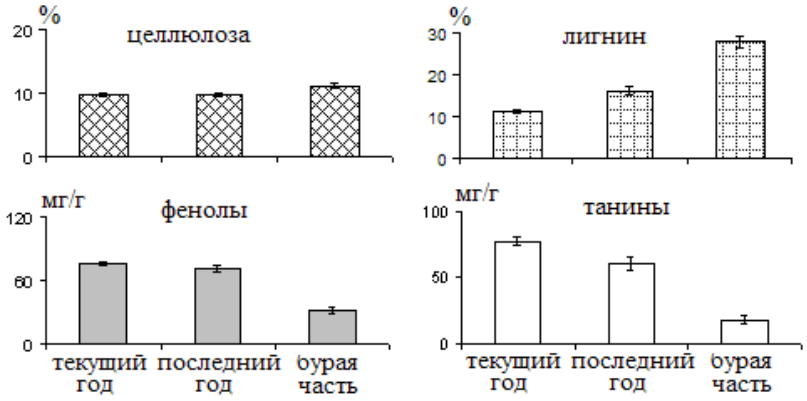
Фенольные соединения – вторичные метаболиты растений, выполняющие множество функций, например, защита от окислительного повреждения, животных или болезнетворных микроорганизмов растений [3]. Метаболизм фенольных соединений очень зависит от различных экологических факторов [2], в том числе от возраста исследуемых органов и места произрастания [1], последнее включает в себя изменение температуры, освещенности, плодородия почв и др.

В состав фенольных соединений вороники входят флавонолы, эпикатехин, флаваноны (представители флавоноидов), производные бензойной, хлорогеновой и протокатеховой кислот (представители фенолкарбоновых кислот), бататасин-III и его производные, стильбены, а также конденсированные танины [9].

Цель данной работы – выявление особенностей изменения содержания фенольных соединений, в том числе танинов, а также целлюлозы и лигнина в листьях *Empetrum hermaphroditum* Hager. различного возраста и мест произрастания.

Объектами исследования послужили листья *Empetrum hermaphroditum* Hager. Этот кустарничек входит в состав видов напочвенного покрова стационарных площадок с еловыми ассоциациями, которые составляют профиль геохимически сопряженного ландшафта, структурные части которого (элементарные ландшафты) характеризуются различным типом растительности (стационар «Умбозеро»). Пробные площади были заложены в ельнике зеленомошно-кустарничковом (1, автоморфный ландшафт); ельнике зеленомошно-деренно-кустарничковом (2, транзитный ландшафт); ельнике сфагново-багульниковом (3, аккумулятивный ландшафт), произрастающих в окрестностях оз. Умбозеро, Кольский п-ов (67°29'N 34°32'E). Главная лесообразующая порода на выбранной площадке *Picea obovata* Ledeb. Отбор проб производился в трехкратной повторности в конце августа (конец периода вегетации) 2011 года. Для кустарничка отделяли листья от побегов. Разделение производили на текущий прирост (текущий год), частично зеленую часть (последний год) и отмирающую часть (бурая часть), заготовленные элементы высушивали при комнатной температуре. Определение проводили в тканях разного возраста. Измельченное сырье экстрагировали 80%-ным этанолом. Для удаления сопутствующих веществ (смолы, воска, пигменты и др.), мешающих анализу, этанольный экстракт обрабатывали гексаном. Количественное определение суммы фенольных соединений в образцах проводили фотоколориметрическим методом с реактивом Фолина-Чокальтеу (Sigma, Steinheim, Switzerland) на спектрофотометре КФК-3 (730 нм) [7]. Количественное определение растворимых конденсированных таннинов (проантоцианидинов) в образцах проводили фотоколориметрическим методом (555 нм) после реакции полученного извлечения с раствором н-бутанол:HCl (95:5 v/v) [5]. Расчет количества фенольных соединений и танинов производили по калибровочным графикам, построенным по галловой кислоте и конденсированным таннинам листьев *Betula pubescens ssp. czerepanovii* соответственно. Содержание лигнина и целлюлозы определяли путем обработки пробы 72%-ной серной кислотой, после предварительного кипячения в растворе ЦТАБ (10 г цетилтриметиламмония бромида в 1 л 0,5М H_2SO_4) [6].

Результаты исследований, представленные на рисунке, позволяют утверждать, что концентрация целлюлозы в *E. hermaphroditum* практически не изменяется (коэффициент вариации (Cv) составляет 8,3). Содержание лигнина в воронике увеличивается с возрастом листьев (p<0,01). Концентрации фенольных соединений значительно падают в отмерших листьях *E. hermaphroditum* по сравнению с листьями текущего года (p<0,001). В листьях *E. hermaphroditum* происходило значительное снижение содержания танинов в отмерших листьях относительно листьев текущего года (p<0,001).



Химический состав листьев *E. hermaphroditum* в зависимости от их возраста в ельнике зеленомошно-кустарничковом

Химический состав *E. hermaphroditum* в различных экологических условиях (n=3)

Тип ельника	Возраст листьев	Целлюлоза, %	Лигнин, %	Фенольные соединения, мг/г	Танины, мг/г	Лигнин/N
Ельник зеленомошно-кустарничковый	текущий год	9,8±0,4	11,4±0,2	75,8±0,8	77,4±3,6	9±0
	последний год	9,7±0,1	16,0±1,1	70,3±3,0	60,6±5,3	21±3
Ельник зеленомошно-деренно-кустарничковый	текущий год	10,1±1,1	11,2±0,0	91,1±9,9	61,3±2,0	7±0
	последний год	11,4±0,1	12,8±0,4	68,1±1,7	65,3±0,6	19±4
Ельник сфагново-багульниковый	текущий год	8,3±0,7	12,7±0,6	76,7±5,8	60,7±0,9	7±1
	последний год	8,7±0,6	13,4±0,7	63,3±7,2	60,6±4,2	12±2

Результаты количественного определения химических компонентов листьев вороники в различных условиях произрастания представлены в таблице. Концентрации целлюлозы изменяются незначительно (коэффициент вариации $Cv_{\text{листьев текущего года}}$ составляет 15,5%, а $Cv_{\text{многолетних листьев}}$ – 13,2%). Содержание лигнина с увеличением возраста листьев *V. vitis-idaea* увеличиваются на всех площадках, однако в ельнике зеленомошно-кустарничковом (вершина склона) эта закономерность выражена ярче (увеличение лигнина на 4,6% по сравнению с 1,6% и 0,7% в других ельниках). Соответственно, стехиометрический показатель лигнин/N, косвенным образом показывающий на возможное изменение скорости разложения растительного опада, имеет более широкие значения в ельнике зеленомошно-кустарничковом (9 и 21 для листьев текущего года и многолетних листьев соответственно).

Содержание общего количества фенольных соединений уменьшается с возрастом листьев вороники в исследуемых ельниках. В зеленомошно-деренно-кустарничковом ельнике (середина склона) отмечены максимальные концентрации фенольных соединений в листьях текущего года, что может быть связано с биогеоценотическим фактором, освещенностью, температурным режимом и плодородием почв. Наибольшие концентрации конденсированных танинов установлены для листьев текущего года в ельнике зеленомошно-кустарничковом. Изменение в содержании танинов в многолетних листьях в различных условиях произрастания невелико ($Cv_{\text{многолетних листьев}}$ – 10,2%).

Таким образом, в результате исследования было установлено, что химический состав *E. hermaphroditum* значительно изменяется с увеличением возраста листьев, что выражается в уменьшении концентраций фенольных соединений, а также в повышении содержания лигнина и стехиометрического показателя лигнин/N.

Полученные данные выдвигают на первый план уникальный живой отклик отдельных классов химических элементов к биотическим факторам в изменяющейся окружающей среде. На физиологическом уровне отличающиеся ответы, вероятно, отразят различные адаптивные цели отдельных классов химических элементов в защите против различных экологических воздействий.

Список литературы

1. Артемкина Н.А. Изменение химического состава различных видов растений в зависимости от их возраста // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всеросс. конф. с междунар. участием. 2014. С. 259–261.
2. Артемкина Н.А. Особенности накопления фенольных соединений в Empetrum hermaphroditum HAGER. в различных экологических условиях // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всеросс. конф. с междунар. участием. 2012. С. 499–501.
3. Запрометов М.Н. Фенольные соединения. Распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993. 272 с.

4. Gallet, C., Nilsson, M.-C., Zackrisson, O. Phenolic metabolites of ecological significance in Empetrum hermaphroditum leaves and associated humus // Plant and Soil. 1999. Vol. 210. Pp. 1–9.
5. Ossipova S., Ossipov V., Haukioja E., Loponen J., Pihlaja K. Proanthocyanidins of mountain birch leaves: quantification and properties // Phytochemical Analysis. 2001. Vol. 12, N2. Pp. 128–133.
6. Rowland A.P., Roberts J.D. Lignin and cellulose fractionation in decomposition studies using acid-detergent fibre methods // Communications in Soil Science and Plant Analysis. 1994. Vol. 25, N3-4. Pp. 269–277.
7. Swain J., Hillis W.E. The phenolic constituents of Prunus domestica. I. The quantitative analysis of phenolic constituents // Journal of the Science of Food and Agriculture. 1959. Vol. 10, N1. Pp. 63–68.
8. Tybirk K., Nilsson M-C., Michelsen A. et al. Nordic Empetrum dominated ecosystems: function and susceptibility to environmental changes // Ambio. 2000. Vol. 29. Pp. 90–97.
9. Väisänen M., Martz F., Kaarlejärvi E., Julkunen-Tiitto R., Stark S. Phenolic Responses of Mountain Crowberry (Empetrum nigrum ssp. hermaphroditum) to Global Climate Change are Compound Specific and Depend on Grazing by Reindeer (Rangifer tarandus) // Journal of Chemical Ecology. 2013. Vol. 39. Pp. 1390–1399.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗЫВАНИЯ В ГЛИКОЗИДАХ КВЕРЦЕТИНА И АНОМЕРОВ D-ГЛЮКОПИРАНОЗЫ

С.Г. Мамылов, О.И. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: mamylov@solid.nsc.ru

Биологически активные системы должны удовлетворять ряду взаимоисключающих свойств. В частности, для обеспечения транспорта в живых организмах необходима растворимость биологически активных соединений и систем в воде. С другой стороны, собственно биологически активные соединения часто являются нерастворимыми. Например, большая часть природных флавоноидов, одного из основных классов растительных соединений, практически нерастворима в воде [1] и, следовательно, биологически недоступна.

Существуют способы обеспечения растворимости флавоноидов, в том числе, востребованного различными областями индустрии кверцетина. Образование гликозидов, состоящих из двух частей – малорастворимого соединения – агликона и растворимого углевода, позволяет повысить растворимость в воде и обеспечить биологическую доступность препаратов. Образование гликозидов из нерастворимых биофлавоноидов растительного сырья в ходе процессов механохимической экстракции существенно расширяет сферу применения препаратов флавоноидов, повышает экологическую чистоту препаратов и технологичность изготовления [2]. Снижение трудозатрат на изготовление препаратов позволяет расширить область применения биофлавоноидов за пределы фармации – на функциональное питание, ветеринарию, кормопроизводство.

Биологическая активность гликозидов определенного агликона зависит от типа входящего в состав углевода и от структуры гликозида. Поскольку и флавоноиды, и углеводы обладают сложной структурой, возможны различные варианты взаимодействия и образование ряда структур. Один из показателей устойчивости образующихся соединений при модельном исследовании – потенциальная энергия системы.

Цель работы – модельное исследование изменения потенциальной энергии системы, состоящей из кверцетина и аномеров D-глюкопиранозы, и определение предпочтительно образующейся структуры.

Программное обеспечение – молекулярный редактор Ghemical [3], методы молекулярной механики, все рабочие размеры в Å (ангстрем). Потенциал – GhFF (Ghemical) при оптимизации геометрии и расчете энергии (единицы измерения – кДж/моль). Считается, что более вероятное состояние имеет более низкое значение потенциальной энергии.

В создаваемой модели варьируются изомеры сахаров, присоединяемых к молекуле кверцетина. Все молекулы сахаров рассматриваются только в циклической пиранозной форме, влияние открытой (линейной) и фуранозной форм не учитывается. Глюкоза в пиранозной форме рассматривается в альфа и бета аномерных модификациях.

Результаты и обсуждение. Основная сложная составляющая гликозида – кверцетин. Брутто-формула – $C_{15}H_{16}O_7$, молярная масса – 302. 2D-структурная формула кверцетина представлена на рисунке 1. Химическое название вещества «кверцетин» – 3,3’,4’,5,7-пентагидроксифлавон. В молекуле кверцетина различают кольца A, C и присоединенное кольцо B. Кверцетин при взаимодействии с углеводом выступает агликоном. Взаимодействие с молекулой углевода (сахара) возможно по гидроксильным группировкам с образованием простой эфирной (гликозидной) связи.

Рассматриваемый углевод – D-глюкопираноза, брутто-формула C6H12O6, Мв=180. D-глюкоза – наиболее термодинамически устойчивая гексоза [4]. Шестичленный цикл D-глюкопиранозы существует в форме двух α-

и β-аномеров, в природе они находятся в сопоставимых количествах, более распространен первый вариант, за счет мутаротации между ними существует равновесие.

Дальнейшая детализация шестичленного цикла сахара указывает на существование различных конформеров. Пиранозный цикл имеет конформацию «кресло». Для рассмотрения конформации можно провести плоскость через атомы С2, С3, С5, О. Считается, что более стабильна конформация 4С1, когда атом С4 лежит над плоскостью, а атом С1 под ней [4, 5].

Полученные молекулы α- и β- D-глюкопиранозы представлены на рисунке 2. Они отличаются только положением гликозидного гидроксила при атоме С1; в α-аномере он находится перпендикулярно плоскости цикла (аксиальное положение), в β-аномере лежит примерно в плоскости цикла, поэтому в β-D-глюкопиранозе все заместители экваториальны. На рисунке 2 представлены конформационные формулы аномеров.

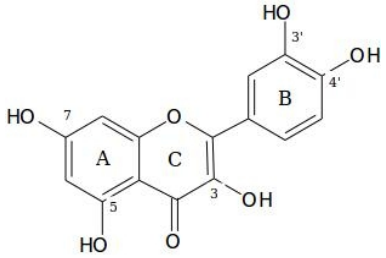
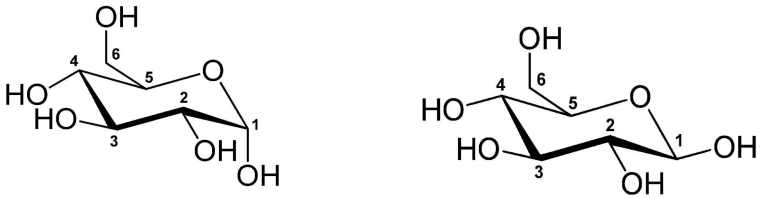


Рис. 1. Кверцетин



а б

Рис. 2. Структурные формулы аномеров D-глюкопиранозы: а – α и б – β

Примем следующие позиционные обозначения: q3'H = C15H15O6-O(3')H – активная гидроксильная группа находится при 3' атоме углерода молекулы кверцетина; a(b)-g1 = α(β)-1-D-C6H11O5-OH – молекула α(β)-D-глюкопиранозы с активным гидроксилом в положении при 1 атоме углерода. Тогда образованный гликозид альфа-аномера запишется как q3'-a- g1. Соответственно, формальная реакция запишется как

$$C_{15}H_{15}O_6\text{-}O(3')H + \alpha\text{-}1\text{-}D\text{-}C_6H_{11}O_5\text{-}O(1)H \rightarrow C_{15}H_{15}O_6\text{-}O(3')\text{-}\ \alpha\text{-}1\text{-}D\text{-}C_6H_{11}O_5\ + H_2O$$

или

$$q3'H + a\text{-}g1OH \rightarrow q3'\text{-}a\text{-}g1 + H_2O$$

Аналогичным образом можно записать реакции для образования других гликозидов. Найденные при моделировании значения энергии связывания (энергии реакции) представлены на рисунке 3. Анализируя левый представленный рисунок, можно определить энергетически наиболее выгодную структуру для комплекса «кверцетин – α-D-глюкопираноза». Из двадцати пяти возможных положений энергетически выгодные варианты присоединения q3g1, q3g6, q5g6, q7g6. Для этих вариантов ΔE<0, что указывает на значительную вероятность протекания реакции (гликозилирования). Варианты образования гликозидов в положения 3'-а и 4'-а кольца В кверцетина наименее вероятны, так как сопровождаются заметным повышением энергии системы. Такая детерминированность может приводить к образованию длинных полисахаридных цепей с выраженным повторяющимся структурным элементом [4]. Эти же комбинации разрешены и для комплекса «кверцетин – β -D-глюкопираноза», но обладают меньшими значениями энергии реакции по абсолютной величине и поэтому менее различимы стерически. Последний фактор важен при образовании олиго- и полигликозидов и приводит к получению разветвленных структур. Все остальные положения характеризуются ΔE>0.

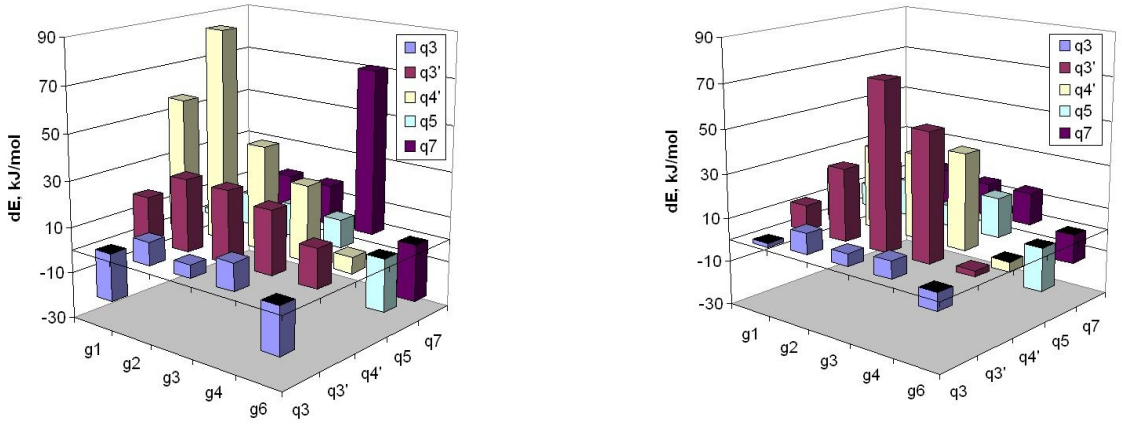


Рис. 3. Энергия связывания кверцетина и D-глюкопиранозы: левая – альфа- и правая серии бета-аномеры; цифры указывают позицию присоединения углевода к агликону

Представленный результат отличается от результатов проведенного ранее аналогичного моделирования взаимодействия кверцетина с кремнеземом. Если в системе «кверцетин – кремнезем» достаточно выгодным энергетически было взаимодействие кверцетина по 3’ и 4’ положению кольца В [6], то в реакциях с углеводами самыми реакционно-способными оказываются гидроксилы положений 3,5,7 кольца С.

Исследование выполнено при частичной поддержке гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10200).

Список литературы

1. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007. 232 с.
2. Lomovsky O., Lomovsky I. Mechanochemically assisted extraction, in «Enhancing Extraction Processes in the Food Industry»/ Eds Lebovka N., Vorobiev E., Chemat F. London – NY. 2012. Pp. 361–385.
3. Hassinen T., Perakyla M. New Energy Terms for Reduced Protein Models Implemented in an Off-Lattice Force Field // J. Comput. Chem. NY. 2001. Vol. 22, N12. Pp. 1229–1242.
4. Бочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Углеводы. М., 1980. 187 с.
5. Степапенко Б.Н. О новой области стереохимии сахаров – изучение их конформаций // Успехи химии. 1962. Т. 31, вып. 12. С. 1437–1452.
6. Мамылов С.Г., Ломовский О.И. Энергия системы «органический полифенол-кремнезем». Модельное исследование // Эволюция дефектных структур-2016 : тезисы XIV Междунар. школы-семинара. Белокуриха, 2016. С. 93–94.

БИОУДОБРЕНИЕ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

К.В. Волкова, В.И. Рощин

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, Санкт-Петербург (Россия), e-mail: kaf.chemdrev@mail.ru; kristivolkova93@mail.ru

Одной из главных проблем в сегодняшнем мире считается загрязнение почвы. Использование пестицидов и химических удобрений нанесло очень большой вред окружающей нас среде. Ответом на это можно считать разработку экологически безопасных биоудобрений, которые сегодня в большинстве стран получают все большее признание.

Альтернативой химическим препаратам являются препараты растительного происхождения. Растения – ценный источник БАВ, использующийся в фармацевтической, медицинской, пищевой и других отраслях промышленности.

Предложено в качестве сырьевого источника биоудобрения использовать комплекс биологически активных веществ, извлекаемых из древесной зелени ели европейской – отхода лесозаготовки.

Ценность экстрактивных веществ древесной зелени хвойных пород обусловлена тем, что основные процессы метаболизма, обеспечивающие рост и нормальную жизнедеятельность растения, протекают в клетках хвои. Древесная зелень хвойных – это единственный вид растительного сырья, который можно использовать в нативном виде в течение всего года. В связи с этим имеются широкие возможности использования соединений, входящих в ее состав, такие вещества, как водорастворимые витамины, белки, минеральные вещества, низкомолекулярные кислоты, и другие обладают биологической активностью и представляют интерес для сельского хозяйства.

Преимуществом новой технологии является экологическая безопасность, замена традиционных экстрагентов – токсичных органических растворителей на водные растворы, а также переработка отходов лесозаготовок древесной зелени ели европейской. Экстракцию растительного сырья проводили с помощью роторно-пульсационного аппарата. В аппаратах такого класса обрабатываемые продукты подвергаются активному гидродинамическому воздействию, дополнительному измельчению сырья, что положительно отражается на скорости извлечения целевого продукта, установка не требует нагрева. За счет интенсификации технологических процессов достигается снижение энергопотребления, следовательно, снижается себестоимость продукции.

Проведено исследование состава малополярных соединений биоудобрения. Установлено, что основными группами веществ, извлеченных из биоудобрения петролейным и диэтиловым эфиром, являются насыщенные высшие жирные и смоляные кислоты, а также ароматические соединения. Смоляные кислоты представлены дегидроабиетиновой и изопимаровой кислотами, а высшие жирные кислоты – в основном насыщенными C_{14}–C_{24} кислотами. Основным соединением во фракции фенолов и фенолокислот из проэкстрагированной древесной зелени является n-гидроксиацетофенон с примесью 3-метокси-4-гидроксиацетофенона. Последние могут оказать асептическое действие на патогенную микрофлору семян и почвы. В связи с этим возможно использование экстрактивных соединений в качестве средства защиты растений от фитопатогенов.

Совместно с кафедрой растениеводства имени И.А. Стебута Санкт-Петербургского государственного аграрного университета проведены исследования биоудобрения на посевные качества семян (лабораторные испытания) и влияния на урожайность сельскохозяйственных культур (полевые испытания). В результате исследований были получены результаты, позволяющие высоко оценить перспективность проводимых исследований. Биоудобрение из отходов лесозаготовки – древесной зелени позволяет при установленных в лабораторных исследованиях рабочих концентрациях увеличить всхожесть семян овощных культур по сравнению с контролем (вода, удобрение на основе сапропеля «Благо 3») на 18 и 15% соответственно. В полевых условиях урожайность исследованных культур (полевых, овощных, зеленых культур) была увеличена по сравнению с контролем на еще более высокие показатели. На некоторых культурах повышение урожайности достигло 60%.

Применение биоудобрений на цветочных культурах способствовало лучшему укоренению миниатюрных роз, что обусловило в дальнейшем образование дополнительных побегов в кусте и продолжительность цветения. Следует отметить, что на кустах, где применялось биоудобрение, на 5–6 дней раньше появились бутоны. На этих же вариантах насчитывалось в 4–5 раз больше цветков, что способствовало увеличению периода бутонизация – цветение у миниатюрных роз.

Препараты из растений могут оказывать комплексное многонаправленное воздействие в посевах сельскохозяйственных культур. Главной причиной применения биологически активного продукта «биоудобрения», как правило, является получение экологически чистой продукции. Здоровые, хорошо развитые растения – залог высокой урожайности.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ КОРНЕВИЩ *CIMICIFUGA FOETIDA L.*

А.П. Краева, Н.Г. Базарнова, Л.И. Тихомирова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: kraeva2794@gmail.com

Воронец клопогоновый (Cimicifuga foetida L.), более известный как клопогон вонючий – это многолетнее травянистое растение до 1-2 м высоты, корневище толстое недлинное, листья дважды- и триждыперистые. Цветки мелкие зеленовато-белые, многочисленные, с резким неприятным запахом, собранные в простую поникающую кисть длиной до 14 см. Цветет воронец клопогоновый в июле-августе. Клопогон вонючий встречается в Западной Сибири, на Алтае (от западных предгорий от озера Колывань и далее на юго-восток до подножий Теректинского и Катунского белков, особенно по долинам р. Катуни у с. Маймы, Муны, Узнези, Аноса, Текты), реже встречается в Бурятии. Растет по разреженным хвойным и березовым лесам, их окраинам, оврагам, лесным полянам, кустарникам и луговым склонам.

В надземной части растения найдены алкалоиды, флавоноиды, эфирное масло с резким неприятным запахом, витамин С. Корневище содержит в небольших количествах гесперидиновую, салициловую, изоферуловую и метоксикоричную кислоты, дубильные вещества, сахар, следы алкалоидоподобных веществ, смолистые соединения – рацемозин и цимицифугин, жиры, глюкозиды неустановленной структуры, фитостерол и кислый сапонин [2]. Цимицифугин при приеме внутрь вызывает гастроэнтерит, а нанесенный на кожу – образование пузырей. Заготовляют корневища клопогона вонючего осенью, надземную часть – в период цветения растения. Корневище с корнями выкапывают в августе-сентябре, в период увядания растения. Выкопанные корневища с корнями обмывают от земли, стебли выбрасывают, срезая их у самого основания, толстые корневища разрезают вдоль или разрубают на куски. Провяливают на воздухе и сушат в хорошо проветриваемом помещении. Хранят в сухом месте. Срок годности сухого сырья клопогона вонючего – 2 года.

Препараты из клопогона оказывают легкое спазмолитическое действие, содержат растительные гормоны – фитоэстрогены и другие биологически активные вещества, которые используются при лечении тяжело протекающего климакса, гинекологических заболеваний, нарушений менструального цикла, вегетососудистой дистонии. Препараты из клопогона вонючего также обладают мочегонным и противовоспалительным действием, снимают проявления сезонной депрессии, тревожность, раздражительность и повышенную возбудимость нервной системы, уменьшают проявления мигрени, приливы – мгновенное ощущение жара, улучшают качество сна.

В химическом плане *Cimicifuga foetida L.*мало изучена. В связи с этим целью данной работы являлся фитохимический анализ корневищ с корнями *Cimicifuga foetida.*

Растительный материал. Материалом исследования служили корни и корневища растений *Cimicifuga foetida*, заготовленные в Горном Алтае 2011 г. в эксикаторе. Сырье сушили до воздушно-сухого состояния, измельчали и отбирали размер фракций 0,14–0,63 мм.

Для исследования суммы экстрактивных веществ применяли метод исчерпывающей экстракции на аппарате Сокслета. В качестве экстрагентов последовательно использованы гексан, хлороформ, 95%-ный этиловый спирт и дистиллированная вода [5].

Определение содержания биологически активных веществ в растительном сырье.

Количественное определение тритерпеновых гликозидов в образцах проводили спектрофотометрическим методом после реакции полученного извлечения с 0,7%-ным раствором ванилина в 65%-ной серной кислоте. Оптическую плотность полученного раствора измеряли на спектрофотометре UV-Vis Cary 60 при длине волны 560 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали раствор ванилина в серной кислоте [5, 6].

Для количественного определения содержания флавоноидов в экстрактах Cimicifuga foetida использована методика, основанная на их способности образовать окрашенный комплекс с раствором $AlCl_3$. Оптическую плотность полученного раствора измеряли на спектрофотометре UV-Vis Cary 60 при длине волны 430 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали раствор полученного экстракта в 95%-ном этиловом спирте [5, 6].

Содержание кумаринов определяли спектрофотометрическим методом. Оптическую плотность хлороформного извлечения, упаренного и растворенного в 95%-ном этиловом спирте, измеряли на спектрофотометре UV-Vis Cary 60 при длине волны 272 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм, используя в качестве раствора сравнения спирт этиловый 95%-ный [3, 4].

Количественное содержание дубильных веществ определяли перманганатометрическим методом. Содержание алкалоидов определяли спектрофотометрическим методом. Оптическую плотность хлороформного извлечения, упаренного и растворенного в 95%-ном этиловом спирте, измеряли на спектрофотометре UV-Vis Cary 60 при длине волны 390 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм, используя в качестве раствора сравнения раствор 0,25М серной кислоты и 5% раствор сульфаминовой кислоты [5, 6].

Влажность и зольность являются важными числовыми показателями, определяющими доброкачественность растительного сырья (табл. 1).

Для лекарственного сырья существуют допустимые нормы влажности, превышение которых снижает качество при хранении. Для большинства видов лекарственного сырья допустимый предел влажности составляет 12–15%. Полученные нами значения влажности для сырья *Cimicifuga foetida* находятся в допустимых пределах.

Основная задача фитохимии – правильный выбор методов извлечения и подбор высокоэффективных растворителей. Содержание экстрактивных веществ в лекарственном сырье – важный числовой показатель, определяющий его доброкачественность. В зависимости от химического состава лекарственного сырья и используемого растворителя в извлечение переходят те или иные действующие и сопутствующие вещества.

В результате последовательной обработки сырья *Cimicifuga foetida* различными растворителями установлено, что корневища с корнями содержали минимальную фракцию, экстрагируемую хлороформом, а доминирующей являлась фракции, извлекаемые водой и 96% этиловым спиртом. Общее содержание экстрактивных веществ в растительном сырье *Cimicifuga foetida* составляет 50, 69% (табл. 2).

Малополярный растворитель этиловый спирт растворяет как соли, так и основания алкалоидов, гликозиды и их агликоны, флавоны и их агликоны, кумарины, каротиноиды, витамины группы В, Р, РР, эфирные масла, пигменты, хлорофилл, смолы, бальзамы и др. Полярный растворитель вода обладает способностью растворять соли алкалоидов, сердечные гликозиды, антрагликозиды, сапонины, фурокумарины, витамины С, К, Р, РР, органические кислоты, соли, сахара, слизи и др. В связи с этим проведен количественный анализ растительного сырья *Cimicifuga foetida* на содержание следующих групп биологически активных веществ: алкалоидов, флавоноидов, дубильных веществ, гликозидов, кумаринов (рис.).

Количественный анализ показал: алкалоиды, кумарины и дубильные вещества в корневищах *Cimicifuga foetida* находятся примерно в равных количествах, 3-4% на. с.в.

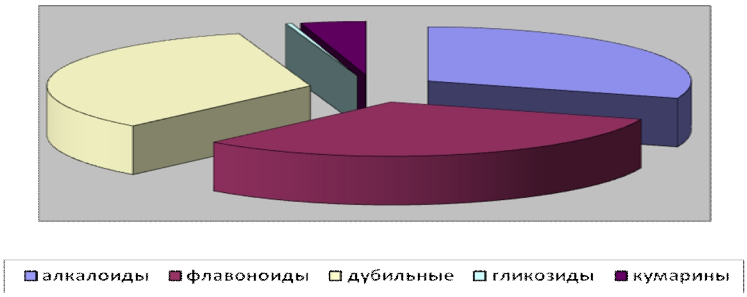
Таблица 1. Анализ образцов исходного сырья *Cimicifuga foetida*

Растительное сырье	Влажность, % на а.с.в.	Зольность, % на а.с.в.	Лигнин, % на а.с.в.	Целлюлоза, % на а.с.в.
Корневища с корнями	4,95±0,5	7,5±0,5	22,2	21,2

Таблица 2. Содержание экстрактивных веществ *Cimicifuga foetida* при последовательной экстракции, % на а.с.в

Растворитель	Гексан	Хлороформ	96%-й раствор этанола	Вода	Общее содержание
Корневища с корнями	0,63	3,99	22,51	23,56	50,69

Растительное сырье *Cimicifuga foetida* содержит: 3,24% алкалоидов, 3,39% флавоноидов, 3,64% дубильных веществ, 0,04% гликозидов, 0,43% кумаринов



Список литературы

1. Полезные и лекарственные травы [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://green-color.ru/1605-sbor-i-zagotovka-klopogona-vonyuchego.html
2. Ибрагимов Ф., Ибрагимова В. Основные лекарственные средства китайской медицины. М., 1960. 411с.
3. Wang H.K., Sakurai N., Shih C.Y., Lee K.H. J. LC/TIS-MS fingerprint profiling of Cimicifuga species and analysis of 23-Epi-26-deoxyactein in Cimicifuga racemosa commercial products // Agric Food Chem. 2005. Vol. 53(5). Pp. 1379–1386.
4. Фризен Н.В. Actaea L. – Воронец // Флора Сибири. Новосибирск, 1993. Т. 6. С. 116–117.
5. Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Технология производства и анализ фитопрепаратов. Алматы, 2011. 360 с.
6. Государственная фармокопея СССР. Общие методы анализа. М., 1987. Вып. 1. 335 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭКСТРАКТЕ И НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ИРИСА МОЛОЧНО-БЕЛОГО

Е.А. Антипова, И.В. Несуненко, Е.А. Лейтес

Алтайский государственный медицинский университет, Барнаул (Россия), e-mail: vtby@mail.ru

Ирис молочно-белый (*Ir. lactea Pall)* в виде травы или экстракта входит в состав некоторых биологически активных добавок, замедляющих процесс старения («Витонг», сироп «Голубой берилл»), чаев, применяемых для повышения иммунитета, применяется в народной медицине. Одним из основных действующих начал экстракта касатика является ксантон алпизарин, иначе мангиферин, который оказывает выраженное нефропротекторное действие при поражении канальцев нефрона и аутоиммунном гломерулонефрите, а также подавляя размножение всех подтипов вируса простого герпеса – Herpes simplex, опоясывающего лишая (Varicella zoster), цитомегаловируса.

Ирис молочно-белый (касатик молочно-белый) распространен на Дальнем Востоке, Восточной Монголии, Северо-Восточном Китае. Произрастает на солонцеватых берегах рек и озер, засоленных сухих лугах, может расти на чрезвычайно уплотненных грунтах. Цветет в конце мая – начале июня.

Цель работы – определение биологически активных веществ в траве и сухом экстракте ириса молочно-белого.

Объектами исследования служили трава касатика молочно-белого, собранная в Забайкалье, и сухой экстракт, полученный методом водно-спиртовой экстракции, с последующим концентрированием и высушиванием экстракта на вакуумно-распылительной сушилке, предоставлен ООО «Хармс» (Псковская область).

В траве и экстракте касатика молочно-белого химическими методами определены основные группы действующих веществ. В траве присутствуют флавоноиды, дубильные вещества, кумарины, лимонная и винная кислоты, аминокислоты, ионы аммония, натрия, магния, бария, железа (III), хрома (VI), фосфаты. В экстракте – флавоноиды, лимонная и винная кислоты, аминокислоты, цинк, кальций, литий, натрий, калий, магний, кальций, фосфаты, сульфаты.

Методом ТСХ в системе БУВ (5 : 1 : 4) определены: ксантон алпизарин и флавоноиды – рутин и кверцетин.

Методом ВЭЖХ установлено наличие: алпизарина и родственных ксантонов; гидролизуемых флавоноидов, агликонами которых являются кверцетин и лютеолин (О-гликозиды); флавоноидов группы апигенина (С-гликозиды).

Проведено количественное определение ксантонов методом ВЭЖХ. Установлено, что в сравнении с нормативной документацией содержание суммы ксантонов в касатика молочно-белого траве составляет 1,14%, в экстракте – 1,75%.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ ТЕБУКОНАЗОЛА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ НА ЗЕРНОВЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУРАХ

Е.С. Метелева[1], Н.Г. Власенко[2], О.И. Теплякова[2], А.В. Душкин[1], С.С. Халиков[3], Н.Э. Поляков[4]

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

[2]Сибирский научно-исследовательский институт земледелия и химизации сельского хозяйства, Новосибирская обл., р.п. Краснообск (Россия)

[3]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва (Россия)

[4]Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск (Россия)

Протравители семян являются одними из перспективных препаратов для эффективного сельскохозяйственного производства. Наибольшее число известных протравителей базируется на основе известного фунгицида – тебуконазола (ТБК). Известно, что ТБК, обладая высокой фунгицидной активностью, может проявлять ретардантное (токсическое) действие на культурное растение. С целью ограничения негативного воздействия пестицидов на культурное растение необходим комплекс исследований по разработке препаратов, обладающих высокой биологической эффективностью в ограничении развития почвенных и семенных инфекций на зерне и проростках и в то же время не оказывающих токсическое действие на растения. Перспективным является разработка комплексных протравителей с включением в их состав биологически активных полимеров. Нами был использован механохимический метод получения супрамолекулярных комплексов тебуконазола с природным полимером – арабиногалактаном (АГ), выделяемым из древесины лиственниц Сибирской и Гмелина.

При использованиии арабиногалактана в качестве «вспомогательного» вещества методом импульсной ЯМР-спектроскопии показано образование межмолекулярных комплексов типа гость-хозяин. Оптимальное время механохимической обработки выбиралось по критериям максимальной водорастворимости при условии сохранения содержания ТБК не менее 98% от начального. На основе проведенных исследований был выбран комплекс ТБК/АГ, массовые соотношения 1/10, время мехобработки 6 часов, увеличение растворимости ТБК – 3.

Также определялась степень абсорбции ТБК во внутренний объем обработанного зерна и скорость трансмембранного переноса на модельных мембранах. Показано, что скорость диффузии/переноса молекул ТБК существенно увеличивантся из его композиций с АГ.

С целью получения удобной препаративной формы в композицию был включен растительный экологически безопасный ПАВ – порошок плодов *Sapindus trifoliates*. Испытания препарата в лабораторных условиях показал синергизм биологических свойств, проявляющихся в ускорении роста культурного растения, сохранении от болезней корневой системы и увеличении урожайности яровой пшеницы при снижении нормы расхода действующих веществ препаратов. Показано, что межмолекулярные комплексы тебуконазола на основе арабиногалактана обладали высокой биологической активностью при сниженном расходе препарата.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

А.В. Душкин[1] , Т.Г. Толстикова[2], С.С. Халиков[3], Н.Э. Поляков[4], Е.С. Метелева[1], Ю.С. Чистяченко[1], Л.П. Сунцова[1], В.И. Евсеенко[1], Е.С. Петрова[1]

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

[2]Новосибирский институт органической химии им Н.И. Ворожцова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

[3]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 (Россия)

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

В работах [1–5] институтов РАН исследованы фармакологические и физико-химические свойства механохимически синтезированных супрамолекулярных систем/комплексов типа «гость-хозяин», где «гость» – молекулы лекарственных веществ, а «хозяин» – это частица-носитель – макромолекула полисахарида, мицелла гликозида, частицы диоксида кремния и пр. Усиленный фармакологический эффект таких структур, вероятно, достигается за счет повышения абсорбции молекул лекарств при их пероральном приеме. Наиболее эффективными «хозяевами» из исследованных носителей являются растительные вещества – глицирризиновая кислота и ее натриевые соли, экстракт корней солодки и полисахарид арабиногалактан.

Для получения таких супрамолекулярных систем разработана оригинальная твердофазная механохимическая технология получения твердых дисперсий компонентов. При этом супрамолекулярные комплексы образуются в процессе твердофазного синтеза либо при растворении полученных дисперсий в водных средах. В результате исследований нескольких десятков широко использующихся лекарственных веществ различных фармакологических классов показано, что включение лекарственных молекул в указанные супрамолекулярные системы позволяет значительно повысить эффективность и безопасность их действия: существенно (в 2-150 раз) снизить терапевтически активную дозу лекарства, уменьшить (вплоть до полного исчезновения в некоторых случаях) вредные побочные эффекты.

Список литературы

1. Dushkin A.V. and others. The Complex World of Polysaccharides, ed.by Dr. D.N.Karunaratn, Publisher: InTech., 2012. Pp. 573–602.
2. Душкин А.В., Чистяченко Ю.С., Толстикова Т.Г., Хвостов М.В., Поляков Н.Э., Ляхов Н.З., Толстиков Г.А. Фармакологические и физико-химические свойства механохимически синтезированных супрамолекулярных комплексов ацетилсалициловой кислоты и полисахарида арабиногалактана из лиственниц *Larix Sibirica* и *Larix Gmelinii* // ДАН. 2013. Т. 451(1). С. 107–109.
3. Chistyachenko Y.S., Dushkin A.V., Polyakov N.E. and others. Polysaccharide arabinogalactan from larch Larix sibirica as carrier for molecules of salicylic and acetylsalicylic acid: preparation, physicochemical and pharmacological study // Drug Delivery. 2015. Vol. 22 (3). Pp. 400–407.
4. Chistyachenko Yu.S. and others. // Doklady Akademii Nauk. 2014. Vol. 456 (6). Pp. 617–619.
5. Chistyachenko Y.S., Meteleva E.S., Pakharukova M.Y. and others. Physicochemical and pharmacological study of the newly synthesized complex of albendazole and polysaccharide arabinogalactan from larch wood // Current Drug Delivery. 2015. Vol. 12, N5. Pp. 477–490.

СРАВНЕНИЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД ЛИСТВЕННИЦЫ В КАЧЕСТВЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ ДЛЯ МОЛЕКУЛ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Б.Д. Цыренова[1], Ю.С. Чистяченко[1], А.В. Душкин[1], Н.Э. Поляков[2], М.В. Хвостов[3], Т.Г. Толстикова[3]

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: j.chistyachenko@gmail.com

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

[3]Институт органической химии им. Ворожцова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

Наряду с разработкой новых молекул лекарственных веществ актуальной задачей является повышение растворимости и биодоступности уже существующих лекарственных веществ (ЛВ). Существуют различные подходы для модификации ЛВ, среди них – получение твердых дисперсий с различными вспомогательными веществами. В качестве вспомогательных веществ находят применение водорастворимые синтетические и природные полимеры и олигомеры. В растворе таких твердых дисперсий могут образовываться межмолекулярные комплексы ЛВ с полимерами/олигомерами, в которых связывание молекул происходит с помощью нековалентных взаимодействий.

Для получения твердых дисперсий нами был применен твердофазный механохимический подход. Нами был исследован полисахарид арабиногалактан (АГ) двух типов: выделенный из смеси древесины лиственниц Сибирской (*Larix Sibirica*) и Гмелина (*Larix Gmelinii*), а также выделенный из древесины лиственницы Западной (*Larix Occidentalis*). АГ имеет разветвленное строение, и небольшие молекулы лекарственных веществ могут связываться в пространствах между его боковыми цепями. Строение молекул АГ, выделяемого из разных видов лиственницы, различно, поэтому представляет интерес сравнение их способности к комплексообразованию. Были получены твердые дисперсии ибупрофена с АГ двух типов, описанным выше. Межмолекулярные взаимодействия в растворе были исследованы методом динамической спектроскопии ЯМР. Было показано образование межмолекулярных комплексов в растворе в обоих случаях, причем комплекс с АГ из Сибирской лиственницы обладал большей прочностью. Также с помощью метода ЯМР «широких линий» показано, что АГ из лиственницы Сибирской обладает большей сегментальной подвижностью боковых цепей, что, вероятно, способствует образованию более прочных комплексов. Фармакологические испытания показали повышение биодоступности ибупрофена только в случае комплекса с АГ из лиственницы Сибирской, что также согласуется с полученными данными о прочности комплексов.

ГИПОЛИПИДЕМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ФИТОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГИНОСТЕММЫ ПЯТИЛИСТНОЙ И ПОЛИСАХАРИДА АРАБИНОГАЛАКТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИИ

Е.С. Петрова[1], М.В. Храпова[2], Л.П. Сунцова[1], А.В. Душкин[1], Е.И. Верещагин[3], М.И. Душкин[4]

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: ekamo9@yandex.ru

[2]Научно-исследовательский институт физиологии и фундаментальной медицины, ул. Тимакова, 4, Новосибирск, 630117 (Россия)

[3]Новосибирский государственный медицинский университет Минздрава России, пр. Красный, 52, Новосибирск, 630091 (Россия)

[4]Научно-исследовательский институт терапии СО РАМН, ул. Бориса Богаткова, 175/1, Новосибирск, 630089 (Россия)

Считается [1], что основными действующими веществами гиностеммы пятилистной (ГП) являются гипенозиды – соединения, относящиеся к классу сапонинов. Их гиполипидемическое действие реализуется путем ингибирования активности NF-kB-фактора, через PPAR-alpha зависимый путь, регулирующий метаболизм липидов [2], а также активацией ядерных гормональных рецепторов LXR, которые играют важную роль в обмене липидов [3]. Водорастворимость суммы этих гипенозидов неизвестна, но можно предполагать, что эти вещества относятся к малорастворимым, так как в промышленности их экстракцию проводят этиловым спиртом [4].

Таким образом, недостаточная степень экстракции может ограничить активность препаратов, полученных из сухого сырья ГП.

Использованный нами подход, заключающийся в механохимическом получении композиций на основе ГП, позволяет исключить стадию экстракции биологически активных веществ и более полно использовать фитотерапевтический потенциал растения, при этом добавление арабиногалактана (АГ) в обрабатываемую смесь способствует образованию водорастворимых межмолекулярных комплексов с повышенной биоусваиваемостью. В основе механохимической обработки смеси твердых компонентов лежат интенсивные механические воздействия (давление и сдвиговые деформации) в шаровой мельнице, осуществляющей ударно-истирающие воздействия.

В сравнительном изучении экстрактивности полученных фитокомпозиций ГП/АГ показано, что во всех активированных образцах экстрактивность сапонинов из ГП повышается в 3,4–4,7 раза. При исследовании фармакологического действия препаратов на модели гиперлипидемии у мышей при однократном внутрибрюшинном введении полоксамера-407 было получено, что композиция в ГП/АГ соотношении 1 : 2 (по массе) вызывала снижение уровня холестерина и триглицеридов на 56 и 63% соответственно. Также на модели высокожировой диеты у крыс был подтвержден гиполипидемический эффект исследуемой фитокомпозиции. Количество холестерина и триглицеридов уменьшилось на 29 и 46% соответственно по сравнению с контрольными животными, получавшими жировую диету.

Таким образом, фитокомпозиция ГП/АГ в соотношении 1 : 2 (по массе), полученная механохимической активацией, хорошо растворяется в воде и проявляет ярко выраженный гиполипидемический эффект как на модели гиперлипидемии, так и на фоне высокожировой диеты.

Список литературы

1. Megalli S., Aktan F., Davies N. M., Roufogalis B. D. Phytopreventative anti-hyperlipidemic effects of gynostemma pentaphyllum in rats // Journal of pharmacy & pharmaceutical sciences. 2005. Vol. 8, N3. Pp. 507–515.
2. Huang T.H.-W., Li Y., Razmovski-Naumovski V., Tran H., Li G. Q. Duke C.C., Roufogalis B.D. Gypenoside XLIX isolated from Gynostemma pentaphyllum inhibits nuclear factor-kappaB activation via a PPAR-alpha-dependent pathway // Journal of Biomedical Science. 2006. Vol. 13. Pp. 535–548.
3. Huang T.H.-W., Razmovski-Naumovski V., Salam N. K., Duke R. K., Tran V.H., Duke C.C., Roufogalis B.D. A novel LXR-alpha activator identified from the natural product Gynostemma pentaphyllum // Biochemical Pharmacology. 2005. Vol. 70. Pp. 1298–1308.
4. Lin Y.H., Li C.M., Li X.D., Xiang Y., Zhang Y.Q., Zhang X.C., Liu X. Study on extraction and purification technology of Hubei ophiopogon saponins // Zhong Yao Cai. 2013. Vol. 36, N5. Pp. 803–806.

ФИТОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ POTENTILLA ALBA L.

А.В. Сысоева, Н.Г. Базарнова, Л.И. Тихомирова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: sasha.s1994@mail.ru

Среди представителей рода *Potentilla* L. одним из наиболее перспективных видов в фармакологическом плане является *Potentilla alba* L. (лапчатка белая). Подземная часть Potentilla alba L. (корневища с корнями) содержит углеводы (главным образом крахмал), иридоиды, сапонины, фенолкарбоновые кислоты, флавоноиды (кверцетин), дубильные вещества (галлотанин) до 17% (максимум в фазу цветения). Надземная часть содержит иридоиды, сапонины, фенолкарбоновые кислоты, флавоноиды (рутин), дубильные вещества до 6%. В листьях обнаружены фенолкарбоновые кислоты и их производные (кумаровая и эллаговая кислоты), флавоноиды (кверцетин, кемпферол, цианидин) [1].

Изучение фармакологической активности показало, что экстрактивные вещества *P. alba* являются практически нетоксичными. При оральном введении извлечения из надземной части растения происходит стимулирование центральной нервной системы, а извлечения из подземной – усиливают диурез. Известно также, что *P. alba* проявляет антибактериальную активность, способствует рассасыванию мягких опухолей, узловых образований, улучшает структуру волос и ногтей. Водный экстракт из *P. alba* используют при диарее, желудочно-кишечных коликах, как вяжущее и гемостатическое средство [2]. Особое значение приобретает использование *P. alba* в зонах с особым социально-экономическим статусом («чернобыльская» и т.п.) с целью выведения из организма радионуклидов, а также в районах с йодной недостаточностью [2, 3].

Являясь ценным лекарственным видом, *P. alba* относится к редким и исчезающим растениям и внесена в Красную книгу ряда регионов России, в том числе Смоленской, Ульяновской, Московской областей и республики Мордовия [4–6].

Нами разработана биотехнология получения лекарственного сырья *P. alba* [7, 8]. Целью работы является изучение фитохимического состава сырья *P. alba*, полученного на основе данной биотехнологии.

Исследованы образцы нетрадиционного сырья, выращенного в лаборатории биотехнологии растений Южно-Сибирского ботанического сада Алтайского государственного университета. В качестве традиционного сырья использовали растительный материал, предоставленный ЗАО «Эвалар».

Количественное содержание кумаринов, гликозидов и флавоноидов определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 272, 360 и 430 нм соответственно. Количественное определение дубильных веществ проводили путем окисления перманганатом калия в присутствии индигокармина по методу Левенталя-Нейбауера в модификации Курсанова [9–13].

Исследование элементного состава проводили на атомно-эмиссионном ИСП-спектрометре Optima 7300 DV фирмы Perkin Elmer (США).

Анализ полученных данных показал содержание экстрактивных веществ в биотехнологическом и традиционном сырье, где отличия незначительны. Корневища растений *P. alba*, выращенные на полях ЗАО «Эвалар» в течение 3 лет, содержали экстрактивных веществ, растворимых в воде, в 1,4 раза больше, чем корни биотехнологических растений, выращенные за 3 месяца. Содержание экстрактивных веществ в листьях отличалось в пределах ошибки опыта (табл. 1).

Нами изучено количественное содержание некоторых групп биологически активных веществ в надземной части *P. alba.*

По данным А.В. Башилова, флавоноиды, содержащиеся в растениях *P. alba*, благотворно влияют на стенки кровеносных сосудов, повышая их эластичность и проницаемость, усиливают гемопоэз, благотворно влияют на работу миокарда, снижают тахикардию, нормализуют артериальное давление, понижают уровень холестерина, помогают восстановлению организма после перенесенного инсульта и инфаркта. Результаты количественного анализа общей суммы флавоноидов в надземной части *P. alba* в пересчете на гликозид кверцетина – рутин показали, что содержание флавоноидов составило 3,2% в пересчете на сухое растительное сырье. Содержание дубильных веществ – до 6% [2].

В наших исследованиях в листьях биотехнологически размноженных и выращенных растений *P. alba* содержание флавоноидов составляло 7,39% на абсолютно сухой вес, что в 3,3 раза больше, чем в данных литературы. Содержание дубильных веществ у растений-регенерантов отмечали 6,37%, а при доращивании в условиях гидропоники этот показатель снижался в 2 раза – до 3,15%. Содержание кумаринов и тритерпеновых гликозидов в надземной части биотехнологических растений нами определено 1,86 и 0,14% соответственно.

Согласно результатам атомно-эмиссионного спектрального анализа, лапчатка белая содержит алюминий, цинк и марганец в количествах, превышающих критерий степени концентрирования минеральных элементов для нетрадиционных растений в 1,7; 2,5 и 3,0 раза соответственно. В мажорных концентрациях содержатся кальций, кремний, бор, железо, никель [14].

Оценивая растения-регенеранты *P. alba* как источник получения лекарственного растительного сырья, отмечали особенность накопления микроэлементов. Так, в корнях растений-регенерантов содержание марганца в три раза больше, чем у интактных растений, а Fe – в 1,8 раза. Растения, концентрирующие марганец, применяют для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний, для поддержания нормальных функций половых желез и опорно-двигательного аппарата, нервной системы (табл. 2).

Таблица 1. Содержание экстрактивных веществ в сырье, % на а.с.в (±0,5%)

Растворитель	Биотехнологическое сырье		Традиционное сырье	
	корневища с корнями	листья	корневища с корнями	листья
Вода	4,48	5,80	6,40	5,88
96% этанол	3,48	3,72	3,68	3,08

Таблица 2. Содержание микроэлементов в подземной части *P.alba* и нормирование содержания, мг/кг сухого вещества

Показатель	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Sb	Be	Cr	Ni	As
Традиционное сырье	503,70± 14,03	40,22± 12,06	28,92± 5,78	8,49± 1,69	0,34± 0,8	0,09± 0,04	<0,100	<0,05	<0,100	1,14± 0,40	0,25± 0,12
Биотехнологическое сырье	939.00± 26,92	121,80± 36,54	243,20± 48,64	22,68± 4,57	0,56± 0,14	0,02± 0,01	0,14± 0,07	<0,05	<0,100	0,83± 0,29	0,22± 0,11
Нормирование содержания [16–20]											
Низкое	<50	<20	<20	<5	–	–	–	–	–	–	–
Нормальное	50-250	25-250	25-250	6-15	2-14	0-0,5	–	–	0-0,5	0-8	–
Токсическое	–	>500	>400	>20	–	>100	–	–	–	>80	–
Среднее	200	205	30	8,0	1,25	0,035	0,06	0,01	1,8	2,0	0,5
ПДК для БАД	–	–	–	–	6,0	1,0	–	–	–	–	–
ПДК для чая	–	–	–	100	10,0	1,0	–	–	1,0	–	3,0

Химические элементы растений в высоких концентрациях могут проявлять токсическое действие. Содержание микроэлементов в корнях и корневищах растений-регенерантов и интактных растений *P. alba* сравнивали с допустимыми нормами в растениях. Изученные нами микроэлементы-биофилы Mn, Zn находились на уровне средних значений для растительности континентов, для Fe – значительно выше. Содержание тяжелых и токсичных металлов Pb, Cd, Cr, Be, Ni, Pb и As не превышало нормального уровня в растениях, а для Sb в биотехнологическом сырье необходимо провести дополнительные исследования. Так, по данным О.А. Ельчининова [15], содержание сурьмы в лекарственных растениях экологически чистого региона Северного Алтая находилось от 0,038 до 6,6 мг/кг сухого вещества. В исследованных образцах *P. alba* концентрация Cu, Pb, Cd, Cr и As не превышала допустимый уровень для БАДов и чая на растительной основе [16, 17]. Допустимые уровни токсичных элементов непосредственно для лекарственных растений в литературе нами не найдены.

Таким образом, нами проведен фитохимический анализ нетрадиционного возобновляемого сырья *P. alba*, выращенного на основе разработанной биотехнологии. Полученные данные свидетельствуют о том, что по содержанию экстрактивных веществ и основных групп биологически активных веществ, а также по элементному составу биотехнологическое сырье не уступает традиционному. По некоторым же показателям – превосходит.

Список литературы

1. Башилов А.В. К вопросу о фармаколого-биохимическом обосновании практического использования Potentilla alba // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия биологических наук. 2012. №1. С. 119–123.
2. Башилов А.В. Potentilla alba L. – эффективное средство при тиреотоксикозе // Вестник ВГМУ. 2009. Т. 8, №3. С. 1–9.
3. Zakharia A.V. New radioprotective drug from plant sources // 6-th Congress SFULT, Odessa, 1996. Pp. 166–167.
4. Батырева В.А. Вид, занесенный в Красную книгу Смоленской области: Лапчатка Белая (Potentilla alba L.) // Красная книга. Часть VI. Грибы (Mycota), Лишайники (Lichenes), Растения (Planta). [Электронный ресурс]. URL: http: //www.redbook67.ru/gribi/lapchatka_belaya_potentilla_alba_L/.
5. Новиков В.С., Тихомиров В.Н. Лапчатка Белая (Potentilla alba L.) // Красная книга Московской области. [Электронный ресурс]. URL: http: //kkmo1.verhovye.ru/rb/plants/potentilla_alba.html
6. Редкие растения и грибы: материалы для ведения Красной книги Республики Мордовия за 2007 год / под общ. ред. Т.Б. Силаевой. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. 92 с.
7. Патент №2525676 (РФ). Способ получения лапчатки белой (Potentilla alba L.) / Л.И. Тихомирова / 2014.
8. Патент №2570623 (РФ). Способ получения лекарственного растительного сырья лапчатки белой (Potentilla alba L) в условиях гидропоники / Л.И. Тихомирова, Н.Г. Базарнова / 2015.
9. Шемерянкина М.И. // Хим.-фарм. журнал. 1986. №1. С. 62–64
10. Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Технология производства и анализ фитопрепаратов. Алматы, 2011. 360 с.
11. Музычкина Р.А. Реакции и реактивы для химического анализа некоторых групп БАВ в лекарственном растительном сырье: учеб. пособие. Алматы, 2002.
12. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. Химический анализ лекарственных растений. М., 1983.
13. Кемертелидзе Э.П., Явич П.А., Сарабунович А.Г. Количественное определение танина // Фармация. 1984. №4. С. 34–37.
14. Семенова Е.Ф., Преснякова Е.В. Химический состав лапчатки белой и применение ее с лечебной целью // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские чтения. 2001. №5.
15. Ельчининова О.А., Рождественская Т.А., Черных Е.Ю. Микроэлементы-биофилы и тяжелые металлы в лекарственных растениях Северного Алтая // Биоразнообразие, проблемы экологии Горного Алтая и сопредельных регионов: настоящее, прошлое, будущее: материалы Междунар. конф. 2008. С. 51–55.
16. СанПин 2.3.2.560-96. Гигиенические требования к безопасности и пищевой ценности продуктов. М., 1996.
17. СанПин 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования к безопасности и пищевой ценности продуктов. М., 2001.
18. Добровольский В.В. Биосферные циклы тяжелых металлов и регуляторная роль почвы // Почвоведение. 1997. №4. С. 431–441.
19. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск, 1991. 151 с.
20. Сосорова С.Б., Меркушева М.Г., Убугунов Л.Л. Содержание микроэлементов в лекарственных растениях разных экосистем озера Коктокельского (Западное Забайкалье) // Химия растительного сырья. 2016. №2. С. 53–59.

СТАНДАРТИЗАЦИЯ НАСТОЕК ИЗ ВИТАМИННЫХ СБОРОВ ПО ОСНОВНЫМ ГРУППАМ ДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В.Ю. Жилкина, А.И. Марахова

Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 (Россия), e-mail: vera20891@mail.ru

Витаминные сборы №1 и №2 являются источниками таких биологически активных веществ (БАВ), как витамины К, B_1, B_2, Р, каротиноиды, органические кислоты, аскорбиновая кислота и дубильные вещества. Органические кислоты участвуют в обменных процессах организма, в цикле Кребса, способствуют повышению тонуса.

Ценность дубильных веществ заключается в способности образовывать связи с белками, в результате чего они и обладают вяжущим, противовоспалительным, кровоостанавливающим и бактерицидным действиями [1, 2, 5].

Настойки – это лекарственная форма, представляющая собой спиртовые извлечения из лекарственного растительного сырья (ЛРС). Их преимущество перед настоями и отварами заключается в возможности длительного хранения и применения в малых дозах. Экстракция этих БАВ не только водой [2, 3], но и спиртом, предоставляет возможность стандартизации настоек из витаминных сборов №1 и №2 по их содержанию [4, 5].

Цель данной работы заключалась в получении настоек из витаминных сборов и обосновании возможности применения фармакопейной методики и потенциометрии для их стандартизации по содержанию органических кислот и дубильных веществ.

Материалы и методы. Объектами исследования служили настойки, полученные из витаминных сборов №1 и №2 [2, 3]. Настойки готовили методом перколяции в соответствии с методикой, представленной в общей фармакопейной статье «Настойки» ГФ XIII [1]. В качестве экстрагента применяли этанол с концентрацией 70, 50 и 40%. Настойки готовили в соотношении сырье:экстрагент – 1:5, продолжительность экстракции составила от 24 до 48 ч.

Определение органолептических характеристик проводили в соответствии с требованиями ОФС ГФ XIII: цвет – от светло-желтого до темно-коричневого, вкус – горько-кислый, все настойки прозрачны [1]. Определение плотности проводили в соответствии с методикой, указанной в ОФС 42-0037-07 ГФ XII изд. «Плотность» (табл. 1).

Плотность настойки рассчитывали по формуле

$$\rho_{20} = \frac{(m_2 - m) \cdot 0{,}99703}{m_1 - m} + 0{,}0012,$$

где m – масса пустого пикнометра; m_1 – масса пикнометра с водой; m_1 – масса пикнометра с извлечением; 0,99703 – значение плотности воды при 20 °С; 0,0012 – плотность воздуха при 20 °С.

Количественное содержание суммы свободных органических кислот и суммы дубильных веществ в полученных настойках определяли методом индикаторного титрования и потенциометрически [2, 4, 5]. Результаты количественного определения представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 1. Плотность настоек, полученных из витаминных сборов №1 и №2

ЛРС	Концентрация этанола, %	Плотность настойки, г/мл
Витаминный сбор №1	70	0,8986
	50	0,9398
	40	0,9648
Витаминный сбор №2	70	0,8999
	50	0,9380
	40	0,9539

Таблица 2. Содержание суммы органических кислот в настойках, установленное методами с различной индикацией конечной точки титрования n = 5; p = 0,95

ЛРС	Концентрация этанола, %	Содержание суммы органических кислот в настойках, в пересчете на яблочную кислоту, мг/мл	
		Методика ГФ	Потенциометрия
Витаминный сбор №1	70	9,17±0,05	5,15±0,03
	50	11,23±0,03	7,50±0,04
	40	11,33±0,03	11,23±0,03
Витаминный сбор №2	70	6,95±0,05	3,11±0,03
	50	7,04±0,05	3,50±0,04
	40	7,49±0,03	4,17±0,04

Таблица 3. Содержание суммы дубильных веществ в настойках из витаминных сборов №1 и №2 n = 5; p = 0,95

ЛРС	Концентрация этанола, %	Содержание суммы дубильных веществ в настойках, в пересчете на танин, мг/мл
Витаминный сбор №1	70	1,89±0,09
	50	2,81±0,03
	40	4,15±0,05
Витаминный сбор №2	70	3,78±0,03
	50	3,16±0,04
	40	3,56±0,07

В ходе исследования было установлено, что оптимальная концентрация этанола для экстракции суммы органических кислот и дубильных веществ из сборов витаминных №1 и №2 составляет 40%. При данной концентрации в настойки выходит наибольшее количество БАВ. Была показана возможность применения фармакопейной методики и потенциометрического титрования для стандартизации настоек, полученных из витаминных сборов по содержанию органических кислот и дубильных веществ.

Список литературы

1. Государственная Фармакопея Российской Федерации. М., 2015. 3768 с.
2. Жилкина В.Ю., Марахова А.И. Количественное определение дубильных веществ в витаминных сборах // Научно-технический прогресс: актуальные и перспективные направления будущего. М., 2016. С. 93–94.
3. Марахова А.И., Жилкина В.Ю., Сергунова Е.В., Сорокина А.А. Изучение качественного и количественного содержания органических кислот в витаминных сборах различными физико-химическими методами // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. №11. С. 2779–2782.
4. Марахова А.И., Сорокина А.А., Кузнецов А.В., Станишевский Я.М. Потенциометрия в анализе лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе. М., 2015. 132 с.
5. Самылина И.А., Сергунова Е.В., Сорокина А.А. Исследования по стандартизации растительных сборов с плодами шиповника // Фармация. 2004. №1. С. 16–17.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ЛАПЧАТОК

Е.Е. Савельева[1], А.А. Ефремов[2], Е.А. Краснов[3], В.И. Курбатский[4], А.Н. Некратова[4]

[1]Красноярский государственный медицинский университет имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого, ул. Партизана Железняка, 1, Красноярск, 660022 (Россия)

[2]Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

[3]Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, Томск, 634050 (Россия), e-mail: krasnov.37@mail.ru

[4]Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия)

Одной из задач фармации является поиск новых лекарственных средств, в том числе и растительного происхождения. О перспективности исследования того или иного растительного сырья можно судить по его антиоксидантной активности, так как она косвенно указывает на содержание в растительном сырье антиоксидантов различной природы (флавоноидов, дубильных веществ, каротиноидов, токоферола, аскорбиновой кислоты и т.д.).

Для определения антиоксидантных свойств существует большое количество различных методов: фотометрические, хемилюминесцентные, флуориметрические, электрохимические, а также методы, использующие биологические маркеры, которые различаются по типу источника окисления, окисляемого соединения и способа измерения окисленного соединения [1]. Один из широко используемых методов для определения антиоксидантной активности основан на способности антиоксидантов ингибировать супероксидрадикалы в реакции аутоокисления адреналина в щелочной среде [2]. Данный метод характеризуется экспрессностью и простотой в исполнении.

Род *Potentilla* L. является одним из самых многочисленных в семействе *Rosaceae*. На территории Сибири и Дальнего Востока произрастает 125 видов лапчатки [3]. Ученые во всем мире проявляют интерес к роду лапчатка. Так, к настоящему времени установлено, что экстракты надземной части лапчатки гусиной (*Potentilla anserina*) активны в отношении вируса герпеса *in vitro*, а также проявляют антимикробную активность в отношении *Helicobacter pylori* (минимальная подавляющая концентрация 0,2-0,5 мг/мл) [4]. Комиссиия Е рекомендует применять траву л. гусиной при диарее, воспалении горла и глотки, а также трава л. гусиной может применяться при предменструальном синдроме [5].

В народной медицине л. гусиная известна с глубокой древности как вяжущее, кровоостанавливающее, противовоспалительное и успокаивающее средство. Настой и отвар травы и корней пьют при воспалительных заболеваниях желудочно-кишечного тракта, сопровождающихся поносом, почечнокаменной болезни, песке в мочевом пузыре, спазмах в желудке, судорогах, внутренних кровотечениях, болезненных менструациях. Настой травы рекомендуют также при туберкулезе, цинге, грыже, опущении матки. Наружно отвар травы используют как антимикробное средство – для обмываний ран, полосканий при воспалительных процессах в горле и полости рта, смазывания кровоточащих десен, при зубной боли. В немецкой народной медицине л. гусиная высоко ценится как противосудорожное средство. В болгарской народной медицине применяется в виде компрессов при мокнущих экземах, ушибах, трещинах кожи, геморрое. Тибетская медицина считает л. гусиную сильным антисептическим средством [6, 7].

Лапчатка вильчатая (*Potentilla bifurca*) в народной медицине применяется при гинекологических заболеваниях, как тонизирующий и общеукрепляющий чай, при туберкулезе легких, дизентерии, наружно – при фурункулах, длительно незаживающих ранах. В Тибетской медицине – при желудочно-кишечных заболеваниях, туберкулезе легких, местно – как ранозаживляющее. Лапчатка седоватая (*Potentilla canescens*) в народной медицине используется при меноррагии, диарее, гематурии, местно – при ларингите. Растение считается ядовитым [6, 7]. Таким образом, актуальным является исследование антиоксидантной активности некоторых видов рода *Potentilla* L по способности ингибировать аутоокисление адреналина *in vitro*.

В качестве объектов исследования использовали надземную часть восьми видов лапчаток Potentilla anserina L. (лапчатка гусиная), *P. canescens* Besser. (л. седоватая), *P. bifurca* L. (л. вильчатая), *P. tergemina* Sojak (л. трехпарная), *P. goldbachii* Rupr. (л. Гольдбаха), *P. sericeae* Dulac. (л. шелковистая), *P. tanacetifolia* Wild. ex Schlecht (л. пижмолистная), *P. chrysantha* Trev. (л. золотистая). Сырье собирали в Ширинском районе Республики Хакасия в фазу цветения и высушивали воздушным способом и измельчали до размера частиц 1,0-2,0 мм.

Водный экстракт из сырья получали путем кипячения около 1,00 г сырья со 100 мл воды в течение 20 мин. Определение антиоксидантной активности водных экстрактов проводили по следующей методике [2]: к 4 мл 0,2 М натрий-карбонатного буфера, pH = 10,65, добавляли 0,2 мл 0,1% раствора адреналина гидрохлорида, перемешивали, нагревали на водяной бане при температуре 30 °С в течение 30 мин и измеряли оптическую плотность при длине волны 329 нм в кювете толщиной 10 мм на спектрофотометре LEKI SS2109UV (MEDIORA OY, Финляндия) (A_1). Далее к 4 мл буфера (pH = 10,65) добавляли 0,06 мл исследуемого водного извлечения и 0,2 мл 0,1% адреналина гидрохлорида, перемешивали, нагревали на водяной бане при температуре 30 °С в течение 30 мин и измеряли оптическую плотность, как описано выше (A_2). В качестве раствора сравнения использовали буферированный раствор водного извлечения без адреналина.

Антиоксидантную активность (АА) выражали в процентах ингибирования аутоокисления адреналина и вычисляли по формуле

$$AA = \frac{(A_1 - A_2) \times 100\%}{A_1}.$$

Величина АА более 10% свидетельствует о наличии антиоксидантной активности.

Результаты определения АА представлены в таблице.

Результаты исследования АА различных видов лапчаток

№ п/п	Исследуемые виды растений	АА, %
1	Л. седоватая	24,2
2	Л. вильчатая	14,8
3	Л. шелковистая	27,4
4	Л. Гольдбаха	5,0
5	Л. трехпарная	20,9
6	Л. гусиная	27,8
7	Л. золотистая	11,1
8	Л. пижмолистная	21,3

Как следует из таблицы, наиболее высокую АА проявляет водный экстракт из л. гусиной и л. шелковистой, а водный экстракт из л. Гольдбаха не обладает антиоксидантными свойствами.

Список литературы

1. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. Методы исследования антиоксидантов // Химия растительного сырья. 2004. №3. С. 63–75.
2. 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.
3. Курбатский В.И. Определитель видов рода Potentilla L. (лапчатка) Азиатской России. Томск, 2016. 52 с.
4. Tomczyk M., Leszczynska K., Jakoniuk P. Antimicrobial activity of Potentilla species // Fitoterapia. 2008. Pp. 592−594.
5. PDR for Herbal Medicines / Montvale: Medical Economics Company, 2000. 858 p.
6. Крылов Г.В. Травы жизни и их искатели. Томск, 1992. 403 с.
7. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Hydrangeaceae-Haloragaceae. Л., 1987. 326 с.

СКРИНИНГОВАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ФЕНОЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ТРАВЫ *KNAUTIA ARVENSIS L.* МЕТОДАМИ ТСХ И УФ-СПЕКТРОМЕТРИИ

Я.Ф. Копытько

Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений, ул. Грина, 7/1, Москва, 117216 (Россия), e-mail: yanina@kopytko.ru

Короставник полевой (*Knautia arvensis* L.) сем. Ворсянковые (*Dipsacaceae*) является распространенным растением отечественной флоры.

Трава короставника в виде настоев, отваров и спиртовой настойки применяется в традиционной медицине как кровоочистительное и для лечения кожных заболеваний [1], а также как противопаразитарное средство в ветеринарии [2]. Выявлена антипротеолитическая, противовоспалительная, отхаркивающая, антимикробная, диуретическая, анальгезирующая и антиоксидантная активность экстрактов травы *Knautia arvensis* [3, 4].

Химический состав короставника изучен недостаточно. Установлено, что в траве *Knautia arvensis* содержатся фенолкарбоновые кислоты (в их числе криптохлорогеновая, хлорогеновая, 2-О-транс-кофеилгидролимонная, 3,5-О-дикофеил-хинная, 4,5-О-дикофеил-хинная), флавоновые гликозиды (изовитексин 7-β-D-глюкопиранозид, 7,4'-дигидрокси-5-метоксифлавон-6-С-β-D-глюкопиранозид) [5], тритерпеновые сапонины [2, 6–8], полисахариды с противовоспалительной активностью, флавоноиды, кумарины, дубильные вещества, аминокислоты, макро- и микроэлементы [3, 9].

Целью исследования являлось исследование фенольных веществ травы *Knautia arvensis* L методами ТСХ- и УФ-спектроскопии в целях оптимизации выбора методики стандартизации лекарственного растительного сырья (ЛРС).

Трава короставника была заготовлена во время цветения в 2014-2015 гг. в Боровском районе Калужской области. В качестве исследуемого раствора для оценки содержания веществ фенольной природы служило водно-спиртовое извлечение: около 5 г (точная навеска) ЛРС, измельченного до размера частиц, проходящих через сито 7 мм, помещают в коническую колбу, прибавляют 100 мл спирта этилового 70%. Колбу закрывают и взвешивают с погрешностью ±0,01 г, затем присоединяют к обратному холодильнику с водяным охлаждением и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Колбу с содержимым охлаждают до комнатной температуры, взвешивают и доводят массу колбы до первоначальной спиртом 70%. Извлечение отфильтровывают через бумажный фильтр, отбрасывая первые 10 мл фильтрата.

На линию старта аналитической хроматографической пластинки со слоем силикагеля (Fluka F254) наносят раздельно полосой длиной 10 мм 20 мкл испытуемого раствора и точечно по 3 мкл 0,02% растворов стандартных образцов (СО) рутина, кофейной и хлорогеновой кислот в 70% спирте.

Пластинку с нанесенными пробами сушат на воздухе, помещают в камеру, предварительно насыщенную в течение 20 мин смесью растворителей: этилацетат – муравьиная кислота – вода (8:1:1) и хроматографируют восходящим способом. Когда фронт растворителей пройдет 10 см, пластинку вынимают из камеры, сушат до удаления следов растворителей и просматривают в УФ-свете при длине волны 365 нм в течение 5 мин.

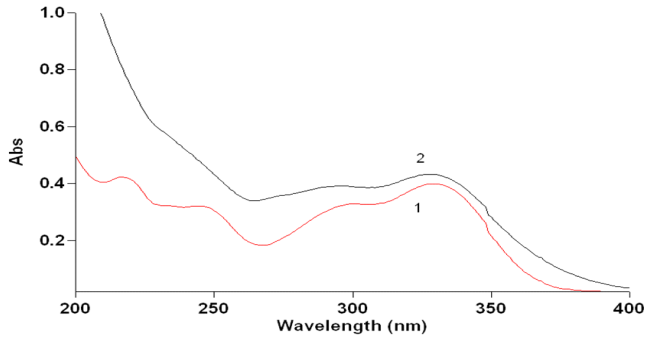
В УФ-свете при длине волны 365 нм на хроматограммах растворов СО обнаруживаются зона адсорбции рутина зеленовато-коричневого цвета с R_f около 0,32, зоны ярко-голубого цвета с R_f около 0,45 (хлорогеновая кислота) и 0,85 (кофейная кислота).

На хроматограмме испытуемого раствора обнаруживаются несколько близко расположенных зон голубого цвета от линии старта до R_f около 0,2, серовато-коричневатого с R_f около 0,22, последовательность зон голубоватого и сероватого цвета с R_f от 0,25 до 0,43, зеленовато-коричневого с R_f около 0,45, ярко-голубого с R_f около 0,55, голубого с Rf около 0,72, ярко-голубого с R_f около 0,85, красного с R_f около 0,92, а также другие бледноокрашенные зоны голубоватого и сероватого цвета.

Проведенное испытание показало наличие в испытуемом растворе веществ фенольной природы – фенолкарбоновых кислот, обнаруживаемых в виде зон голубого цвета, и флавоноидов (зоны с коричневым оттенком цвета). Зоны рутина и хлорогеновой кислоты на хроматограмме извлечения визуализируются плохо, зато обнаруживается интенсивная зона, соответствующая СО кофейной кислоты, что может свидетельствовать о ее превалировании среди других компонентов.

Спектрофометрический анализ проводили на спектрофотометре Cary 100 Scan (Varian, США). 2 мл испытуемого раствора помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводили до метки 70% спиртом и перемешивали. Измерение проводили относительно 70% спирта. Полученные растворы помещали в кюветы с толщиной слоя 10 мм. В качестве СО использовали раствор кофейной кислоты, приготовление которого описано ниже.

На спектре в диапазоне 270–350 нм присутствует максимум при длине волны 329±1 нм и плечо около 303 нм, которые совпадает с таковыми на спектре кофейной кислоты, что позволяет судить о значительном содержании фенолкарбоновых кислот (рис.).



Спектры кофейной кислоты (1), извлечения *Knautia arvensis* (2)

Осуществлена количественная оценка содержания фенольных веществ в пересчете на СО кофейной кислоты и абсолютно сухое сырье.

Для этого измеряют оптическую плотность вышеуказанного раствора на спектрофотометре при длине волны 329±1 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют 70% спирт.

Параллельно измеряют оптическую плотность раствора СО кофейной кислоты. В мерную колбу 50 мл помещают около 0,01 г (точная навеска) СО кофейной кислоты, доводят спиртом 70% объем раствора до метки, перемешивают. 2 мл полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводят 70% спиртом объем раствора до метки и перемешивают.

Содержание суммы фенольных веществ в пересчете на кофейную кислоту в процентах (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{A \cdot m_0 \cdot 100 \cdot 25 \cdot 2 \cdot 100 \cdot P \cdot 100}{A_0 \cdot m \cdot 50 \cdot 2 \cdot 25 \cdot (100 - W) \cdot 100},$$

где A_0 – оптическая плотность раствора СО раствора кофейной кислоты; A – оптическая плотность испытуемого раствора; m_0 – масса СО кофейной кислоты, г; m – масса лекарственного растительного сырья, г; W – потеря в массе при высушивании сырья, %; P – содержание основного вещества в СО кофейной кислоты.

Содержание фенольных веществ в пересчете на кофейную кислоту в исследуемых образцах травы *Knautia arvensis* составило от 3,4 до 4,2%.

Таким образом, трава короставника обыкновенного содержит значительное количество веществ фенольной природы, преобладающей группой которых являются фенолкарбоновые кислоты. Данное обстоятельство будет учтено при разработке нормативной документации на лекарственное растительное сырье *Knautia arvensis*.

Список литературы

1. Махлаюк В.П. Лекарственные растения в народной медицине. М.: Нива России, 1992. 477 с.
2. RUMEN-UP Quality of Life and Management of Living Resource Final Report https://www.abdn.ac.uk/research/rumen-up/documents/pdfs/3_results.pdf
3. Денисова Н.Н. Фармакогностическое изучение короставника полевого (Knautia arvensis (L.) coult.): автореф. дис. ... канд. фарм. наук. Курск, 2013. 26 с.
4. Launert. E. Edible and Medicinal Plants. London, 1981. 288 p.
5. Moldoch J., Szajwaj B., Masullo M., Pecio L., Oleszek W., Piacente S., Stochmal A. Phenolic constituents of Knautia arvensis aerial parts // Nat Prod Commun. 2011. Vol. 6, N11. Pp. 1627–1630.
6. Plouvier V. Recherche d`heterosides. Le catalpol des Paulownia et Catalpa, l´arbutoside des Sorbaria, le knautioside du Knautia arvensis. // Compt. Rend. Acad. Sci. Hebd. Seances. Acad. Sci. D. 1971. Vol. 272, N10. Pp. 1443–1446.
7. Hiller K., Melzig M.F. Lexikon der Arzneipflanzen und Drogen in zwei Bänden. Heidelberg; Berlin, 1999. 664 s.
8. Czaban J., Mołdoch J., Wróblewska B., Szumacher-Strabel M., Cieślak A., Oleszek W., Stochmal A. Effects of triterpenoid saponins of field scabious (Knautia arvensis L. Coult.), alfalfa, red clover and common soapwort on growth of Gaeumannomyces graminis var. tritici and Fusarium culmorum. // Allelopathy Journal. 2013. Vol. 32, N1. Pp. 79–90.
9. Дроздова И.Л., Денисова Н.Н. Изучение возможности использования полисахаридов травы короставника полевого для лечения заболеваний органов дыхания // Традиционная медицина. 2011. №5. С. 345–346.

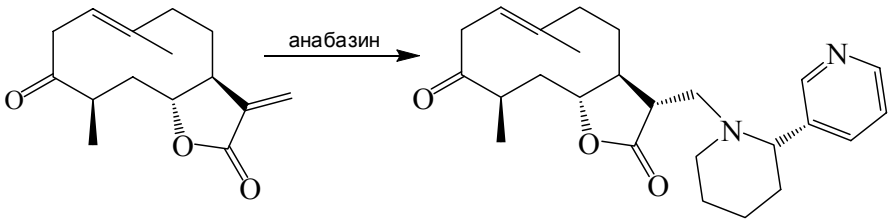
СИНТЕЗ АНАБАЗИНИЛАРГОЛИДА И ЕГО ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Ж.Р. Шаймерденова, Р.Б. Сейдахметова, Г.А. Атажанова, С.М. Адекенов

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», ул. Газалиева, 4, Караганда (Республика Казахстан), e-mail: phyto_pio@mail.ru

За последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к химии сесквитерпеновых лактонов, которые обладают различными спектрами биологической активности [1, 2] и являются доступным, возобновляемым материалом для химической модификации их молекул и получения новых соединений. Особое место уделяется синтезу азотсодержащих производных сесквитерпеновых лактонов, перспективных для разработки противовирусных и противоопухолевых препаратов. В качестве амина использовали алкалоид анабазин, ранее выделенный из растения *Anabasis aphylla*. Известно, что алкалоид анабазин обладает инсектицидными и антибактериальными свойствами. Учитывая это обстоятельство, целью нашей работы является получение нового аминопроизводного, обладающего биологической активностью.

Нами проведена химическая модификация на основе сесквитерпенового лактона арголида **1**, ранее выделенного из полыни гладкой (*Artemisia glabella* Kar. et Kir.) [3] с анабазином по типу реакции Михаэля. С последующей хроматографией реакционной смеси на силикагеле, выделено маслообразное вещество **2** выходом 42% и т.пл. 104-107 °С (петролейный эфир:этилацетат).



1 **2**

В ИК-спектре (KBr, υ, $см^{-1}$) **2**: присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний карбонила γ-лактона (1766 $см^{-1}$), кетонной группы (1708 $см^{-1}$), и связей –С-Н (2931, 2855 $см^{-1}$).

В спектре ЯМР ^{1}H соединения **2** наблюдается значительное смещение сигналов в сильное поле у протонов при С-13, которые проявляются при 2,40-2,49 м.д. и 2,86 м.д. с КССВ 8,5, 15,0 Гц в виде мультиплета и дублет дублета соответственно. Кроме этого, проявляется сигнал при 2,40-2,49 м.д. в виде мультиплета, принадлежащий протону при С-11.

По сравнению со спектром ЯМР ^{13}C исходной молекулы **1** сигналы атомов С-11 и С-13 смещены в слабое поле и проявляются при 46,19 и 55,16 м.д. Эти изменения доказывают присоединение анабазина по экзометиленовой группе при С-13 и одного протона при С-11.

Для выявления направленности биологического действия соединение **2** исследовали на цитотоксическую активность.

Изучение цитотоксической активности проводилось на культуре клеток печени человека HepG2, полученных из коллекции клеточных культур АТСС (США), которая широко используется для фармакологических и токсикологических исследований. Клетки культивировали в среде ЕМЕМ с добавлением 200 mM L-глутамина, 10% эмбриональной сыворотки КРС, 100 Ед/мл пенициллина, 100 мкг/мл стрептомицина и 25 мкг/мл амфотерицина. Оценку результатов теста МТТ проводили путем сопоставления оптической плотности в опытных и контрольных лунках.

Результаты исследования цитотоксической активности соединения 2 приведены в таблице.

В ходе проведенного МТТ анализа было выявлено, что в концентрации 3,0 и 5,0 мкг/мл соединение **2** было цитотоксичным в отношении культуры клеток Hep G2. В результате дополнительных исследований анабазиниларголид показал высокую цитотоксичность в меньших концентрациях (0,1; 0,5; 1,0; 1,5 мкг/мл).

Цитотоксическая активность соединения 2

Концентрация	Контроль	Анабазиниларголид
	Оптическая плотность (достоверность различий P = 0,05)	
Концентрация 0,1 мкг/мл	0,9618±0,036	0,8438±0,0257
Концентрация 0,5 мкг/мл	0,9618±0,03596	0,8483±0,0084
Концентрация 1,0 мкг/мл	0,9618±0,036	0,8075±0,0116
Концентрация 1,5 мкг/мл	0,9618±0,036	0,8015±0,0322
Концентрация 3,0 мкг/мл	0,6483±0,0065	0,4669±0,0062
Концентрация 5,0 мкг/мл	0,6509±0,0148	0,4286±0,0096

Таким образом, в результате проведенной реакции аминирования впервые в ряду сесквитерпеновых лактонов синтезировано новое бимолекулярное соединение анабазиниларголид **2**, проявляющий цитотоксичную активность.

Список литературы

1. Zhang Q., Lu Y., Ding Y., Zhai J. and etc. Guaianolide Sesquiterpene Lactones, a Source To Discover Agents That Selectively Inhibit Acute Myelogenous Leukemia Stem and Progenitor Cells // J. Med. Chem. 2012. N55. Pp. 8757–8769.
2. Ford C.D., Ulloa J.L.,Catalan C.A.N., Grau A., Martino V.S and etc. The sesquiterpene lactone polymatin B from Smallanthus sonchifolius induces different cell death mechanisms in three cancer cell lines // Phytochemistry. 2015. Vol. 117. Pp. 332–339.
3. Адекенов С.М., Айтуганов К.А., Ралдугин В.А., Гатилов Ю.В., Багрянская И.Ю., Пентегова В.А. Арголид – новый сесквитерпеновый лактон из Artemisia glabella // Известия АН КазССР. Серия химическая. 1989. №6. С. 79–88.

ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

С.М. Адекенов

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», ул. Газалиева, 4, Караганда (Республика Казахстан), e-mail: arglabin@phyto.kz

Комплексная переработка растительного сырья, как возобновляемого материала, является одним из приоритетных подходов при химическом изучении растений в плане получения практически ценных веществ. Эфиромасличное сырье признается в настоящее время перспективным источником для производства различных продуктов многоцелевого назначения. Одним из направлений его использования является комплексная переработка для извлечения биологических активных соединений различных классов.

Как известно, переработка растительного сырья для получения продукции разного направления использования сопровождается образованием значительного количества вторичного сырья на всех стадиях переработки. В связи с этим проблема комплексной переработки растительного сырья с использованием ресурсосберегающих технологий, которые включают в хозяйственный оборот первичные и вторичные отходы производства, приобретает особую актуальность и практическую значимость. Такой подход к переработке растительного сырья вызывает потребность во всесторонних комплексных исследованиях его состава и свойств, отходов их переработки, а также совершенствование способов получения эфирного масла, экстрактов и других биологически активных веществ.

С внедрением комплексных безотходных технологий переработки растительного сырья будет достигнут максимальный экономический эффект, а именно помимо производства высококачественной продукции произведен ряд сопутствующей продукции. Например, из надземной части полыни гладкой будут выделены биологически активные индивидуальные сесквитерпеновые лактоны арглабин (**1**) и арголид (**2**) и флавоноид цирсилинеол (**3**), а также попутно выделено эфирное масло, являющееся основой противовоспалительного и противотуберкулезного препарата «Эферол», и также оно планируется применяться как отдушка в антибактериальных моющих средствах.

На рисунке 1 представлена схема комплексной переработки полыни гладкой. Переработка полыни гладкой по данной схеме позволяет комплексно использовать широкий спектр веществ, содержащихся в данном виде сырья – эфирное масло, обладающее противовоспалительным и противомикробным действием, сесквитерпеновый лактон арглабин – основа противоопухолевого и радиосенсибилизирующего препарата «Арглабин», а также флавоноид цирсилинеол, обладающий антиоксидантными и противовоспалительными свойствами.

Разработанный способ комплексной переработки растительного сырья обладает следующими преимуществами [1]: позволяет комплексно использовать растительное сырье – надземную часть полыни гладкой, а именно получать из нее эфирное масло, выделять биологически активные индивидуальные сесквитерпеновые лактоны (арглабин и арголид) и флавоноиды (цирсилинеол).

Применение сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода значительно сокращает время экстракции по сравнению с традиционной экстракцией органическими растворителями и позволяет исключить токсичные органические растворители (хлороформ). При этом получается готовый экстракт без остаточного количества растворителя, не требующий дополнительной обработки.

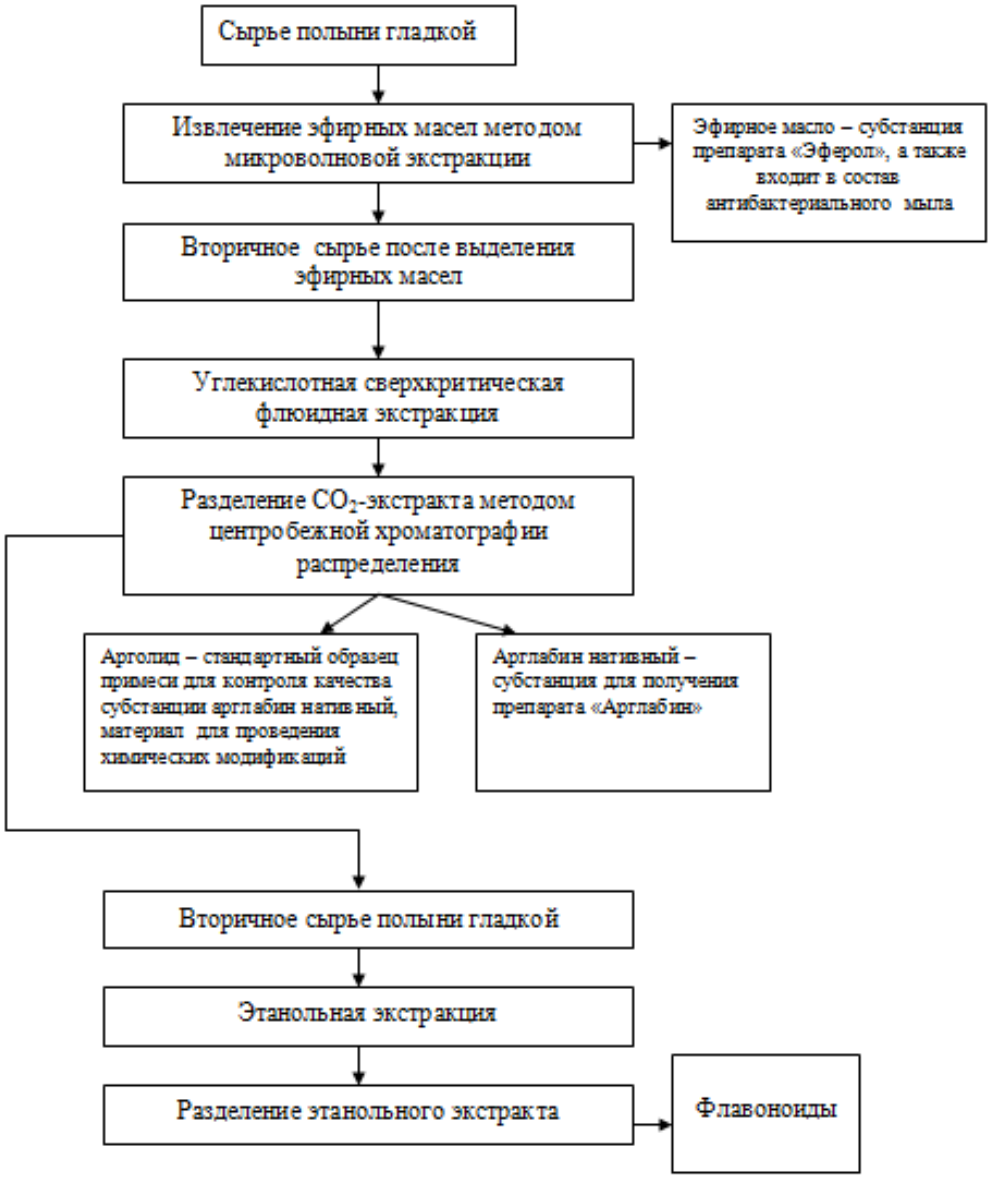
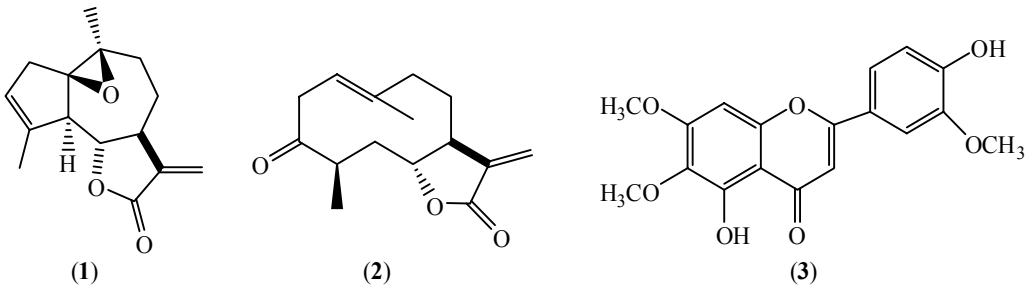


Рис. 1. Блок-схема технологии комплексной переработки сырья полыни гладкой



(**1**) (**2**) (**3**)

Использование метода центробежной хроматографии распределения позволяет быстро и эффективно разделить CO_2-экстракт полыни гладкой и получить арглабин нативный, при этом исключается использование токсичных органических растворителей, снижается расход растворителей в 4,3 раза, повышается производительность труда в 10 раз, а также выход целевого вещества в 1,3 раза, что, в итоге, снижает себестоимость конечного продукта.

Разработанная технология переработки полыни гладкой внедрена в производство в ТОО «Карагандинский фармацевтический завод».

Другим интересным способом, позволяющим получать биологически активное эфирное масло и полипренолы, является двухступенчатая переработка сырья аянии кустарничковой (*Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak) с применением современных технологических методов.

Разработанный способ комплексной переработки растительного сырья обладает следующими преимуществами (рис. 2): позволяет комплексно использовать растительное сырье – надземную часть аянии кустарничковой, а именно получать из нее эфирное масло, обладающее сравнительно высокой противомикробной, ранозаживляющей и противовоспалительной активностью; выделять из эфирного масла аянии биологически активные компоненты – 1,8-цинеол и хамазулен; а также получать морапренолы из вторичного сырья аянии после выделения эфирных масел. Сравнительно высокое содержание морапренолов наблюдается в экстракте, полученном в аппарате Сокслета при экстракции петролейным эфиром в течение 18 ч. Содержание морапренолов в экстракте по данным анализа ВЭЖХ – 24%.

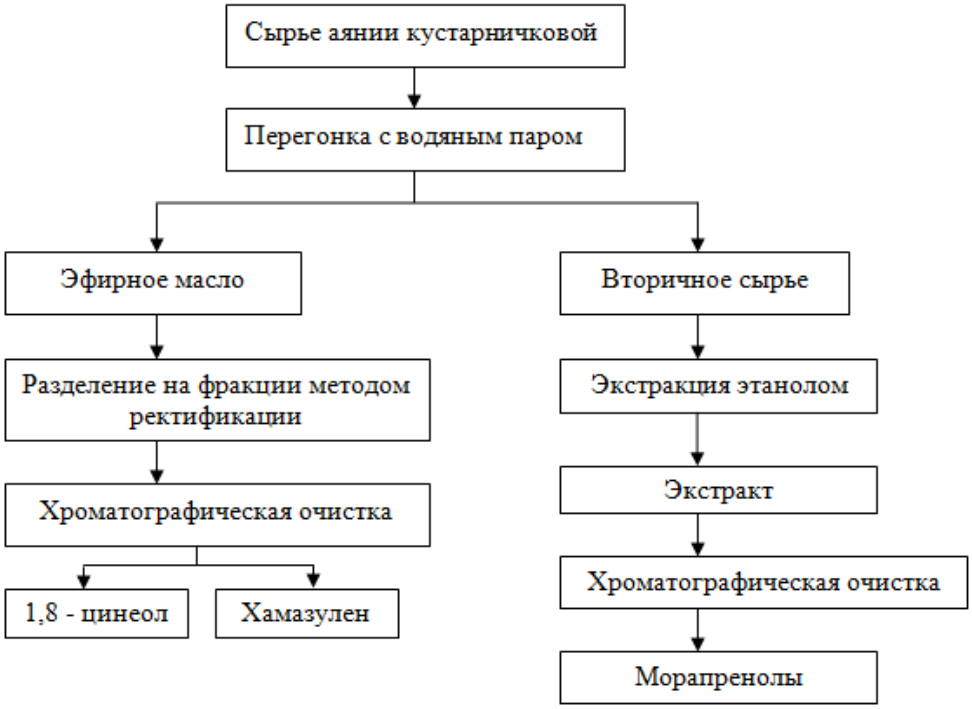


Рис. 2. Блок-схема комплексной переработки сырья аянии кустарничковой

Выделенное эфирное масло аянии кустарничковой, компоненты 1,8-цинеол и хамазулен, морапренолы обладают фармакологической активностью.

Таким образом, применение новых эффективных комплексных экологически безопасных методов получения фармакологически активных веществ, соответствующих стандартам GMP, внедряемых в фармацевтическое производство, в том числе применение сверхкритической CO_2-экстракции, микроволновой экстракции, центробежной хроматографии распределения, позволит рационально, комплексно переработать лекарственное сырье, а также повысить количество и расширить спектр извлекаемых биологически активных веществ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛАВОНОИДНОГО СОСТАВА *ARTEMISIA GLABELLA* KAR. ET. KIR.

Г.М. Байсаров, А.Р. Жуматаева, Г.К. Мукушева, С.М. Адекенов

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», ул. Газалиева, 4, Караганда (Республика Казахстан), e-mail: phyto_pio@mail.ru

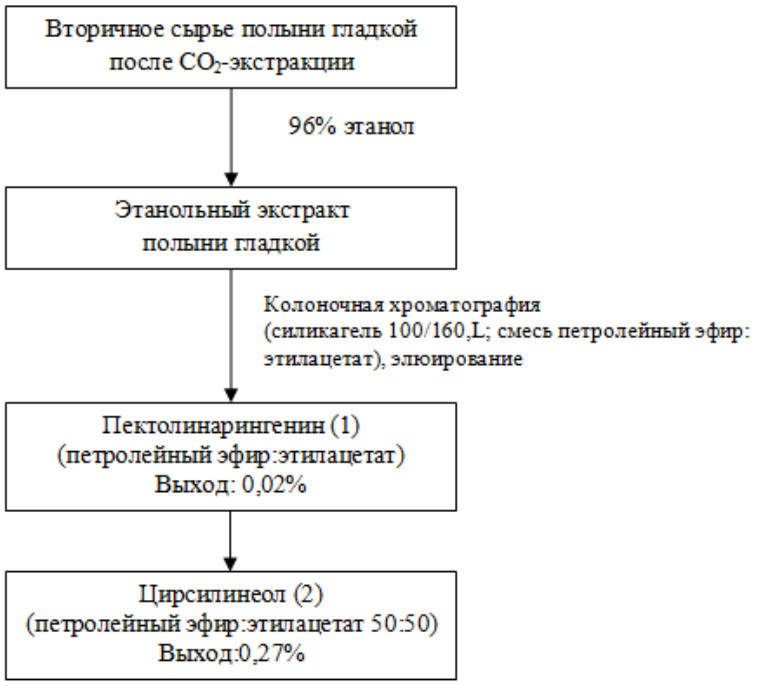
В настоящее время биологически активные вещества растительного происхождения приобретают большое значение, так как обладают меньшим побочным эффектом, чем синтетические препараты. Среди различных классов природных соединений значительное место занимают флавоноиды. Они имеют широкий спектр фармакологической активности: оказывают антиоксидантное действие, обладает Р-витаминной активностью, уменьшают хрупкость кровеносных капилляров, действуют как противоспалительные, противоязвенные и другие средства. Флавоноиды благодаря своей низкой токсичности и высокой биологической активности являются перспективными для профилактики и лечения различных заболеваний (1). Поэтому актуальным является выделение флавоноидов из различных источников сырья.

Особый интерес представляет полынь гладкая (*Artemisia glabella* Kar. et. Kir.) – эндемичное растение Казахстана, которая является источником нового противоопухолевого препарата «Арглабин» (1).

Для изучения флавоноидного состава *Artemisia glabella* Kar. et. Kir. использовали надземную часть растения, собранную в период цветения на коллекционном участке Международного научно-производственного холдинга «Фитохимия».

Полынь гладкую после выделения сесквитерпенового лактона арглабина подвергают исчерпывающей экстракции 96%-ным этанолом. Полученный этанольный экстракт хроматографируют на колонке с силикагелем смесью: петролейный эфир – этилацетат при различных соотношениях.

Методом колоночной хроматографии выделены два индивидуальных флавоноида. Сопоставление полученных данных с литературными позволило отнести выделенные соединения к цирсилинеолу (5,4'-дигидрокси-6,7,3'-триметоксифлавон) и пектолинарингенину (5,7- дигидрокси-6,4'-диметоксифлавон). Схема выделения флавоноидов представлена на рисунке.



Блок-схема выделения флавоноидов из полыни гладкой

Пектолинарингенин (1). Желтый порошок, состава $C_{17}H_{14}O_6$, т. пл. 206-208 °С. УФ-спектр: (λ, нм, lgε, этанол): 260, 275, 350 нм. В ИК-спектре (ν, $см^{-1}$, KBr): имеются полосы поглощения гидроксильных групп 3384 (OH), 2952, 2847 (валентные колебания CH, CH_2), 1650 (C=O при С-4), 1602, 1585, 1514 (ароматические кольца).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, δ, м.д., J/Гц, C_5D_5N) 12,0 (1H, с, OH при С-5); 7,65 (1H, дд, H-2'); 7,58 (1H, дд, H-3'); 7,45 (1H, д, H-5'); 7,40 (1H, д, H-6'); 6,98 (1H, д, J=1,8 Гц H-8); 6,45 (1H, дд, J= 2,0 Гц, H-3) 3,95 (3H, д, OCH_3, при С-6); 3,81 (3H, д, OCH_3 при С-4') .

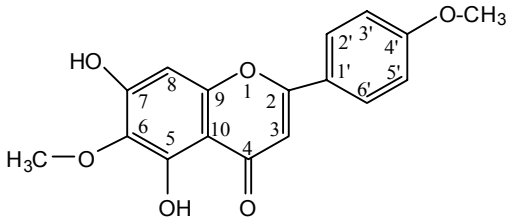
Спектр ЯМР ^{13}C (125.7 МГц, δ, м.д., J/Гц, C_5D_5N): 164,46 (C-2); 103,82 (C-3); 182,97 (C-4); 152,41 (C-5); 132,93 (C-6); 159,18 (C-7); 91,48 (C-8), 148,86 (C-9); 106,23 (C-10); 122,27 (C-1'); 110,09 (C-2'); 153,51 (C-3'), 159,18 (C-4'), 116,87 (C-5'); 122,27 (C-6'); 60,42; 55,83 (OMe).

Цирсилинеол (2). Желтый порошок, состава $C_{18}H_{16}O_7$, т. пл. 203-204 °С. УФ-спектр: (λ, нм, lgε, этанол): 215, 275, 340 нм. В ИК-спектре (ν, $см^{-1}$, KBr): имеются полосы поглощения гидроксильных групп 3140 (OH), 2942, 2847 (валентные колебания CH, CH_2), 1650 (C=O при С-4), 1596, 1585, 1515 (ароматические кольца).

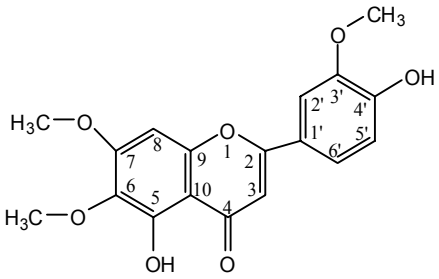
Спектр ЯМР 1H (500 МГц, δ, м.д., J/Гц, C_5D_5N) 7,71 (1H, с, OH при С-5); 7,23 (1H, дд, H-2'); 7,21 (1H, дд, H-5'); 7,15 (1H, д, H-6'); 6,71 (1H, д, J=1,8 Гц H-8); 6,36 (1H, дд, J= 2,0 Гц, H-3) 3,74 (3H, д, OCH_3, при С-6); 3,65 (3H, д, OCH_3, при С-7); 3,54 (3H, д, OCH_3 при С-3')

Спектр ЯМР ^{13}C (125.7 МГц, δ, м.д., J/Гц, C_5D_5N): 162,73 (C-2); 103,82 (C-3); 182,98 (C-4); 152,42 (C-5); 132,90 (C-6); 159,18 (C-7); 91,49 (C-8), 148,86 (C-9); 106,19 (C-10); 122,25 (C-1'); 110,04 (C-2'); 153,51 (C-3'), 155,51 (C-4'), 116,88 (C-5'); 122,02 (C-6'); 60,42; 56,21; 55,83 (OMe).

В результате проведенных исследований из полыни гладкой выделены два флавоноида: пектолинарингенин и цирсилинеол, которые представляют собой аморфные порошки желтого цвета, хорошо растворимые в этилацетате и этаноле.



(1)



(2)

Изучение биологической активности показало, что флавоноид цирсилинеол обладает выраженной антиоксидантной и гепатопротекторной активностью, а пектолинарингенин обладает антирадикальной и цитотоксической активностью. Таким образом, экспериментальные данные позволяют рекомендовать полынь гладкую как источник биологически активных веществ для разработки новых лекарственных препаратов.

Список литературы

1. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007. 232 с.
2. Прибыткова Л.Н., Адекенов С.М. Флавоноиды растений рода Artemisia. Алматы: Гылым, 1999. С. 180.

ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА *ANTHEMIS TINCTORIA* L.

Г.А. Атажанова, А.В. Геринг, Ф.Т. Мукашева, Л.А. Сарсенбаева, С.М. Адекенов

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», ул. Газалиева, 4, Караганда (Республика Казахстан), e-mail: phyto_pio@mail.ru

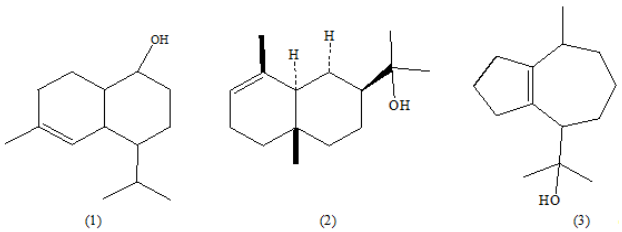
Пупавка красильная (*Anthemis tinctoria* L.), или пупавка желтоцветная, или Антемис красильный – многолетнее травянистое растение семейства Астровые или Сложноцветные (*Asteraceae*). Характерным отличием растения является его специфический запах [1].

В ранее исследованном болгарском эфирном масле обнаружено 86 компонентов, основными были 1,8-цинеол (7,9%), β-пинен (7,3%), декановая кислота (5,4%) и α-пинен (4,4%) [2].

Сырье пупавки красильной собрано на участке природной флоры холдинга «Фитохимия» (г. Караганда) в фазу цветения в июне 2016 года. Эфирное масло получено из надземной части растения методом гидродистилляции воздушно-сухого сырья на аппарате Клевенджера в течение 3 ч [3].

Эфирное масло *Anthemis tinctoria* L. представляет собой прозрачную подвижную жидкость со специфическим запахом. Выход масла составил 0,53% в расчете на сухое воздушное сырье.

Исследован химический состав эфирного масла пупавки красильной методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе с масс-селективным детектором Agilent 7890/5975C при следующих условиях: использовали колонку HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox (30 м × 250 мм × 0,25 мм) со скоростью газа-носителя гелия 1 мл/мин. Температура испарителя – 230 °С. Газохроматографическую колонку выдерживали при температуре 40 °С в течение 5 мин; с программированием температуры до 240 °С со скоростью изменения температуры 5 °С/мин, и затем выдерживали в изотермическом режиме в течение 5 мин. Режим ввода пробы – без деления потока. Объем пробы – 0,2 мкл. Условия записи масс-спектров – 70 eV, диапазон масс – *m/z* 10-400. Процентное содержание компонентов вычисляли автоматически исходя из площадей пиков общей хроматограммы ионов. Компоненты идентифицировали по масс-спектрам и временам удерживания, с использованием библиотеки Wiley GC/MS.



(1) (2) (3)

Химический состав эфирного масла пупавки красильной представлен в таблице.

В ходе хроматографического исследования выяснилось, что основными компонентами эфирного масла пупавки красильной, произрастающей на территории Карагандинской области, являются сесквитерпеноиды, такие как кадинол, эвдесмол, гвайол.

Компонентный состав эфирного масла *Anthemis tinctoria* L.

№	Компонент	RT, мин	Содержание, %
1	1-метилпирролидин	20,197	0,41
2	δ-3-карен	24,632	0,46
3	α-копаен	25,014	0,63
4	4,4-диметил-4H-1-бензопиран	25,315	1,01
5	кариофиллен	26,170	1,26
6	β-копаен	26,411	0,31
7	транс- β-фарнезен	27,016	2,06
8	аромадендрен	27,207	0,37
9	α-аморфен	27,589	0,50
10	гермакрен-D	27,721	1,99
11	каларен эпоксид	27,789	1,63
12	α-муролен	28,158	0,65
13	γ-кадинен	28,512	1,47
14	3,5-гептадиеналь, 2-этилиден-6-метил-	28,599	0,71
15	δ-кадинен	28,726	3,59
16	γ-гурьюнен эпоксид-(2)	29,358	4,66
17	аристолен эпоксид	29,463	0,51
18	β-бисаболен	29,622	0,37
19	леден	29,800	0,75
20	(+) спатуленол	30,077	4,63
21	(-)-кариофиллен оксид	30,204	2,20
22	сальвиал-4(14)-ен-1-он	30,432	1,23
23	гвайол	30,541	7,21
24	аромандрен эпоксид-(2)	30,814	7,89
25	γ-химакален	31,023	0,63
26	γ-эвдесмол	31,323	7,91
27	изоаромадендрен эпоксид	31,433	0,68
28	β-гваян	31,633	0,49
29	β-селиненол	31,760	3,68
30	кадинол	31,842	8,13
32	2-сек-бутил-4-метоксибензин-1,3-дикарбальдегид	32,206	3,44
33	р-аминофенол	32,561	8,01
34	2-пентадеканон	32,633	0,74
35	β-копаен-4-α-ол	32,902	0,94
36	аромандрен оксид-(1)	32,975	0,48
37	транс-γ-бисаболен	33,043	1,09
38	(3S,4R,5S,6R,7S)-аристол-9-ен-3-ол	33,229	0,48
39	Изошуобунон	33,439	1,22
40	Валеренол	33,589	0,39
41	α-копаен-15-ол	34,003	0,75
42	4β-H, 5α-H-цис-эудесма-6-ен-12-аль	34,166	2,24
43	Фенантрен	34,435	0,74
44	Дегидроаромандрен	34,862	0,33
45	муролан-3,9(11)-диен-10-перокси	34,949	0,47
46	(+)-β-костол	35,472	4,84
47	пергидрофарнезил ацетат	35,704	1,33
48	фарнезил ацетон С	37,200	0,47
49	Неофитадиен	40,826	0,94
50	Гераниол	41,858	0,39
51	Трикозан	44,032	0,72
52	Пентакозан	47,635	0,74

Список литературы

1. Павлов Н.В. Флора Казахстана. Алматы, 1966. Т. 9. С. 6–7.
2. Vaverkova S., Holla M., Mikulasova M., Haban M., Otepka P., Vozar. I. Qualitative properties and content of essential oil in the flowerheads of Anthemis tinctoria L. // ISHS Acta Horticulturae 749: I International Symposium on Chamomile Research, Development and Production. 2006. Pp. 147–151.
3. Государственная фармакопея Республики Казахстан. Алматы, 2008. Т. 1. С. 592.

ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ОПАВШЕЙ ЛИСТВЫ БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ *BETULA PENDULA* ROTH.

Д.Н. Ведерников, О.И. Такмашова

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

Введение. Листья березы хорошо известны в народной медицине. Они обладают фитонцидными свойствами. Настой и отвар листьев березы применяют как мочегонное, желчегонное, седативное и противовоспалительное средства. Настой молодых листьев березы используют при почечной колике, желтухе, как стимулирующее и противовоспалительное средство. Наружно ванны из настоя березовых листьев рекомендуются при суставном ревматизме и подагре. Для лечения диуреза применяют как спиртовой настой, так и сухой экстракт листьев березы. Сухой экстракт на 95% спирте проявляет выраженную активность в отношении гельминтов и трихомонад. Отвар листьев березы повислой проявляет стресспротективные свойства, повышает резистентность слизистой желудка при ульцерогенезе, оказывает гепатозащитное действие при гепатитах. Проявляют эти свойства молодые листья, собранные в перые 2–3 недели после распускания. Но наиболее легко заготавливать опавшие листья. Состав экстрактивных веществ опавших листьев не изучен.

Экспериментальная часть. Опавшие желтые листья березы повислой были собраны во Всеволожском районе Ленинградской области 7 ноября 2015 года. Листья были измельчены на барабанной дробилке и высушены на воздухе. Измельченные листья проэкстрагировали этанолом в аппарате Сокслета. При охлаждении экстракта выпал осадок воска, который отфильтровали. Воск высушили до воздушно-сухого состояния и омылили 0,5 М спиртовым раствором КОН. Продукты гидролиза разделили на «связанные» кислоты и неомыляемые вещества. Этанольный экстракт упарили, проэкстрагировали последовательно петролейным эфиром (ПЭ), диэтиловым эфиром (ДЭ), этилацетатом (ЭА). Углеводородный экстракт разделили на нейтральные вещества (НВ) и «свободные» кислоты обработкой 1% водным раствором NaOH. Эфирный раствор, полученный экстракцией ДЭ, обработали последовательно 5% раствором $NaHCO_3$ и 1% водным раствором NaOH для выделения «сильных» и «слабых» кислот. Полученные водные растворы солей кислот подкислили 10% раствором H_2SO_4 до pH=3…4. Из полученной суспензии кислоты выделили ДЭ. Эфирные экстракт выпарили и высушили. Часть экстрактов прометилировали диазометаном для анализа методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Нейтральные вещества углеводородного экстракта разделили препаративной колоночной хроматографией на силикагеле фирмы Merck с размером зерен 100–200 меш. с использование градиентного элюирования: ПЭ и до 50% ДЭ.

Инструментальные методы анализа.

ХМС. В данной работе для хромато-масс-спектрометрического анализа использовали хромато-масс-спектрометр с газовым хроматографом 6850A, модели – G2629A с селективным масс-спектрометрическим детектором HP5973 Network, модели – G2577A фирмы Agilent Technologies, Inc. Энергия ионизации – 70 эВ. Температура сепаратора – 280 °С, ионного источника – 230 °С. Колонка кварцевая HP-5MS 30000´0,25 мм со стационарной фазой (5% фенилметил-силоксан) толщиной 0,25 мкм. Температура колонки: программирование температуры от 100 до 290 °С со скоростью 5 °С в мин и 40 мин изотермы при 280 °С. Температура испарителя – 280 °С. Скорость газа-носителя (гелия) – 1 $см^3$/мин. Дозируемый объем – 0,1 мкл. Количественные составы фракций определяли методом внутренней нормализации. Масс-спектры соединений сравнивали с данными масс-спектров соответствующих соединений банка данных NIST 05.

ЯМР-спектроскопия. Прибор – Bruker-AM 500 (500 МГц для Я$МР^1$Н). Растворитель – CDCI3, δ-шкала. В качестве внутренних стандартов использовали остаточные сигналы $CHCl_3$ (dH 7,25 м.д.).

Результаты и обсуждение результатов. В отличие от листьев березы повислой, которые собирались с дерева в конце мая, в опавших листьях значительно меньше веществ, растворимых в ПЭ – 2,3% по сравнению с 6,6% и веществ, растворимых в ДЭ – 0,54 (табл.) по сравнению с 3,5% [1]. Этанолом было извлечено из опавших листьев 12,6%, что в два раза меньше, чем из листьев, которые собирали в мае (27,7%). В отличие от майских листьев в опавших присутствует воск, во всех группах экстрактивных веществ отсутствуют зеленые пигменты, а в углеводородном экстракте отсутствуют каротин и каротиноиды. В составе неомыляемых веществ воска идентифицированы: фитол (0,8%), 1-нонадеканол (0,1%), докозан (0,1%), 1-эйкозанол (0,5%), трикозан (0,3%), генэйкозанол (0,2%), тетракозан (0,2%), 1-докозанол (21,0%), пентакозан (8,8%), 1-трикозанол (1,0%), гексакозан (0,7%), 1-тетракозанол (7,8%), гептакозан (17,1%), нонакозан (6,4%), гентриаконтан (14,3%), β-ситостерин (3,5%), стигмаста-4-ен-3-он (1,9%), 24-метиленциклоартанол (0,7%), γ-ситостерин(0,2%), циклоартанол(0,1%). В составе связанных кислот воска идентифицированы: пальмитиновая (10,4%), линолевая (25,3%) олеиновая (45,9%), октадеценовая (0,9%), стеариновая (4,3%), эйкозеновая (5,2%), эйкозановая (4,7%), докозановая (1,2%), тетракозановая (0,9%).

Групповой состав экстрактивных веществ

Экстрагент	ПЭ		ДЭ			ЭА	Этанол	
	Кислоты	НВ	Сильные кислоты	Слабые кислоты	НВ		Воск	ЭВ
% от а.с.с. по массе	0,97	2,28	0,02	0,38	0,14	1,53	7,04	0,31

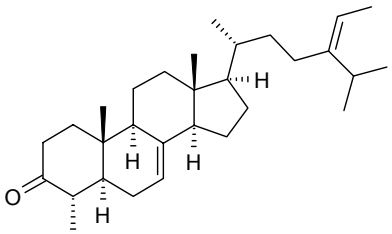
Кислоты экстракта, полученного экстракцией ПЭ спиртового экстракта, имели следующий состав: пальмитиновая (1,9%), олеиновая (1,0%), стеариновая (0,5%), эйкозановая (0,7%), докозановая (3,4%), тетракозановая (3,5%), гексакозановая (12,5%), октакозановая (9,7%). В составе кислот также идентифицированы две тритерпеновые кислоты: олеаноловая (9,3%), ацетат олеаноловой кислоты (8,2%). Три кислоты с содержанием около 20% неидентифицированы. В отличие от майских листьев, в составе опавших листьев отсутствует линоленовая кислота.

Составы «слабых» и «сильных» кислот ДЭ экстракта были похожи, в них были идентифицированы 5-гептилрезорцин, 5-ундецилрезорцин и 4,5-дигидрокси-7-метоксифлаванон, 7,4'-диметоксифлавон.

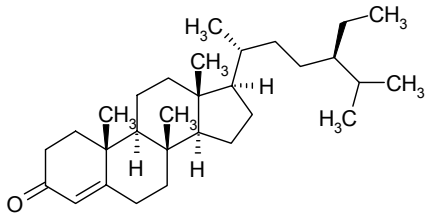
В составе 1-й фракции (2,7% от НВ) ПЭ экстракта, которая элюировалась из колонки с силикагелем петролейным эфиром, идентифицировали нормальные алканы с нечетным количеством углеродных атомов от 25 до 31 сквален. С25 и С31 алканы преобладали. В составе 2-й фракции (12,5%) идентифицировали 3 ацетата изомеров фитолов, гексакозаналь, октакозаналь, стигмаста-3,5-диен. 3-я фракция (5,4%) содержала производные стеринов и тритерпеноидов: два неидентифицированных тритерпеноида с массой 424 (50% от фракции), лупенон, цитрастадиенон (содержание в фракции преобладало), 24-метиленциклоартан-3-он, 6,10,14-триметил-2-пентадеканон. Цитростадиенон в литературе не был найден.

Масс-спектр цитростадиенона отличался от масс-спектра цикростадиенола: массы ионов были на 2 единицы меньше. На ЯМР-спектре соединения присутствовали сигналы при 7 атоме Н: триплет при 5,4 и квартет при 5,1 от протона при 24 атоме углерода.

Общий выход цитростадиенона 2,4% от НВ ПЭЭ.



(1)



(2)

Следующая фракция (1% ДЭ в ПЭ) содержала короткоцепочеченые альдегиды: 2-октеналь, нонаналь, деценаль, 2,4-декадиеналь, ундециналь; 2-пентадеканон; производные стеринов: стигмастан-7-он и стигмаста-3,5-диен-7-он (2) и тритерпеноиды: бетулоновый альдегид, ацетаты олеанолового и бетулинового альдегидов. Содержание (2) составило 6,3% от массы НВ ПЭЭ. Масс-спектр стигмаста-4-ен-3-она отличался от масс-спектра β-ситостерола: массы ионов были на 2 единицы меньше. Масс-спектр совпал с масс-спектром из базы данных NIST 05. На ЯМР^{1}Н спектре (2) присутствовали все сигналы, соответствующие метильным группам и этильной группе стерина, сигнал протона при ненасыщенном углероде кольца А наблюдается при 5,71 м.д.

Во фракции спиртов (12% от НВ) (5% ДЭ) идентифицированы: фитол, докозанол (преобладал), трикозанол, тетракозанол, пентакозанол, гексакозанол, лупеол, β-ситостерин, 20-гидроксилупан-3-он, 4,8,12,16-тетраметилгептадекан-4-олид. На хроматограммах фракций, которые элюировались от 2 до 5% ДЭ, наблюдались пики продуктов распада триглицеридов.

Выводы. Установлено, что стерины зеленых листьев в желтых листьях превращаются в кетоны. В составе жирных кислот отсутствует линоленовая кислота, каротиноиды и зеленые пигменты. Впервые в листьях березы определены γ-ситостерин и β-ситостерон, а также новое соединение цитрастадиенон.

Стигмаста-4-ен-3-он (β-ситостерон) используется в лечении андрогензависимых заболеваний, доброкачественной опухоли простаты [2], а также обладает значительной гипоклемической активностью [3].

Список литературы

1. Ведерников Д.Н., Рощин В.И. Экстрактивные вещества листьев березы повислой *Betula pendula* Roth. *(Betulaceae).* 1. Групповой состав, состав летучих соединений и кислот эфирных экстрактов // Химия растительного сырья. 2012. №1. С. 93–100.
2. EP 0442350 B1 August S. Streber Medical preparation containing stigmasta-4-en-3-one and the use thereof. 1994.
3. Alexander-Lindo RL, Morrison EY, Nair MG. Hypoglycaemic effect of stigmast-4-en-3-one and its corresponding alcohol from the bark ofAnacardium occidentale (cashew) // Phytother Res. 2004. Vol. 18(5). Pp. 403–407.

ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ *IRIS SIBIRICA* L., ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ БИОТЕХНОЛОГИИ

А.А. Синицына, Л.И. Тихомирова, Н.Г. Базарнова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: nastya.sinitsyna.1994@mail.ru

Iris sibirica L. (ирис сибирский) – многолетнее корневищное растение, достигающее высоты 70–110 см. Листья линейные, зеленые, не жесткие, до 50–80 см длиной и 4 см шириной [1]. Ареалом *I. sibirica* являются огромные территории, начиная от севера Италии и до чистейшего озера Байкал. Подземная часть содержит углеводы (сахароза – до 2,3%, фруктаны – до 2,7%, крахмал – до 2,5%). В листьях найдены фенолкарбоновые кислоты (кофейная, синаповая, п-кумаровая, феруловая); флавоноиды (кверцетин, мирицетин); антоцианы (дельфинидин, цианидин). Семена содержат глюкоманнаны – до 18%. Отвар используют при болезнях сердца, а также как ранозаживляющее средство. Подземная часть, цветки, семена применяют в тибетской медицине при пневмониях, бронхитах, гепатитах, хронических гастритах, гинекологических заболеваниях [2–4]. Водные и спиртовые экстракты *I. sibirica* проявляли противовирусную активность в отношении вируса простого герпеса. Наибольшей активностью обладал спиртовой (96%) экстракт корневищ с корнями весеннего сбора [5].

Метод культуры тканей и клеток лекарственных растений *in vitro* позволяет получать экологически чистое сырье круглый год, увеличивать выход биологически активных веществ, регулируя их накопление в культуре. Так, в качестве источника алкалоидов успешно культивируются клеточные культуры *Atropa Belladonna* L., *Symphytum officinale*, *Aconitum* sp.; алкалоидов и сапонинов – *Nigella* sp.; витамина Е – *Carthamus Tinctorius* L.; эфирных масел – *Lavandula* sp. и многие другие растения. Данный метод имеет ряд преимуществ перед использованием интактных растений. Он позволяет получать сырье независимо от климатических условий, поддерживать рост растений круглый год, что важно для видов, имеющих в цикле своего развития периоды покоя. На основе изучения биосинтетических процессов можно получить наиболее богатые тканевые клоны биологически действующих веществ, а также заменить интактные растения, природный ареал которых недостаточен для использования в практических целях [6].

Известен способ получения эфирного масла из каллусной культуры *I. sibirica* L. Использование предлагаемого способа обеспечивает повышение качества эфирного масла, значительное повышение выхода ирона, снижение себестоимости получаемого продукта, возможность непрерывного выращивания культур тканей независимо от природных условий, расширение сырьевой базы [2–4].

Целью данной работы являлось проведение фитохимической оценки сырья *I. sibirica*, полученного на основе биотехнологии в сравнении с традиционным сырьем.

Материалом исследования служили образцы шести летних интактных растений *I. sibirica* сорта Стерх, собранных в 2015 году в окрестностях г. Новоалтайска, Алтайского края.

Биотехнологическое сырье получали в течение 6 месяцев в результате культивирования *I. sibirica* на агаровой питательной среде Мурасиге–Скуга с целью клонального микроразмножения [7], затем растения-регенеранты выращивали на гидропонной установке в питательном растворе на основе 1/4 среды Мурасиге–Скуга (табл. 1, рис.). Растительную массу получали при температуре 24–26 °С, при освещенности 3–4 кЛк, режим освещения: 16 ч – день, 8 ч – ночь.

Сырье сушили до воздушно-сухого состояния, измельчали и отбирали размер фракций 0,14–0,63 мм.

Для исследования суммы экстрактивных веществ служил метод исчерпывающей экстракции на аппарате Сокслета. В качестве экстрагентов последовательно были использованы гексан, хлороформ, 95%-ный этиловый спирт и дистиллированная вода [8].

Для количественного определения флавоноидов применяли спектрофотометрический метод В.В. Беликова, в котором использована реакция комплексообразования флавоноидов с хлоридом алюминия [9]. Содержание кумаринов и гликозидов также определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 272 и 360 нм соответственно [9]. Количественное определение дубильных веществ проводили путем окисления перманганатом калия в присутствии индигокармина по методу Левенталя-Нейбауера в модификации Курсанова [8].

Таблица 1. Минеральный состав питательной среды Мурасиге-Скуга

Компоненты	Содержание, мг/л	Компоненты	Содержание, мг/л
KNO_3	1900	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	27,8
KH_2PO_4	170	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	22,3
Kl	0,83	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	8,6
Na_2-ЭДТА$\cdot 2H_2O$ ($C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$)	37,3	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0,25
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	440	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0,025
$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	370	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,025



а) б)

Адаптация и выращивание растений-регенерантов *I. sibirica*: а) в гидропонной установке; б) растения-регенеранты через 3 месяца

В результате последовательной непрерывной обработки образцов растворителями достигается более полное извлечение экстрактивных веществ. Суммарное содержание экстрактивных веществ в листьях интактных растений составляло 17,98%, в корневищах с корнями – 11,72%, в растениях-регенерантах – 22,93%, а в растениях, выращенных в гидропонных условиях, составило 31,86 (табл. 2).

Содержание экстрактивных веществ, извлеченных гексаном (липиды), составляло от 1,43 до 5,99%, экстракт окрашен светло-желтый цвет. Минимальную фракцию, извлекаемую хлороформом (агликоны сердечных гликозидов, основания большинства алкалоидов, сапогенины, флавоны, эфирные масла, жиры, воски, смолы), определяли в листьях и корневищах интактных растений.

Содержание экстрактивных веществ, извлеченных 95%-ным этанолом, составляло от 3,78 до 13,75%. Спиртовые экстракты имели темно-зеленую окраску из листьев и темно-желтую – из корневищ с корнями. Этанолом извлекаются полифенольные соединения, фенольные кислоты, флавоноиды, антоцианидины. Необходимо отметить, этанолом из растений-регенерантов извлекали в 1,47, а из листьев гидропонных растений – в 3,34 раза больше экстрактивных веществ, чем из листьев интатных растений.

Экстрактивных веществ, извлеченных водой (полисахариды, аминокислоты и дубильные вещества) из листьев гидропонных растений, в нашем эксперименте в два раза больше, чем из листьев интатных растений.

Суммарное содержание экстрактивных веществ в биотехнологическом сырье *I. sibirica* в 1,77 раза больше, чем в традиционном.

Нами изучено количественное содержание некоторых групп веществ (табл. 3). Доказано превышение накопления флавоноидов у гидропонных растений в три раза в сравнении с листьями интактных растений.

Таблица 2. Содержание экстрактивных веществ *I. sibirica* сорт Стерх при последовательной экстракции, % на а.с.в.

Растворитель	Интактные растения		Растения-регенеранты	Гидропонные растения (листья)
	Листья	Корневища с корнями		
Гексан	5,99	1,43	4,18	4,77
Хлороформ	2,76	2,36	4,15	2,97
95% этиловый спирт	4,11	3,78	6,07	**13,75**
Вода	5,12	4,15	5,14	**10,37**
Суммарное содержание	17,98	11,72	19,54	**31,86**

Таблица 3. Количественное содержание групп биологически активных веществ, % на а.с.в.

БАВ	Интактные растения		Растения-регенеранты	Гидропонные растения (листья)
	Листья	Корневища с корнями		
Флавоноиды	4,87±0,05	2,32±0,07	5,75±0,08	**12,8±0,09**
Кумарины	0,82±0,06	0,40±0,04	0,96±0,07	0,10±0,05
Дубильные	2,69±0,07	3,62±0,07	1,80±0,05	2,41±0,08
Тритерпеновые гликозиды	1,79±0,07	3,04±0,06	0,83±0,05	2,34±0,06

Таким образом, содержание вторичных метаболитов у *I. sibirica* невысоко, а возобновление биомассы происходит медленно. Поэтому перспективным считаем биотехнологический способ получения ценного растительного сырья. В биотехнологическом сырье экстрактивных веществ и флавоноидов накапливается значительно больше, чем в традиционном сырье. А дубильные вещества и тритерпеновые гликозиды содержатся на уровне интактных растений.

Список литературы

1. Тахтаджан А.Л., Фёдорова А.А. Жизнь растений: в 6 томах. Т. 6. Цветковые растения. М., 1982. 543 с.
2. Асланянц Л.К., Маршавина З.В. Об эфирном масле, синтезируемом культурой ткани ириса *Iris sibirica* // Прикладная биохимия и микробиология. 1979. Т. 15. С. 769–774.
3. Асланянц Л.К., Маршавина З.В., Казарян А.Г. Продуктивность культуры клеток *Iris sibirica* L., выращенных на упрощенной питательной среде // Раст. ресурсы. 1988. Т. 24. С. 107–110.
4. Багдасарова З.М., Асланянц Л.К., Узунян Л.В. Биоконверсия терпеноидов культурой клеток ириса (*Iris sibirica*) // Прикладная биохимия и микробиология. 1988. Т. 24. С. 774–778.
5. 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.
6. Дорофеев В.Ю., Карначук Р.А., Шилова И.В. Элементный состав клеток каллусной культуры княжика сибирского (*Atragene speciosa* Weinm.) *in vitro* // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2008. №2. С. 12–17.
7. Патент №2479992 (РФ). Способ микроклонального размножения ириса сибирского (I. sibirica L) / Л.И. Тихомирова, С.В. Смирнов, М.Г. Куцев.
8. Государственная фармокопея СССР. Общие методы анализа. М., 1987. Вып. 1. 335 с.
9. Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Технология производства и анализ фитопрепаратов. Алматы, 2011. 360 с.

СКРИНИНГ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ *IRIS ENSATA* THUNB.

Л.С. Давыдов[1], Н.Г. Базарнова[1], З.В. Долганова[2], Л.И. Тихомирова[1]

[1]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: tueben12@gmail.com

[2]Научно-исследовательский институт садоводства Сибири имени М.А. Лисавенко, Змеиногорский тр., 49, Барнаул, 656045 (Россия)

Ирисы принадлежат к числу наиболее популярных в цветоводстве травянистых многолетников [1]. *Iris ensata* Thunb. – многолетнее травянистое растение, с ползучим корневищем и одиночным стеблем до 80 см высотой. Прикорневые листья до 70 см длиной, мечевидные, с выступающей центральной жилкой. Цветки от 1 до 4, крупные, 7–8 см в диаметре, пурпурно-фиолетовые, бархатистые, с ярко-желтым пятном в центре наружных долей околоцветника. Коробочка продолговато-овальная, плотнокожистая, 2–4 см длиной, до 1,8 см шириной, с коротким носиком [2].

Ареалом распространения *I. ensata* являются огромные территории. В РФ встречается в Приморском крае, Восточной Сибири, Амурской области, на юге Хабаровского края и в Сахалинской области (на острове Кунашир), также в Северо-Восточном Китае, на полуострове Корея и в Японии. Растет на лугах, лесных опушках, по берегам рек, местами в массе [2].

Подземная часть *Iris ensata* содержит углеводы (сахароза – до 1%, фруктаны – до 6,2%, крахмал – до 5,3%), эфирные масла (0,1–0,4%). В корневищах содержатся также глюкозид иридин, крахмал, дубильные вещества и органические кислоты [3].

В надземной части *Iris ensata* обнаружено десять веществ фенольного характера. Вещества $C_{19}H_{18}O_{11}$ идентифицированы как мангиферин и изомангиферин. Мангиферин впервые выделен из мангиферы индийской (*Mangifera indica* L.), отсюда и название [4]. Это биологически активное вещество, обладающее биологической активностью в отношении вируса простого герпеса [5].

При хроматорафировании на бумаге Fltrak FN-1 в 2%-ной уксусной кислоте обнаружены четыре вещества, которые относятся к фенолкарбоновым кислотам: $C_{10}H_{10}O_4$ – феруловая кислота, $C_9H_8O_7$ – *n*-кумаровая кислота, $C_8H_8O_4$ – ваниловая кислота, $C_7H_6O_3$ – *n*-оксибензойная кислота. В наибольшем количестве содержится феруловая кислота. Из этилацетатной фракции, полученной из надземной части *Iris ensata*, выделен С-гликозид апигенина: 7,4'-диметокси-6-С-β-D-глюкопиранозил-О-L-рамнозид, также из этой фракции методом колоночной и бумажной препаративной хроматографии выделены гликозиды флавона: 8-С-β-D-глюкопиранозид лютеолина (ориентин), 6-С-β-D-глюкопиранозид лютеолина (гомоориентин) [3]. В цветках найдены антоцианы (энсатин, петанин, глюкозиды дельфинидина, петунидина, мальвидина).

На Алтае настой используют как кровоостанавливающее средство при метроррагиях. В китайской медицине подземная часть ценится как жаропонижающее, в индийской медицине – как общеукрепляющее и мочегонное средство при водянке, болезнях печени, венерических заболеваниях; в народной медицине – как вяжущее средство. Семена также используются при злокачественных опухолях, карбункулах, как детоксикационное при укусах ядовитых насекомых и змей [6].

Iris ensata Thunb. является одним из перспективных видов растений для комплексного изучения содержания и биологической активности вторичных метаболитов.

Сведения о содержании метаболитов основных групп веществ и динамики их накопления в надземных и подземных органах *I.ensata* отсутствуют. В связи с этим изучение количественного состава биологически активных веществ и суммарного содержания экстрактивных веществ в *I. ensata* считаем научно обоснованным и практически значимым.

Целью работы – изучение накопления биологически активных веществ в растительной биомассе *Iris ensata*.

Растительный материал. В качестве объекта исследования использовали листья и корни *I. ensata*, заготовленные в ФГБНУ «Научно-исследовательский институт садоводства Сибири имени М.А. Лисавенко» осенью 2015 г. Сырье сушили до воздушно-сухого состояния, измельчали и отбирали размер фракций 0,14–0,63 мм.

Для исследования суммы экстрактивных веществ применяли метод исчерпывающей экстракции на аппарате Сокслета. В качестве экстрагентов последовательно использованы гексан, хлороформ, 95%-ный этиловый спирт и дистиллированная вода [7].

Количественное содержание кумаринов и гликозидов определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 272 и 360 нм соответственно [8]. Количественное определение дубильных веществ проводили путем окисления перманганатом калия в присутствии индигокармина по методу Левенталя-Нейбауера в модификации Курсанова [7].

Воздушно-сухие образцы листьев и корневищ с корнями анализировали на содержание золы, влаги и высокомолекулярных компонентов. Общее содержание золы в листьях составило 12,30%, а в корневищах с корнями – 16,20%. При этом влажность определяли 4,79 и 5,53% в листьях и корневищах с корнями соответственно.

В результате последовательной экстракции сырья *I. ensata* различными растворителями установлено, что листья и корневища с корнями содержали минимальную фракцию, экстрагируемую хлороформом, а доминирующей являлась фракция, извлекаемая водой (табл.).

Моносахара накапливаются в любой живой клетке в процессе фотосинтеза и используются затем для биосинтеза полисахаридов, гликозидов, аминокислот, полифенолов и др. В листьях и корневищах с корнями *I. ensata* обнаружены арабиноза, галактоза и ксилоза.

Полярный растворитель – вода обладает способностью растворять соли алкалоидов, сердечные гликозиды, антрагликозиды, сапонины, фурокумарины, витамины С, К, Р, РР, органические кислоты, соли, сахара, слизи и др. У *I. ensata* эктсрактивных веществ больше определялось в корневищах с корнями – 13,54%. Общее содержание экстрактивных веществ в листьях составило 16,95%, в корневищах с корнями – 20,78%.

Определение количественного содержания групп биологически активных веществ показало следующее:

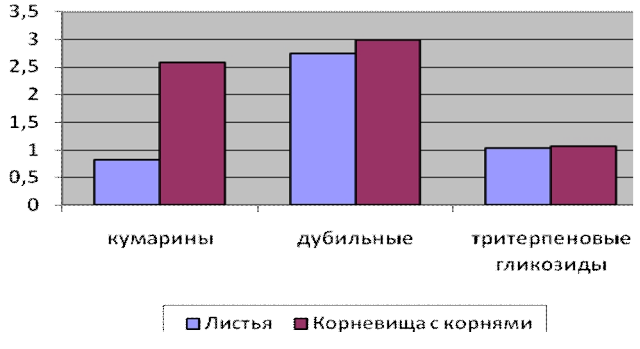
– содержание кумаринов в листьях – 0,82%, в корневищах с корнями – 2,59%;

– содержание дубильных веществ в листьях – 2,74%, в корневищах с корнями – 2,99%.

– содержание тритерпеновых гликозидов в листьях – 1,03%, в корневищах с корнями – 1,07% (рис.)

Содержание экстрактивных веществ I. ensata осеннего сбора при последовательной экстракции

Растворитель	В листьях	В корневищах с корнями
Гексан	2,70	2,96
Хлороформ	1,33	1,20
96%-ный раствор этанола	7,02	3,08
Вода	5,90	13,54
Общее содержание	16,95	20,78



Количественное содержание групп биологически активных веществ в сырье *I. ensata*

Изучение химического состава показало, что суммарное содержание экстрактивных веществ в корневищах с корнями *I. ensata* больше, чем в надземной части. Исследованные БАВ (кумарины, дубильные вещества, тритерпеновые гликозиды) также преобладают в подземных органах объекта исследования.

Список литературы

1. Долганова З.В. Особенности роста и развития сортов и гибридов ириса в условиях лесостепи Алтайского края // Материалы II Московского междунар. симпозиума по роду Ирис «Iris-2011». М., 2011. С. 173–179.
2. Тахтаджан А.Л., Фёдорова А.А. Жизнь растений: в 6 томах. Т. 6. Цветковые растения. М., 1982. 543 с.
3. Пряхина Н.И., Блинова К.Ф. С-гликозиды лютеолина из Iris ensata // Химия природных соединений. 1984. №1. С. 109–110.
4. Harborne J. B., Williams C. A. The phytochemical richness of the *Iridaceae* and its systematic significance // Annali di botanica. 2000. Vol. LVIII. Pp. 43–50.
5. Hostettmann K., Hostettmann M. Xanthones. In: Methods in Plant Biochemistry: 1. Plant Phenolics / J.B. Harborne, ed. London: Academic Press, 1989. Pp. 493–508.
6. Фруентов Н.К. Лекарственные растения Дальнего Востока. Изд. 3, расшир. и доп. Хабаровск: Хабаровское книжное издательство, 1987. 349 с.
7. Государственная фармокопея СССР. Общие методы анализа. М., 1987. Вып. 1. 335 с.
8. Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Технология производства и анализ фитопрепаратов. Алматы, 2011. 360 с.

СОДЕРЖАНИЕ ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ В ЛИСТЬЯХ РАЗЛИЧНЫХ СОРТОВ *CYNARA CARDUNCULUS* L.

Г.А. Панкратова, Н.И. Алмакаева, Е.В. Семенова, О.М. Мельников, Е.В. Тихонова

ЗАО «Эвалар», ул. Социалистическая, 23/6, Бийск, 659332 (Россия), e-mail: tev@evalar.ru

Артишок испанский (*Cynara cardunculus* L., синоним *Cynara scolymus* L., или Артишок посевной) – вид многолетних растений рода Артишок (Cynara) семейства сложноцветные, произрастает в Европе и Азии. В листьях артишока содержатся флавоноидные гликозиды – производные лютеолина – цинарозид, сколимозид и цинаротризид; фенолкарбоновые кислоты (кофейная, хлорогеновая (3-кофеоилхинная), неохлорогеновая, 4-о-кофеоил-кофеил-D-хинная). Кроме того, в составе растения найдены гликолевая и глицериновая кислоты, полисахарид инулин, лактоны, горечи. Цветоложе содержит белковые вещества, углеводы, каротин, инулин, в большом количестве витамины – тиамин, рибофлавин, аскорбиновую кислоту [1–4].

Установлено, что артишок обладает гипоазотемическим, желчегонным и антигепатотоксическим (стимулирование желчеобразовательной функции печени) действием. Снижает уровень холестерина в крови за счет активации его метаболизма (препараты показаны людям пожилого возраста и больным атеросклерозом), улучшает обмен веществ, облегчает пищеварение (особенно у людей с повышенной кислотностью желудочного сока) [5, 6].

Из литературных данных [1, 3] известно, что содержание биологически активных компонентов в зависимости от сорта артишока сильно различается. Поэтому с целью подбора оптимального вида сырья на плантациях ЗАО «Эвалар» в окрестностях г. Бийска вырастили и собрали листья артишока нескольких сортов. Высушенные образцы проанализировали методом ВЭЖХ на содержание хлорогеновой кислоты (требование Европейской фармакопеи к сырью – 0,8%) и суммы гидроксикоричных кислот (∑ ГК) в пересчете на хлорогеновую. Результаты анализов представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 следует, что содержание нормируемых компонентов в зависимости от сорта артишока действительно различается. Из изученных нами сортов минимальные значения у сортов Гурман и Белый гигант 0,2 и 0,5% хлорогеновой кислоты (ХК), и 0,3 и 0,8% суммы гидроксикоричных кислот в пересчете на хлорогеновую соответственно, а максимальное – 1,5 и 2,6% у сорта Султан.

Таблица 1. Содержание БАВ в листьях артишока различных сортов

Сорт	Дата сбора	Содержание хлорогеновой кислоты, %	Содержание ∑ ГК в пересчете на хлорогеновую, %
Заморский деликатес	04.09.15	1,0	2,6
Белый гигант	20.09.16	0,5	0,8
Султан	20.09.16	1,5	2,6
Красавец	20.09.16	0,6	1,4
Гурман	20.09.16	0,2	0,3
Артист	16.09.16	1,1	2,0

Проведенный литературный обзор показал, что экстракт артишока получают из свежих и высушенных листьев артишока. Для выбора оптимального вида сырья провели экстракцию сухих и свежих листьев артишока сорта Артист, собранных в фазу вегетации – начала цветения. Одну часть свежего сырья использовали для экстракции в течение 5 ч после срезки, другую часть листьев высушили в лабораторных условиях в сушильных шкафах с конвекцией при температуре 60 °С. Средний выход сухого сырья составил около 15% от массы свежего. Содержание общей золы в листьях составило 14% (требование Европейской фармакопеи – не более 20%). Экстрагент – вода, соотношение сырье:экстрагент – 1 : 3–4, температура – 100 °С. Сырье заливали горячей водой, продолжительность экстракции отслеживали по увеличению сухого остатка во времени. По результатам опытов оптимальное время составило 1,5 ч, сухой остаток при этом составил 1,7%. Экстракт упаривали на ротационном испарителе при 60 °С, затем до сухого состояния сушили в вакууме при 50 °С. Информация по содержанию нормируемых компонентов в полученных образцах приведена в таблице 2.

Из результатов таблицы 2 следует, что при использовании свежего сырья полученный экстракт содержит больше как хлорогеновой кислоты, так и суммы гидроксикоричных кислот, поэтому предпочтительнее для экстракции действительно использовать свежее сырье.

В продолжение исследований в лабораторных условиях провели водную экстракцию свежих листьев артишока различных сортов. Листья предварительно измельчили на кусочки высотой до 1 см. Экстракцию проводили при температуре кипения воды в течение 1,5 ч (модуль экстракции 1:2-3), затем жидкий экстракт фильтровали через тканевый фильтр, упаривали до густого состояния на ротационном испарителе при 60 °С, а до сухого – сушили в вакууме при 50 °С. В сухих экстрактах определяли содержание хлорогеновой кислоты (требование Европейской фармакопеи к экстракту – 0,6%) и гидроксикоричных кислот в пересчете на хлорогеновую. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.

Анализ результатов таблицы 3 показал, что в лабораторных условиях возможно получить сухой экстракт, удовлетворяющий требованиям спецификации к этому виду сырья для производства БАД – содержание ХК не менее 0,84%, суммы ГК – не менее 4,3%. Сорт Артист при этом отличается от других сортов меньшим содержанием экстрактивных веществ – 1,7% (в других сортах – 3,4–4,0%).

Далее проводилась предварительная отработка условий экстракции листьев артишока. Водную экстракцию сорта Артист проводили посредством настаивания массы и контроля по сухому остатку в двух температурных режимах – при 80 и 100 °С. Из таблицы 4 следует, что экстракт, полученный при 80 °С, содержит больше хлорогеновой кислоты и суммы гидроксикоричных кислот, т.е. для более полного экстрагирования достаточно температуры ниже температуры кипения экстрагента.

Исследовали также возможное влияние степени измельчения на параметры экстракции и качество полученных экстрактов. Для этого одну порцию свежих листьев артишока сорта Артист разрезали на кусочки размером около 1 см, а вторую – на шнековом измельчителе. Продолжительность экстракции в первом случае составила 1,5 ч, а во втором – 0,5 ч. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 2. Содержание БАВ в образцах листьев и экстрактов артишока сорта Артист

Образец	Содержание хлорогеновой кислоты, %	Содержание ∑ ГК в пересчете на хлорогеновую, %
Артишока листья сухие	1,2	2,0
Экстракт свежего листа	2,7	9,7
Экстракт сухого листа	2,1	5,2

Таблица 3. Содержание БАВ в сухих экстрактах листьев артишока

Сорт	Сухой остаток, %	Содержание ХК, %	Содержание ∑ ГК в пересчете на ХК, %
Султан	3,7	4,1	12,2
Красавец	4,0	5,1	16,7
Белый гигант	3,4	4,2	9,6
Артист	1,7	5,1	10,1

Таблица 4. Экстракция листьев артишока при различных температурах

Образец	Содержание ХК, %	Содержание ∑ГК в пересчете на ХК, %
Артишока листья сухие	1,2	2,0
Сухой экстракт свежего листа, 80 °С	4,6	10,5
Сухой экстракт свежего листа, 100 °С	2,7	9,7

Таблица 5. Влияние степени измельчения сырья на содержание БАВ в экстрактах

Измельчитель	Модуль экстракции, г/г	Сухой остаток, %	Расчетный выход, г	Содержание ХК, %	Содержание ГК в пересчете на ХК, %
Нож	1:2,1	1,7	20	5,1	10,1
Шнек	1:1,3	2,4	32	2,7	4,2

Как следует из таблицы 5, увеличение степени измельчения сырья не привело к увеличению нормируемых показателей в экстракте. Самое низкое содержание гидроксикоричных кислот в различных экстрактах, полученных из листьев сорта Артист, найдено в образце, полученном после измельчения листьев шнеком.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что изначально листья артишока различных сортов содержат разное количество экстрактивных веществ, хлорогеновой кислоты и гидроксикоричных кислот. При производстве предпочтительна экстракция свежего сырья, так как в этом случае извлекается большее количество гидроксикоричных кислот. Экстракцию следует проводить при температуре 80 °С. Измельчения свежих листьев на кусочки размером 0,5-1,0 см будет достаточно.

Список литературы

1. Lombardo S., Pandino G., Ierna A., Mauromicale G. Variation of polyphenols in a germplasm collection of globe artichoke // Food Res. Int. 2012. Vol. 46, N2. Pp. 544–551.
2. Pandino G., Courts F.L., Lombardo S., Mauromicale G., Williamson G. Caffeoylquinic acids and flavonoids in the immature inflorescence of globe artichoke, wild cardoon, and cultivated cardoon // J. Agr. and Food Chem. 2010. Vol. 58, N2. Pp. 1026–1031.
3. Romani A., Pinelli P., Cantini C., Cimato A., Heimler D. Characterization of Violetto di Toscana, a typical Italian variety of artichoke (*Cynara scolymus* L.) // Food Chem. 2006. Vol. 95. N2. Pp. 221–225.
4. Mulinacci N., Prucher D., Peruzzi M., Romani A., Pinelli P., Giaccherini C., Vincieri F. F. Commercial and laboratory extracts from artichoke leaves: estimation of caffeoyl esters and flavonoidic compounds content // J. Pharm. and Biomed. Anal. 2004. Vol. 34. N2. Pp. 349–357.
5. Заявка 10029047 (Германия). Anticholestatisches Arzneimittel / J. Eich, R. Gebhardt / 20.12.2001.
6. Лунева И.Л., Челомбитько В.А., Далганенко Л.Г. Фармакологический спектр активности препаратов из артишока колючего (*Cynara scolymus* L.) // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: сб. науч. тр. Пятигорск, 2003. С. 56–57.

ВЛИЯНИЕ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ НА РОСТ И РАЗМНОЖЕНИЕ *PSEUDOMONAS AERUGINOSA*

И.Д. Зыкова, Л.С. Тирранен

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660075 (Россия), e-mail: izykova@sfu-kras.ru

Pseudomonas aeruginosa – аэробная условно-патогенная грамотрицательная подвижная палочка (синегнойная) – широко распространена в окружающей среде. В микрофлоре у здоровых людей ее определяют достаточно редко. Вероятность носительства повышается у пациентов, находящихся на стационарном лечении. Источник *P. aeruginosa* – практически любые предметы (умывальные раковины, водопроводные краны, покрытые дезинфицирующими средствами поверхности) по истечении 24 ч после дезинфекции.

Инфекции (в частности ожоговые), вызванные *P.aeruginosa*, плохо поддаются антибиотикотерапии [1]. Профилактика синегнойной инфекции сложна, так как *P.aeruginosa* устойчива к действию многих антисептиков и дезинфектантов. Синегнойная палочка может долго существовать в растворах фурацилина, используемого для промывания ран и для хранения катетеров и хирургического инструмента, может вырабатывать вещества, способные нейтрализовать некоторые средства дезинфекции.

Высока частота встречаемости антибиотикорезистентных штаммов *P.aeruginosa* [2]. Поэтому актуальными в наше время остаются исследования природных биологически активных веществ, в частности эфирных масел дикорастущих растений, позволяющих ввести в медицинскую практику фармацевтические субстанции, обладающие антибактериальными свойствами, не снижающие свою эффективность со временем и не вызывающие привыкания к ним организма. Микробы при длительном контакте с эфирными маслами практически не вырабатывают к ним устойчивости.

Цель работы – изучить антимикробные свойства дикорастущих растений Сибирского региона по отношению к штамму P.aeruginosa и выявить наиболее перспективные образцы для профилактики внутрибольничных инфекций.

Материал для исследования – эфирные масла соцветий лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria*), соцветий володушки золотистой (*Bupleurum aureum*), надземной части чистотела большого (*Chelidonium majus*), тимьяна енисейского (*Thymus jenisseensis*), душицы обыкновенной (*Origanum vulgare*), надземной части тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium*), репешка обыкновенного (*Agrimonia eupatoria*), незабудки душистой (*Myosotis suaveolens*), мяты канадской (*Mentha Canadensis*), вислоплодников борщевика рассеченного (*Heracleum dissectum*), пастернака лесного (*Pastinaca sylvestris*) и веха ядовитого (*Cicuta virosa*).

Эфирные масла получали методом исчерпывающей гидропародистилляции. Компонентный состав определяли методом хромато-масс-спектрометрии [3].

Антимикробную активность эфирных масел оценивали по разнице в размерах диаметра колоний тест-бактерий *P.auruginosa* в опыте и контроле [4]. Контролем служили тест-бактерии, соединенные с 0,5 мл дистиллированной воды. Воздействие эфирного масла на тест-культуру оценивали как положительное (стимулирующее) или отрицательное (бактериостатическое или бактерицидное), когда размер колоний тест-культур в опыте был соответственно достоверно увеличен или снижен по сравнению с контролем. Если размер колоний в опыте достоверно не отличался от контроля, действие эфирного масла оценивали как индифферентное. Все эксперименты проведены в 5-кратной повторности.

Статистическую обработку проводили по Г.Ф. Лакину [5]. Учитывали среднюю арифметическую величину диаметра колоний ( ), ошибку средней арифметической (m). Критерием оценки служила стандартная величина нормированного отклонения (t_{st}), с которой сравнивалось фактическое значение этого критерия ($t_{разности}$) для трех уровней значимости (95, 99 и 99,9%).

Анализ результатов, представленных в таблице, показывает, что среди дикорастущих растений Сибирского региона сдерживают рост и размножение P.aeruginosa эфирные масла соцветий володушки золотистой, надземной части чистотела большого, душицы обыкновенной, незабудки душистой, семян пастернака лесного и веха ядовитого. Наиболее перспективными в плане борьбы с исследуемым штаммом являются эфирные масла лабазника вязолистного и репешка обыкновенного, проявляющих по отношению к *P. aeruginosa* бактерицидное действие.

Реакция эфирного масла некоторых дикорастущих растений Сибирского региона по отношению к *P.aeruginosa*

Растение	$\bar{M}$±m		t*	Действие
	контроль	опыт		
Filipendula ulmaria	8,22±0,18	0 ± 0	45,90	Бактерицидное
Thymus jenisseensis	10,20±0,55	6,16±0,21	8,83	Бактериостатическое
Bupleurum aureum	8,04±0,11	7,14±0,11	5,60	Бактериостатическое
Chelidonium majus	9,92±0,19	8,64±0,32	3,42	Бактериостатическое
Origanum vulgare	10,20±0,55	8,50±0,07	3,04	Бактериостатическое
Achillea millefolium	10,20±0,55	6,92±0,34	5,07	Бактериостатическое
Agrimonia eupatoria	8,22±0,18	0 ± 0	45,90	Бактерицидное
Heracleum dissectum	8,36±0,10	7,56±0,23	2,01	Индифферентное
Mentha canadensis	10,20±0,55	9,88±0,67	0,37	Индифферентное
Pastinaca sylvestris	6,14±0,09	4,04±0,15	8,80	Бактериостатическое
Cicuta virosa	10,20±0,55	8,20±0,27	3,24	Бактериостатическое
Myosotis suaveolens	6,59±0,07	7,32±0,24	2,93	Бактериостатическое

Примечание. t^* – t разности достоверно при $t_{st} \geq 2,57$ для p = 0,95; при $t_{st} \geq 4,03$ для p = 0,01; при $t_{st} \geq 6,86$ для p = 0,001.

Известно, что антимикробная активность эфирного масла связана с его компонентным составом, функциональными группами основных соединений и их синергетическими эффектами [6]. Можно предположить, что бактерицидное действие эфирных масел соцветий лабазника вязолистного и надземной части репешка обыкновенного обеспечено наличием салициловой кислоты, салицилатов, а также сложных эфиров салициловой кислоты – метилсалицилатов в их составе. Благодаря присутствию этих компонентов исследуемые эфирные масла полностью застывают при температуре 18-20 °С.

Таким образом, выявленные бактерицидные свойства позволят со временем отечественным эфирным маслам соцветий лабазника вязолистного и надземной части репешка обыкновенного конкурировать с эфирным маслом чайного дерева (растения тропического происхождения), проявляющего аналогичные свойства. Пропитка медицинских повязок и бинтов мазями и кремами на их основе позволит ускорить заживление ожоговых ран, а также повысить эффективность в борьбе с внутрибольничными инфекциями.

Список литературы

1. Алексеев А.А., Крутиков М.Г., Яковлев В.П. Ожоговая инфекция. Этиология, патогенез, диагностика, профилактика и лечение. М., 2010. 416 с.
2. Ильина В.Н., Беккер Г.Г., Евстропов А.Н. Резистентность основных грамотрицательных возбудителей госпитальных инфекций в Новосибирском ожоговом центре // Новые методы диагностики и лечения заболеваний и управления в медицине: сборник науч. трудов науч.-практ. конф. Новосибирск, 2000. С. 201.
3. Зыкова И.Д., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирных масел дикорастущих лекарственных растений флоры Сибири. Красноярск, 2014. 216 с.
4. Тирранен Л.С. Роль летучих метаболитов в межмикробном взаимодействии. Новосибирск, 1989. 104 с.
5. Лакин Г.Ф. Биометрия. М., 1990. 352 с.
6. Войткевич С.А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии. М., 1999. 282 с

БИОГЕНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Д.С. Круглов

Новосибирский государственный медицинский университет, Красный проспект, 52, Новосибирск, 630091 (Россия), e-mail: kruglov_ds@mail.ru

Лекарственные растения широко используются для изготовления фитопрепаратов, применяемых как лекарственные средства в фитотерапии различных заболеваний. Вполне естественно, что фармакологическая активность таких лекарственных средств определяется комплексом биологически активных соединений (БАС), которые извлекаются из растительного сырья. Комплекс БАС в составе любого растения представлен разнообразными химическими соединениями, синтезируемыми в биохимических реакциях первичного и вторичного метаболизма. Для проведения эффективного скрининга растений с целью поиска новых лекарственных видов, а также для разработки методов стандартизации лекарственного растительного сырья важна научно обоснованная классификация БАС растительного происхождения. В принятой в фармации классификации БАС растительного происхождения нет последовательности и единообразного подхода, зачастую преобладают архаизмы и устойчивые сленговые понятия.

Так, термин «сердечные гликозиды», широко используемый в фармации [2], не имеет ничего общего с классификацией гликозидов по типу связи генина с агликоном. Соединения, которые относят к этому классу, представляют собой типичные О-гликозиды и широко распространены в растениях, а их агликоны имеют порой совершенно разную химическую структуру и, тем более, биогенетическое происхождение.

Группа «дубильные вещества» включают две группы совершено разных по химической структуре и по биогенезу соединений подобных, но не идентичных по своей фармакологической активности. Гидролизуемые дубильные вещества (таннины) представляют собой сложные эфиры галловых кислот и глюкозы, которые обладают способностью необратимо связывать белки коллагена и проявлять именно «дубящие» свойства. В то же время конденсированные «дубильные вещества» – по сути полифлавановые соединения [4], проявляющие свойства обратимо связывать белки, оказывая вяжущее действие. Конденсированные дубильные вещества часто называют «чайными таннинами», что позволяет использовать для их обозначения термин «тенинны».

В существующей классификации сапонинов выделяют тритерпеновые сапонины и стероидные сапонины или даже «тритерпеновые сапонины стероидного происхождения» [2]. Вместе с тем любые сапонины имеют своим биогенетическим предшественником тритерпеновое соединение сквален [5], и в этом случае все сапонины могут быть только тритерпеновой природы и различаются только структурой. Сквален, являясь незамкнутым тритерпеном, в котором две сесквитерпена фарнезилпирофосфата полимеризовались по типу «хвост к хвосту», термодинамически неустойчив и быстро циклизуется с образованием или циклопентанпергидрофенантренового углеродного скелета (стеран – 17 атомов углерода в скелете) или циклогексанпергидрофенантренового скелета с 18 углеродными атомами (пергидрохризен) [6]. В этой связи термин «тритерпеновые сапонины стероидного происхождения» является абсурдным по своей сути, и правильнее говорить только о сапонинах стероидной структуры. Более того, синтез тритерпенов и других терпеноидов в растительной клетке разнесен компартаментно – тритерпены синтезируются в цитоплазме, а остальные терпеноиды в пластидах. В таком случае целесообразно ввести понятие «сапонины стероидной структуры» и «сапонины хризеновой структуры», а в свою очередь рассматривать «сердечные гликозиды» как частный случай сапонинов стероидной структуры, имеющих в 17-м положении ненасыщенное лактоное кольцо и дезоксисахара в геннином части соединения.

Классификация фенольных соединений многообразна – от классификации по функциональным группам [3] до классификации по виду углеродного скелета и смешанных классификаций. Вместе с тем широко используемая классификация фенольных соединений как производных фенилпропаноидов [1] имеющих скелет C_6-C_3 непоследовательна и запутана, в частности, весьма спорна группа фенилпропаноидов «фенилэтаноидного происхождения», так как все соединения типа C_6–C_n при $n \leq 2$ происходят при декарбоксилировании фенилпрапаноидного предшественника.

Традиционно именуемая группа «антраценпроизводные соединения» по сути не является производными антрацена, потому что в растениях сам антрацен не синтезируется, а указанные соединения образуются или через ацетатно-малонатный путь биосинтеза (1,8-антрахинон – подгруппа хризацина), или в результате взаимодействия шикимовой и мевалоновой кислот (1,2-антрахинон – подгруппа ализарина). В этой связи целесообразно использовать термин «антраценоиды» для названия этой группы БАС.

В связи с вышеизложенным логично и обоснованно классифицировать БАС растительного происхождения, исходя из особенностей их биосинтеза в растениях. В процессе поиска биогенетических предшественников основных групп БАС целесообразно выделить следующие типы метаболизма [5]:

1. Углеводно-липидный метаболизм – здесь синтезируются моно-, олиго и полисахариды, высшие жирные кислоты, липиды, а также, в цикле Кребса, карбоновые кислоты.

2. Изопреноидный метаболизм.

3. Фенольный метаболизм.

4. Азотный метаболизм – в процессе азотного метаболизма синтезируются как первичные метаболиты – протеиногенные аминокислоты, так и вторичные, которые включают наряду с алкалоидами цианогенные гликозиды и непротеиногенные аминокислоты.

В целом, с учетом вышесказанного биогенетическая классификация БАС растительного происхождения может быть представлена в виде, представленном на рисунке.

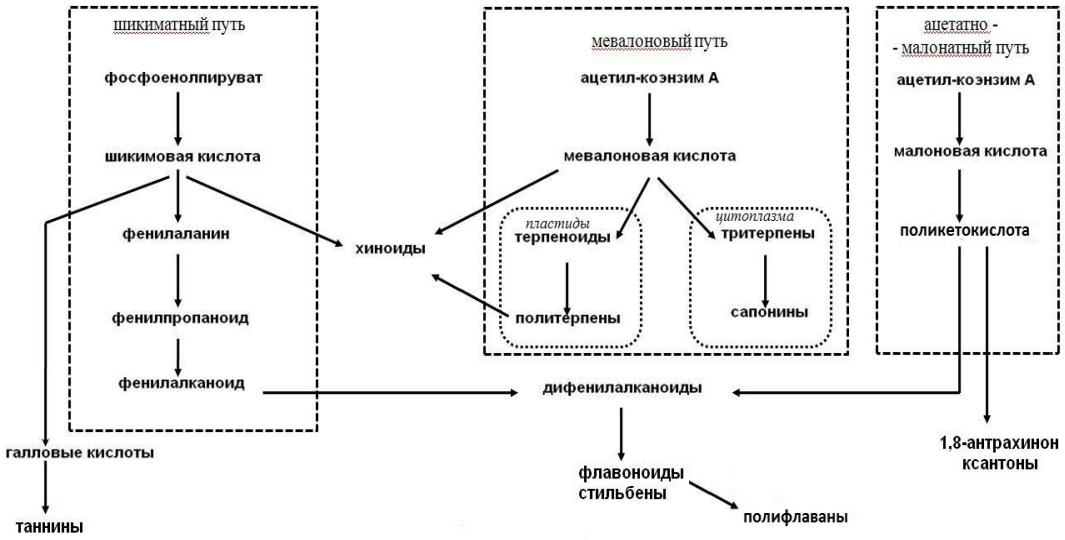


Схема биосинтеза различных групп биологически активных соединений растительного происхождения

В группу хиноидов включены соединения, образуемые из шикимовой кислоты (гидро-, нафто-, и бензохиноны), а также в результате взаимодействия шикимовой и мевалоновой кислот – 1,2-антрахинон (ализарин) и в результате присоединения политерпеновой цепи – убихинон и филлохинон.

Выводы:

1. Предложенная биогенетическая классификация позволяет непротиворечиво распределить БАС растительного происхождения по группам в соответствии с их химическими и фармакологическими свойствами.

2. Использование предложенной биогенетической классификации позволяет более эффективно осуществлять скрининг новых лекарственных растений и объективизировать стандартизацию лекарственного растительного сырья

Список литературы

1. Куркин В.А. Фенилпропаноиды – перспективные природные биологически активные соединения. Самара, 1996. 80 с.
2. Куркин В.А. Фармакогнозия. Самара, 2007. 1239 с.
3. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Г.А.,Толстиков Г.А. Природные флаваноиды. Новосибирск, 2007. 232 с.
4. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: Биохимия,биофизика, медицина. Пущино, 2013. 320 с.
5. Хелдт Г.-В. Биохимия растений. М., 2014. 471с.
6. Breitmaier E. Terpenes. Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones. Germany,WILEY-VCH Verlag GmbH, 2006. 214 p.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СПИРТОВОГО ЭКСТРАКТА КОРНЕЙ *ARCTIUM LAPPA*

В.О. Цветков, Я.П. Лебедев, Г.В. Мусыргалина

Башкирский государственный университет, Уфа (Россия)

Введение. Корень *Arctium lappa* L. – официнальное сырье как в Российской Федерации [1], странах ЕС, так и в Китае и Корее. В Китае в медицинских целях используют также семянки лопуха *Fructus Arctii* [2]. Корни *Arctium lappa* используют в Восточной Азии в качестве гарнира, в Европе как суррогат кофе и сырье для пивоварения [3]. Лопух введен в культуру, известно много его сортов: Takinogawa, Ooura, Ha Gobo, Velcro, Watanabe Early, Самурай.

Препараты из корней лопуха эффективны при лечении желудочно-кишечных и онкологических заболеваний [4, 5]. Особенно важна способность лигнанов лопуха блокировать арилгидрокарбоновые рецепторы (AhR) в ответ на воздействие галогенорганических ксенобиотиков, и оказывать воздействие на процессы пролиферации и дифференциации клеток. Так, арктиин из семянок *A. lappa* тормозит развитие опухолей, индуцированных 2-амино-1-метил-6-фенилимидаз[4,5-b]пиридином [6].

Ранее нами было показано наличие в гексановом экстракте корней *A. lappa* органических соединений с ненасыщенными связями, таких как 7,10,13-гексадекатриеналь, 9,12,15-октатриен-1-ол, линолевая кислота, эйкозан и токоферол. Корни растений, отобранных в республике Башкортостан, богаты также стероидными соединениями, которые представлены стигмастан-3,5-диеном, стигмастан-3,5,22-триеном, кампестеролом, стигмастеролом, гамма-ситостеролом, стигмаста-3,5-диен-7-оном [7]. Известно что, указанные соединения оказывают антиатерогенное действие на организм, что свидетельствует о перспективности включения продуктов на основе *A. lappa* в рацион лиц, страдающих атеросклерозом.

Вместе с тем состав биологически активных соединений корней лопуха изучен недостаточно. Учитывая изложенное, нами проведены исследования состава этанольного экстракта корней *A. lappa,* собранных в Мелеузовском районе РБ.

Материалы и методы исследований. Образцы корней лопуха первого года вегетации были отобраны в мае 2016 года. Экстракцию липофильных соединений из корней *A. lappa* проводили этанолом в аппарате Сокслета. Полученный экстракт исследовали методом газовой хроматографии, на газовом хроматографе Trace 1310 ГХ с масс-селективным детектором Thermo ISQ

Результаты и обсуждение. Так же, как в гексановом экстракте, в спиртовом экстракте обнаружено полииновое соединение 7,10,13-гексадекатриеналь (рис. 1).

Полиины проявляют противовоспалительную, антикоагулянтную, антибактериальную, противотуберкулезную, противогрибковую, противовирусную, нейрозащитную и нейротоксическую активности. Установлено и иммуностимулирующее влияние [8]. В доступной нам литературе мы не нашли данных о присутствии в корнях лопуха данного полиина, его присутствие доказано в эфирном масле роголистника темно-зеленого *C. demersum* [9]. В основном указывается на наличие в лопухе 1,11-тридекадиена-3,5,7,9-тетраина, 1,3,11-тридекатриена-5,7,9триина и 1-тридецен-3,5,7,9,11-пентаина [10].

С наличием полиацетиленовых соединений связывают высокую антибактериальную активность экстрактов из различных органов *A. lappa* по отношению к грамположительным и грамотрицательным микроорганизмам *Escherichia coli, Shigella flexneri, Shigella sonnei*), *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis, Mycobacterium smegmatis* и пр.[11].

В спиртовом экстракте идентифицирован также лупановый тритерпеноид – лупеол, известный как активный цитостатик (рис. 3).

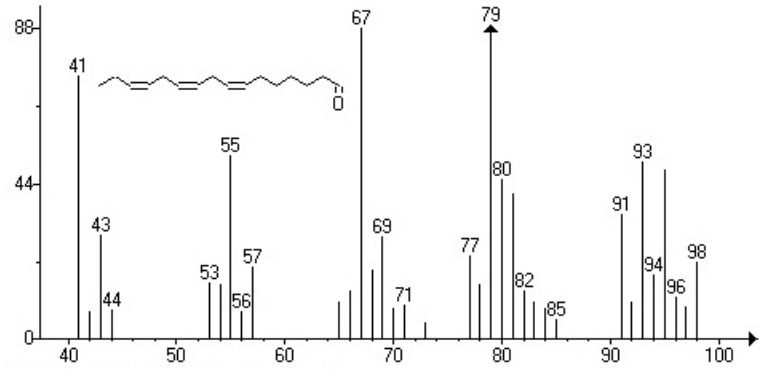


Рис. 1. Хромато-масс-спектр 7,10,13-гексадекатриеналя

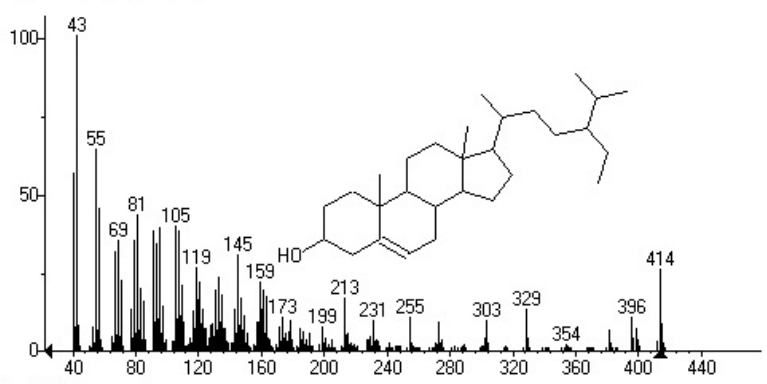


Рис. 2. Хромато-масс-спектр β-ситостерола

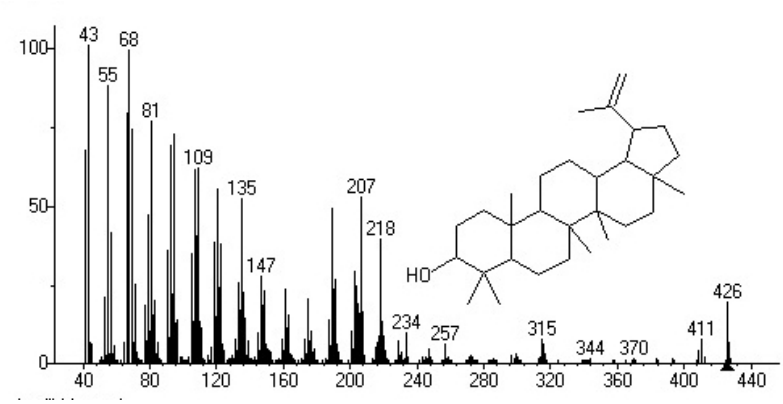


Рис. 3. Хромато-масс-спектр лупеола

Лупеол вызывает супрессию роста клеток промиелоцитарного лейкоза человека HL-60, индуцируя их апоптоз. Кроме того, установлено селективное каталитическое инги-бирование человеческой топоизомеразы II под действием лупеола. Лупеол снижает риск формирования камней в почках путем предотвращения повреждения тканей почек, усиления мочегонного эффекта, на основании чего его относят к уролитикам [12, 13].

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о наличии в экстракте биологически активных веществ как противоопухолевого, так и антибактериального действия. Впервые показано наличие в корнях башкирских образцов потенциального цитостатика – 7,10,13-гексадекатриеналя.

Список литературы

1. Лопуха корни ФС.2.5.0025.15
2. National Commission of Chinese Pharmacopoeia. Beijing: China Medical Science Press; 2010. Pharmacopoeia of Peoples Republic of China.
3. Chinese and Related North American Herbs. Phytopharmacology and Therapeutic Values Thomas S.C. Li, Ph.D. 611 p.
4. Orzechowski A., Ostaszewski P., Jank M., Berwid S. Bioactive substances of plant origin in food - impact on genomics// Reproduction Nutrition Development, EDP Sciences. 2002. Vol. 42 (5). Pp. 461–470
5. Chana Yuk-Shing et al. A review of the pharmacological effects of Arctium lappa (burdock) // Inflammopharmacology. 2011. Vol. 19, N5. Pp. 245–254
6. Hirose M., Yamaguchi T., Lin C., et al. Effects of arctiin on PhIP-induced mammary, colon and pancreatic carcinogenesis in female Sprague-Dawley rats and MeIQx-induced hepatocarcinogenesis in male F344 rats // Cancer Lett. 2000. 155. Pp. 79–88.
7. Мусыргалина Г.В., Баширова Р.М., Галкин Е.Г., Ибрагимов Р.И., Фаттахов А.Х. Биологически активные соединения корней Arctium lappa L. // Фундаментальные основы современных аграрных технологий и техники: материалы Всеросс. молодежн. науч.-практ. конф. 2015. С. 106–108.
8. Коновалов Д.А. Природные полиацетиленовые соединения // Фармация и фармакология. 2014. №4. С. 23–47.
9. Курашов Е.А., Митрукова Г.Г., Крылова Ю.В. Компонентный состава эфирного масла Ceratophyllum demersum (Ceratophyllaceae) в течение вегетации // Растительные ресурсы. 2014. Т. 50, вып. 1. С. 132–144.
10. Schulte K.E. et al. Polyacetylenes in burdock root // Arzneimittelforschung. 1967. Vol. 17. Pp. 829–833.
11. Barnes J., Anderson L.A., Phillipson J.D. Herbal Medicines. Third Edition. Pharmaceutical Press (an imprint of RPS Publishing): London, 2007. Pp. 102–104.
12. Толстикова Т.Г., Сорокина И.В., Толстиков Г.А., Толстиков А.Г., Флехтер О.Б. Терпеноиды ряда лупана – биологическая активность и фармакологические перспективы. I. Природные производные лупана (обзорная статья) // Биоорг. химия. 2006. Т. 32 (1). С. 42–55.
13. Anubhav Nagal, Rajeev K. Singla Herbal Resources with Antiurolithiatic Effects: A Review // Indo Global J. of Pharmaceutical Sciences. 2013. Vol. 3 (1). Pp. 6–14.

МЕТОДЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ ФЕНИЛПРОПАНОИДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА И ИДЕНТИФИКАЦИИ ОБЪЕКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Е.И. Черняк, С.В. Морозов

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: chernyak329@mail.ru

Методы хроматографического профилирования («отпечатки пальцев», «fingerprint») с использованием жидкостной и газовой хроматографии с различными типами детекторов являются основными подходами для анализа и идентификации объектов растительного происхождения. В последние годы это становится крайне актуальным ввиду роста интереса к традиционной медицине и фитопрепаратам.

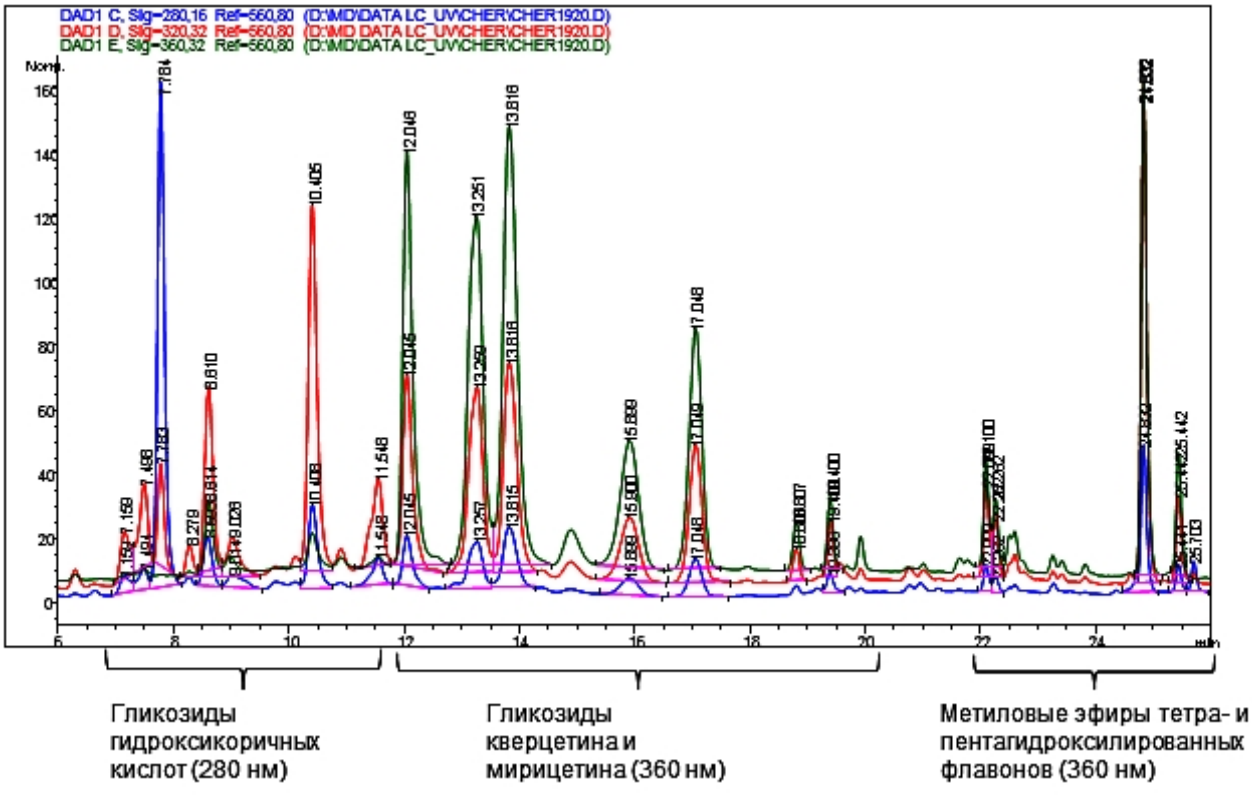
Одной из основных групп биологически активных соединений растительного происхождения являются фенилпропаноиды. Фенилпропаноиды – это соединения, содержащие в структуре один или несколько C_6-C_3 фрагментов, представителями которых являются гидроксикоричные кислоты, флавоноиды, лигнаны, флаволигнаны, антоцианы и др., проявляющие широкий спектр фармакологической активности: адаптогенной, иммуномодулирующей, противовирусной, противовоспалительной, гепатопротекторной, антимикробной, нейротропной, антиоксидантной и др. Эти соединения в последнее время широко используются для направленных синтетических трансформаций.

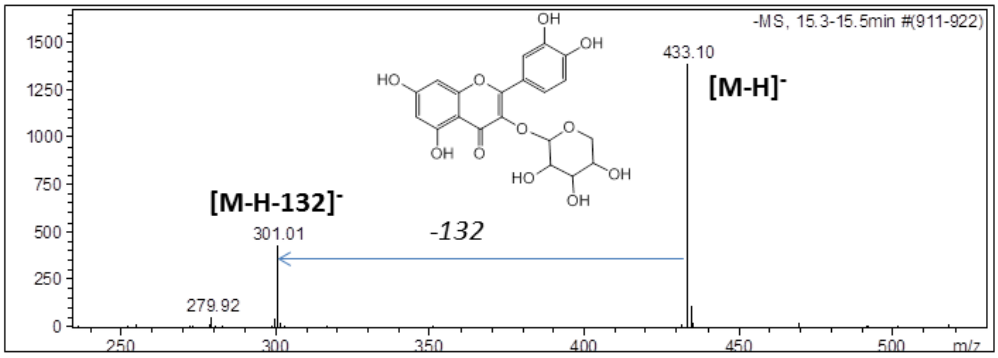
Индивидуально-групповая идентификация сложных природных смесей фенилпропаноидов включает стандартизацию экстракционных и хроматографических методов, анализ хроматографических профилей, времен удерживания, УФ- и масс-спектров, УФ- и масс-спектральных отношений, выявление характерных фрагментных ионов. В результате таких исследований устанавливаются идентификационные характеристики и появляются возможности распознавания «химического образа» объектов идентификации. УФ-спектры фенилпропаноидов, как правило, имеют нескольких полос поглощения, поэтому детектирование при ВЭЖХ/УФ-анализе ведется по наиболее характерным для этих соединений длинам волн: 280 нм – катехины, флаванонолы, лигнаны, флаволигнаны, 320 нм – гидроксикоричные кислоты, кумарины, 360 нм – флавононолы, 520 нм – антоцианы. В условиях масс-спектрометрического детектирования для гликозидов фенилпропаноидов практически всегда удается зарегистрировать осколочный ион, соответствующий отрыву гликозидного фрагмента.

В рамках разрабатываемого подхода нами получены высокоинформативные хроматографические профили фенилпропаноидов для широкого набора растительного сырья Сибири: древесной зелени и древесины пихты сибирской *Abies Sibirica* и лиственницы сибирской *Larix Sibirica*, листьев березы повислой *Betula pendula*, надземных частей смолевки *Silene colpophylla* и *Silene frivaldszkyana,* стевии *Stevia rebaudiana*, плодов жимолости синей *Lonicera caerulea*, смородины черной *Ribes nigrum*, черники *Vaccinium myrtillus*, рябины черноплодной *Aronia melanocarpa*, калины *Viburnum opulus*, голубики *Vaccínium uliginosum*, ежевики сизой *Rubus caesius*, почек тополя бальзамического *Populus balzamifera*, семян лимонника китайского *Schisandra chinensis*, расторопши пятнистой *Silybum Marlanum Gaertn* и др. Кроме того, были исследованы образцы растительного сырья Бурятии, традиционно используемого в тибетской медицине и препаратов из них.

Для всех исследованных образцов установлен индивидуально-групповой состав и идентифицированы основные компоненты. Для разных групп фенилпропаноидов выявлены диагностические спектральные соотношения: A(280/254) и A(254/220) для флаванов и лигнанов, A(360/254) и A(254/220) для флавонов, A(320/280) и A(320/220) для гидроксикоричных кислот, A(520/280) и A(280/254) для антоцианов. Следует отметить, что характерное поглощение для антоцианов наблюдается при $\lambda 520 \pm 10$ нм, где отсутствует заметное поглощение для большинства природных соединений, поэтому эта длина волны используется как аналитическая при анализе антоцианов методом ВЭЖХ. В масс-спектрах природных гликозидов флавоноидов зарегистрированы пики типа [M-132] для арабиозидов, [M-146] для рамнозидов, [M-162] для гексазидов, [M-176] для глюкуронидов.

В качестве примера на рисунке приведен хроматографический профиль фенилпропаноидов листьев березы повислой, полученный методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на аналитических длинах волн, характерных для разных групп фенилпропаноидов. В группе гидроксикоричных кислот идентифицирована хлорогеновая кислота и ее изомеры (M354), гексозиды и пентозиды п-кумаровой и феруловой кислот (M338 и M368), кроме того, в экстракте обнаружено маркерное соединение листьев берез 3,4'-дигидроксипропиофенон-3-β-D-глюкопиранозид (M328). В группе гликозидов флавоноидов идентифицированы в основном глюкурониды, рамнозиды, арабинозиды и гексозиды мирицетина, кверцетина и кемпферола с регистрацией молекулярных и характерных для гликозидов фрагментных ионов типа [M-Glu]; в группе агликонов флавоноидов – моно- и диметиловые эфиры тетрагидроксилированного флавона, триметиловый эфир пентагидроксилированного флавона, кверцетин, кемпферол, апигенин. Для метоксилированных флавоноидов наблюдаются ионы типа [M-15], характерные для отрыва метильной группы.





Хроматографический профиль фенилпропаноидов листьев березы и масс-спектр кверцетин-3-арабинозида (t 12,05 мин)

Накопление, структурирование и анализ информации по хроматографическим профилям и диагностическим признакам растительных объектов, полученных в стандартных условиях, является одним из приоритетных направлений фундаментальных исследований в области фитохимии, фармакогнозии и фармакологии, направленных на мобилизацию растительного биоразнообразия России в интересах создания эффективных и безопасных лекарственных фитопрепаратов. На основе полученных знаний появляются возможности для разработки базовой системы критериев для идентификации, стандартизации, сертификации и контроля качества растительного сырья, фитопрепаратов и лекарственных средств на его основе, обеспечивающих фармацевтическую безопасность.

ЭФИРНОЕ МАСЛО MYOSOTIS SUAVEOLENS: КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ, АНТИМИКРОБНЫЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА

И.Д. Зыкова, Н.В. Толстиков, Л.В. Наймушина

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660075 (Россия), e-mail: izykova@sfu-kras.ru

Незабудка душистая (Myosotis suaveolens Waldst. Et Kit) – многолетнее травянистое растение с укороченным корневищем. На территории края является обычным растением во всех южных лесных, лесостепных, степных районах и горно-лесном поясах Саян [1]. В лекарственных целях используют всю наземную часть растения (листья, цветки и стебли), собранную в период цветения. Химический состав растения практически не изучен. Цель работы – исследовать компонентный состав эфирного масла, его антимикробные и антиоксидантные свойства.

Исследуемое сырье (надземную часть незабудки душистой) собирали согласно ГОСТ 31145-94 в окрестностях Красноярска вдали от селитебных территорий в период цветения. Эфирное масло получали методом исчерпывающей гидропародистилляции в течение не менее 9 ч. Масло представляет собой легкоподвижную жидкость темно-синего цвета тяжелее воды (плотность 1,1075 г/см^3), показатель преломления – 1,5494. Компонентный состав определяли методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Technologies 7890 A с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5975 C. Содержание компонентов оценивали по площадям пиков, а идентификацию отдельных компонентов производили на основе сравнения времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, если они имелись, с привлечением данных библиотеки масс-спектров Wiley 275 [7] и атласа масс-спектров [2].

Согласно данным хромато-масс-спектрометрического анализа, в эфирном масле незабудки душистой содержится более 23 компонентов. Нами идентифицировано 16, содержание которых составляет 96,6% от суммы всех компонентов масла (см. табл.). Мажорные компоненты – (Z)-азарон (70,9±2,0%), (E)-азарон (13,6±1,0%), элемецин (2,4±0,5%), метилэвгенол (2,3±0,5%), *эпи*-шиобунон и шиобунон (1,3±0,5% и 1,2±0,5% соответственно).

Антимикробную активность эфирного масла оценивали по разнице в размерах диаметра колоний тест-бактерий в опыте и контроле [4]. В качестве тест-бактерий были использованы стандартные типовые культуры микроорганизмов: *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacter baumannii*, предоставленные Красноярской краевой клинической микробиологической лабораторией. Контролем служили тест-бактерии, соединенные с 0,5 мл дистиллированной воды. Воздействие эфирного масла на тест-культуру оценивали как положительное (стимулирующее) или отрицательное (бактериостатическое или бактерицидное), когда размер колоний тест-культур в опыте был соответственно достоверно увеличен или снижен по сравнению с контролем. Если размер колоний в опыте достоверно не отличался от контроля, действие эфирного масла оценивали как индифферентное. Все эксперименты проведены в 5-кратной повторности.

Статистическую обработку проводили по Г.Ф. Лакину [5]. Учитывали среднюю арифметическую величину диаметра колоний ($\overline{M}$), ошибку средней арифметической (m). Критерием оценки служила стандартная величина нормированного отклонения (t_{st}), с которой сравнивалось фактическое значение этого критерия ($t_{разности}$) для трех уровней значимости (95, 99 и 99,9%). Результаты измерений показали, что эфирное масло незабудки душистой задерживает рост только *Pseudomonas aeruginosa*, по отношению к другим, взятым в эксперимент штаммам, масло проявило нулевое действие.

Антиоксидантную активность (АОА) определяли по известной методике [6], которая была разработана для водных экстрактов растительного сырья и впервые применена для эфирных масел. Согласно методике [6], величина АОА более 10% свидетельствует о наличии антиоксидантной активности. Рассчитанная величина АОА составила 20,5%, из чего можно сделать вывод, что эфирное масло незабудки душистой обладает слабыми антиоксидантными свойствами.

Таким образом, в результате выполненной работы впервые изучен компонентный состав незабудки душистой, произрастающей в Сибирском регионе, проведена оценка его антимикробных и антиоксидантных свойств.

Компонентный состав эфирного *масла Myosotis suaveolens*

R.I.	Компонент	Содержание, %	R.I.	Компонент	Содержание, %
1392	β-элемен	0,2	1559	элемецин	2,4
1406	метилэвгенол	2,3	1604	z-*изо*-элемецин	0,2
1441	гваянен	1,0	1607	изокаламендиол	1,0
1459	(z)-метилэвгенол	0,5	1625	(z)-азарон	70,9
1494	*эпи*-шиобунон	1,3	1643	*∂*-кадинен	0,2
1509	δ-аморфен	0,7	1684	(e)-азарон	13,6
1515	шиобунон	1,2	1730	хамазулен	0,2
1527	δ-кадинен	0,5	1743	каламендиол	0,4

Список литературы

1. Махов А.А. Зеленая аптека А.А. Красноярск: Книжное изд-во, 1993. 528 с.
2. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск: Наука, 2008. 969 с.
3. Ефремов А.А., Зыкова И.Д. Компонентный состав эфирных масел хвойных растений Сибири. Красноярск, 2013. 130 с.
4. Тирранен Л.С. Роль летучих метаболитов в межмикробном взаимодействии. Новосибирск, 1989. 104 с.
5. Лакин Г.Ф. Биометрия. М., 1990. 352 с.
6. Хасанова С.Р., Плеханова Т.И., Гашимова Д.Т. Сравнительное изучение антиоксидантной активности растительных сборов // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2007. №1. С. 163–166.
7. The Wiley. NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley / F.W. McLafferty. London: Interscience, 1989. 563 p.

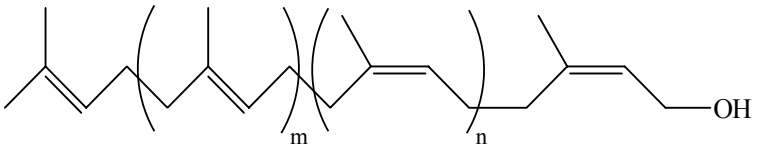
ОБЛЕПИХА КРУШИНОВИДНАЯ (*HIPPOPHAE RHAMNOIDES* L.) – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Н.М. Баданов, Ф.Т. Мукашева, Г.А. Атажанова, С.М. Адекенов

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», ул. Газалиева, 4, Караганда (Республика Казахстан), e-mail: phyto_pio@mail.ru

Облепиха крушиновидная (*Hippophae rhamnoides*, сем. *Elaegnaceae*) издавна известна как ценное лекарственное и пищевое растение, широко распространенное в Евразии. Биологически активные вещества (БАВ) в плодах облепихи, за исключением каротиноидов, согласно нормативной документации, не определяют. По литературным данным [1–3], в плодах растения рода *Hippophae* содержится целый комплекс БАВ. Плоды облепихи широко используются в народной и официнальной медицине, поэтому исследования по разработке методик для стандартизации плодов облепихи по содержанию БАВ является весьма актуальными.

Перспективной группой биологически активных соединений облепихи являются полипренолы (1), содержащие m=3, n=10–12 изопреновые звенья с преобладанием n=11 (63,2%) и n=10 (22,5%). В облепихе полипренолы содержатся как в свободном, так и в связанном с высшими жирными кислотами виде. Содержание полипренолов в различных источниках находится в пределах от 0,1 мг до 10–20 г на килограмм сухого веса сырья.



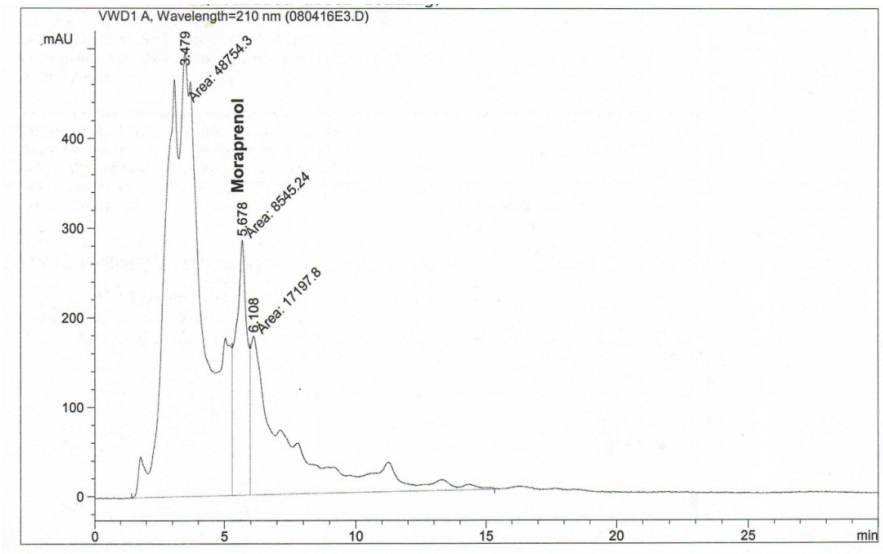
(1)

Следует отметить, что высокой активностью, зачастую превосходящей активность полипренолов, обладают их производные: кислоты, амины, эфиры и т.п. Поэтому полипренолы могут рассматриваться не только в качестве основы лекарственных препаратов, но и как сырье для получения еще более действенных терапевтических средств, для которых характерны противоязвенная, гипотензивная, противоопухолевая, ранозаживляющая активность и способность растворять желчные камни [4].

Сырье листьев облепихи крушиновидной, культивируемой в ботаническом саду МНПХ «Фитохимия» (г. Караганда, Республика Казахстан), с целью определения содержания полипренолов экстрагировали следующим образом. Сухие измельченные листья облепихи массой 100 г экстрагировали петролейным эфиром в аппарате Сокслета. Упаренный экстракт подвергли омылению 10% раствором NaOH в соотношении 1:12 путем перемешивания на магнитной мешалке в течение 3 ч. В результате последующего экстрагирования петролейным эфиром с добавлением 7% этилового спирта и разделением гетерогенной смеси получили 1,05 г экстракта. Выход экстракта составил 1,05% от массы воздушно-сухого сырья.

Анализ экстракта облепихи крушиновидной методом ТСХ показал наличие морапренолов в исследуемом образце. Метчик – морапренолы 10-13. Элюент петролейный эфир-этилацетат (5:1). Качественный анализ экстракта методом ВЭЖХ также выявил содержание полипренолов: колонка «Separon SGX C18», элюирование смесью метанол – ацетон (1 : 1), 1 мл/мин, УФ-детектирование (λ 210 нм), скорость подвижной фазы 0,5 мл/мин, объем вводимой пробы 20 мкл (рис., табл.). Содержание полипренолов в экстракте облепихи крушиновидной достигает 11,47%, т.е. 0,12% от массы воздушно-сухого сырья.

Таким образом, по результатам анализа ВЭЖХ экстракта облепихи крушиновидной выявлено наличие морапренола, содержание которого составляет 11,47%, т.е. 0,12% от массы воздушно-сухого сырья.



Хроматограмма экстракта облепихи крушиновидной

Состав экстракта облепихи крушиновидной

Соединение	Время выхода, мин	Содержание, % от суммы экстракта облепихи крушиновидной
Неидентифицированный компонент	3,479	65,4%
Морапренол	5,678	11,4%
Неидентифицированный компонент	6,108	23%

Список литературы

1. Лекарственные растения, сырье и фитопрепараты / под ред. С.Е. Дмитрука. Томск, 2004. Ч. I. 116 с.
2. Богачева Н.Г., Кокушкина Н.П., Сокольская Т.А. Стандартизация лекарственного растительного сырья облепихи крушиновидной // Фармация. 2001. №1. С. 27–29.
3. Шелестова В.В. Современные подходы к стандартизации лекарственных средств, содержащих каротиноиды: бета-каротин и ликопин: автореф. дис. ... канд. фарм. наук. М., 2002. 25 с.
4. Salenko V.L., Kukina T.P., Karamyshev V.N., et al. Chemical study of Hippophae rhamnoides. Main components of the neutral fraction of saponification products of extracts from sea buckthorn leaves // Chemistry of Natural Compounds. 1985. Vol. 21. Pp. 467–485.

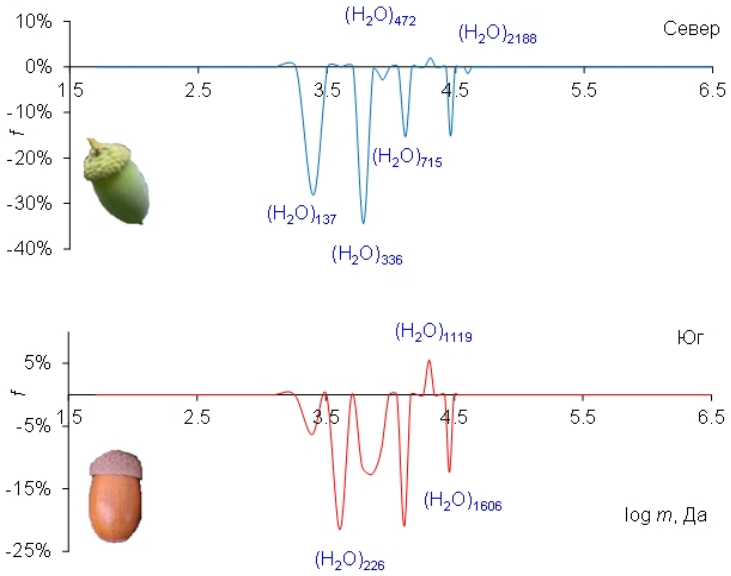
СОСТОЯНИЕ КЛАСТЕРНОЙ ВОДЫ В ЖЕЛУДЯХ ДУБА

К.В. Зубова[1], А.В. Зубов[2], В.А. Зубов[1]

[1]R&D, Zubow Consulting, Germany (heidi@zubow.de)
[2]Dept. Telecommunication Networks Group, TU Berlin, Germany

Исследован дальний порядок воды в желудях дуба, растущих на южной и северной части кроны дерева (рис.). Обнаружено различие в построении биоматриц на уровне кластерообразования воды. Все обнаруженные кластеры воды были не типичными для кластеров воды окружения (реки и озера). В плодах имеет место равновесие плотных (*-f*) и рыхлых структур (*f*) базового кластера воды $(H_2O)_{12}$ [1, 2], при этом сигналы в масс-спектрах не регистрируются, тоже касательно малых кластеров из 25 и 100 молекул. Число видов кластеров в желудях обоих частей кроны было одинаково. Все обнаруженные сигналы указывали на плотные формы кластеров, исключением было присутствие кластеры воды $(H_2O)_{1119}$ в рыхлой форме (*f*). Сигналы кластера $(H_2O)_{402}$ практически отсутствуют в плодах на северной части кроны (0,7%), в то время как на южной они очень выражены (12,7%). Другие сигналы указывают на то, что кластеры воды находятся в более плотных формах на южной, чем на северной части кроны.

Авторы полагают, что кластерная структура воды плодов может отражать стрессовое состояние растения.



Гравитационные масс спектры кластеров воды в желудях 200 летнего дуба на севере Германии, 4 октября 2012 г. Средняя выборка по 20 плодов. Содержание воды в плодах 56±2 вес. %

Список литературы

1. Богданов Е.В., Мантрова Г.М. // Биомедицинская радиоэлектроника. 2000. №7. С. 19.
2. Zubow K., Zubow A.V., Zubow V.A. The Way to the ETIs. Applied gravitational mass spectroscopy. Nova Sci. Publ. NY, 2014. URL: https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=42668&osCsid=5bd85d42dc273360fd48126de7be9daf

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛАСТЕРЫ ЭТАНОЛА В ВОДЕ

К.В. Зубова[1], А.В. Зубов[2], В.А. Зубов[1]

[1]R&D, Zubow Consulting, Germany (heidi@zubow.de)
[2]Dept. Telecommunication Networks Group, TU Berlin, Germany

В химии растительного сырья спиртовые растворы часто используются для экстракции природных соединений, но строение таких растворов неизвестно. Методом гравитационной масс-спектроскопии (ГМС, [1]) авторами исследовано кластерообразование в смесях этилового спирта и воды. На рисунке 1 представлены ГМС-спектры спирта, воды и их смесей.

Видно, что сигнал плотного тетрамера (*-f*) этанола доминирует над сигналом рыхлого (*f*) кластера воды $(H_2O)_{11\pm1}$ вплоть до смесей, содержащих 1 об. % спирта. Сигнал рыхлого кластера спирта из 36 молекул налагается на плотный кластер воды $(H_2O)_{100}$; в растворах же сигнал кластера спирта доминирует над таковым для воды. Он занимает его энергетическую нишу в ансамбле всех кластеров. В системе вода – спирт компоненты не смешаваются, как считалось ранее, они, согласно когезионным взаимодействиям, формируют кластеры только из своих молекул. Адгезионные же взаимодействия реализуются между кластерами воды и спирта. Напомним, что сгустки молекулярных масс формируются в стоячих волнах гравитационных шумов, которые пронизывают нашу Вселенную [1].

Как следует из рисунка 2, наиболее мелкие кластеры формируются в 40% водно-спиртовой смеси (минимум $M_{ГМС}$). Доля плотных кластеров претерпевает сильные изменения только в присутствии больших количеств воды (вода, 88%) или спирта (спирт > 90%). В интервале от 1 до 90 об. % значение $Д_п$ изменяется мало. Интересно поведение кривой, характеризующей долю каркасных кластеров (наиболее стабильных кластеров с воспроизводимостью сигналов не хуже 95%). В 20% спиртовом растворе структура жидкости наиболее разрушена и второй минимум этого значения приходиться уже на 80% содержание спирта. В растворе, моделирующем водку (40%), обнаруживается наибольший порядок в жидкости (максимум $F_{95\%}$).

Эксперимент с другими спиртами показал, что энергии образования кластеров в спиртах значительно выше энергий образования кластеров в алканах и ниже, чем в воде. Это возможно как вследствие влияния алкильной группы (+*I* эффект) на кислород гидроксильной группы, так и концентрирования на ней потенциала водородных связей, уменьшения степени окружения, конкурирующими за водородные связи, предложениями соседних молекул. В случае же воды появляются дополнительные возможности образования водородных связей с предложениями соседних молекул воды-конкурентов.

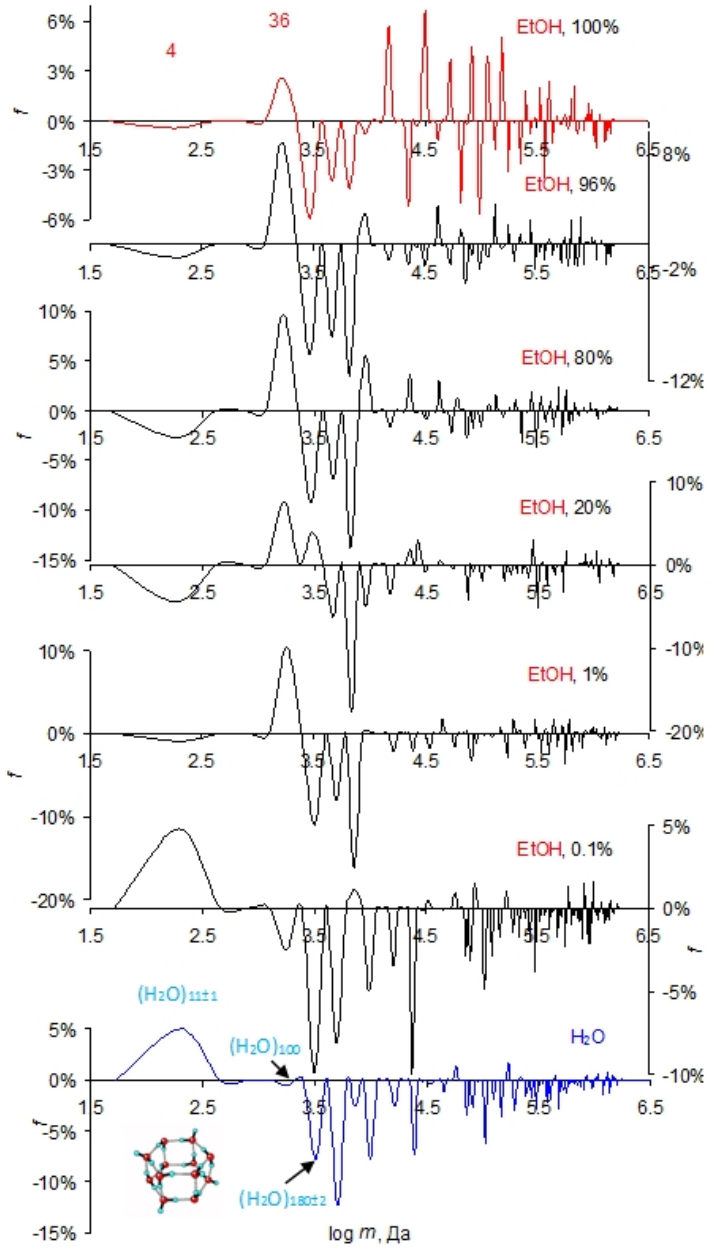


Рис. 1. ГМС-спектры одной из полиморфных структур этанола и воды, и их смесей. 286 К, ансамбль сгустков масс до 3 млн. Дальтон, $p > 1$ Н/м^2, константа Зубова взята, для спирта и его смесей с водой до 20 об. %, равной $5{,}9 \cdot 10^{-15}$ Н/м, а для смесей менее 1 об. % спирта и воды, равной $6{,}4 \cdot 10^{-15}$ Н/м

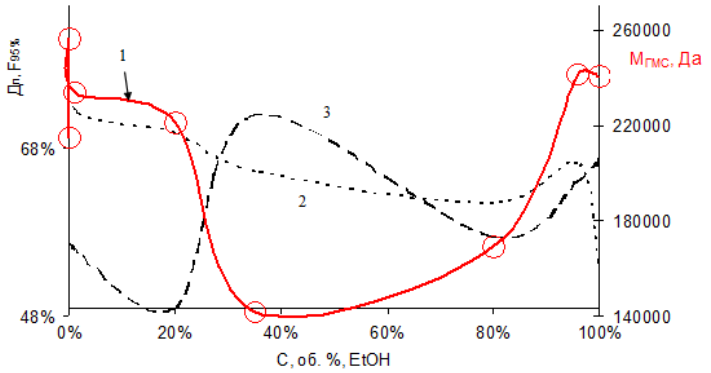


Рис. 2. Интегральные характеристики дальнего порядка этанола, воды и их смесей (см. рис. 1) *1* – средняя масса всех кластеров ($M_{ГМС}$), *2* – доля плотных кластеров ($Д_п$), *3* – доля каркасных кластеров ($F_{95\%}$)

Список литературы

1. Zubow K., Zubow A.V., Zubow V.A. The Way to the ETIs. Applied gravitational mass spectroscopy. Nova Sci. Publ. NY, 2014. URL: https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=42668&osCsid=5bd85d42dc273360fd48126de7be9daf

СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ С ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОРБЦИЕЙ

О.И. Покровский[1], К.Б. Устинович[1], А.М. Воробей[1,2], М.О. Костенко[1,2], Д.И. Прокопчук[3], О.О. Паренаго[1,2], В.В. Лунин[1,2]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, пр. Ленинский, 31, Москва, 119991 (Россия), e-mail: oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

[2]Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1–3, Москва, 119991 (Россия)

[3]Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, ул. А. Невского, 14, Калининград, 236016 (Россия)

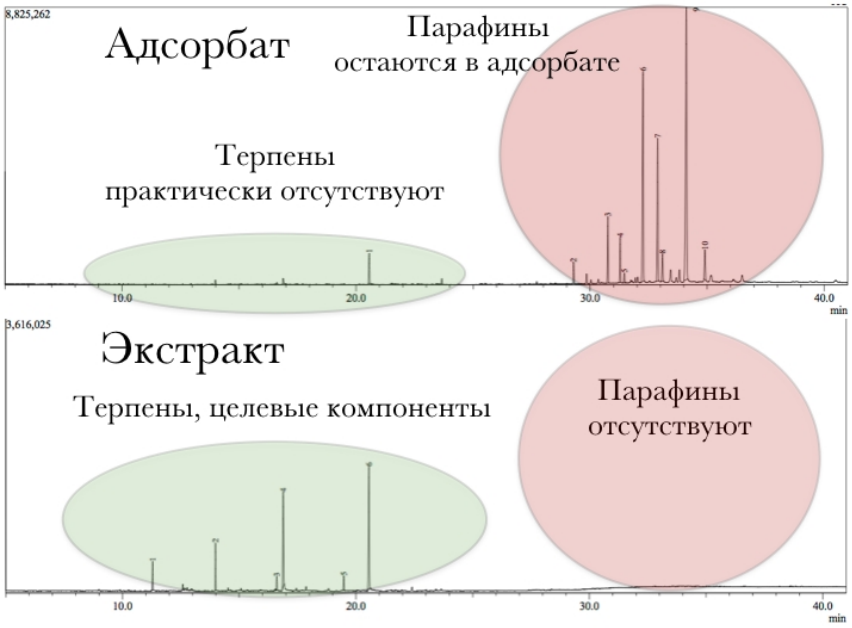
Выделение биологически активных компонентов из растительного сырья – одна из основных сфер применения сверхкритических флюидных (СКФ) технологий. Преимущества этих технологий, связанные с автоматическим испарением растворителя при сбросе давления, использованием невысоких рабочих температур, управляемой плотностью СКФ и т.д. делают их привлекательной альтернативой жидкостным методам разделения смесей веществ. Наиболее распространённая и развитая СКФ-технология разделения, сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ), используется для получения жирных и эфирных масел, токоферолов, сквалена, каротиноидов, хлорофиллов, тритерпеноидов, полипренолов и других неполярных соединений из растительного сырья.

Некоторое время назад нами был предложен новый способ селективного выделения веществ из сложных смесей, основанный на онлайн-совмещении сверхкритической флюидной экстракции с избирательной сорбции из сверхкритического раствора (СФЭИС). Суть метода: в стандартный тракт проточной СФЭ после автоматического регулятора давления встраивается дополнительный сосуд высокого давления, который заполняется сорбентом. Сорбционный сосуд оснащается нагревателем и отдельным регулятором давления для обеспечения независимого управления параметрами состояния флюида на узле сорбции. В ходе экстракции флюид, пройдя экстракционный сосуд и насытившись экстрактивными веществами, попадает в сорбционный сосуд, в котором часть компонентов экстракта удерживается сорбентом. Избирательность сорбции достигается за счёт выбора сорбента и тонкой настройки параметров флюида. По выходу из сорбционного сосуда очищенный экстракт улавливается циклонным сепаратором. При необходимости количественного сбора адсорбата десорбция может осуществляться жидкостью после выгрузки отработанного сорбента из системы либо, при реализации параллельной двухсосудной схемы сорбции, сверхкритическим флюидом непосредственно из сорбционного сосуда. Сочетание двух сепарационных процессов, экстракции и сорбции, позволяет проводить выделение с более высокой селективностью по сравнению с обычной экстракцией.

Одна из задач, для решений которых целесообразно применение метода СФЭИС – выделение летучих ароматических компонентов из эфиромасличого сырья. СФЭ без сорбции не позволяет избирательно извлекать такие компоненты. Даже при значениях давления ниже 100 бар экстракты эфиромасличных культур содержат значительное количество балластных парафинов и восков. Стандартные способы удаления нелетучих компонентов из экстрактов эфиромасличых культур – сепарация при ступенчатом сбросе давления, винтеризация раствора экстракта – характеризуются высокими энергозатратами, поскольку требуют использования низких температур. При наличии дешёвого доступного сорбента СФЭИС может быть технологически привлекательной альтернативой для решения данной задачи, поскольку позволяет уменьшить число стадий процесса.

Исследование применимости метода СФЭИС для решения описанной задачи проводилось с использованием травянистой части крымской лаванды в качестве модельного объекта. Испытывались полярные и неполярные силикагелевые сорбенты, угли, сверхсшитый полистирол. Давление сорбции варьировалось в интервале от 100 до 300 бар, температура – в интервале от 30 до 80 °C. Скрининг сорбентов показал, что оптимальную селективность сорбции нелетучих компонентов обеспечивают силикагели с привитыми к ним длинными алкильными группами. Угольные сорбенты и сверхсшитый полистирол показывают избыточное удерживание летучих компонентов, не обеспечивая избирательной сорбции нелетучих. Полярные силикагелевые сорбенты уступают неполярным по селективности и сорбционной емкости по отношению к парафинам. Давление флюида на стадии сорбции оказывается ключевым фактором управления селективностью при использовании неполярных силикагелевых сорбентов. При давлении 100 бар удается осуществить практически 100%-ное селективное удерживания парафинов на сорбенте с элюированием большей части терпеноидов. С ростом давления парафины начинают частично элюироваться с сорбента и попадать в экстракт. При давлении 300 бар удерживание компонентов экстракта практически не происходит, весь экстракт элюируется с сорбента. Влияние температуры на селективность сорбции более сложно, чем влияние давления, и на данный момент плохо изучено.

На рисунке приведены хроматограммы экстракта и адсорбата лаванды при использовании сорбента Диасорб С16-Т при 100 барах и 40 °С на стадии сорбции, иллюстрирующие избирательность удерживания парафинов сорбентом и успешное получение очищенного экстракта, содержащего только целевые ароматические компоненты.



Хроматограммы экстракта
и адсорбата лаванды

В части разработки концепта и технического оформления метода СФЭИС работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии Российской академии наук, проект № III.5.12, в части получения очищенных экстрактов эфиромасличных культур – при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 17-53-40020.

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

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Н.В. Черная, В.С. Болтовский, Н.В. Жолнерович

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 (Россия), e-mail: v-boltovsky@rambler.ru; zholnerovich@mail.ru

Выпуск новых видов продукции, востребованной на мировом рынке, и создание дополнительных производственных мощностей являются актуальным направлением развития химической переработки растительного сырья в Республике Беларусь. Освоение выпуска импортозамещающей и конкурентноспособной продукции способствует снижению ее дефицита на внутреннем рынке и увеличению экспортного потенциала страны в целом.

Предпосылкой, обусловливающей динамическое развитие химической переработки растительного сырья, является наличие достаточной сырьевой базы.

Общая площадь земель лесного фонда Беларуси составляет более 9,4 млн га, лесистость территории – около 40%. Запасы древесины на корню оценивается в 1,7 млрд м^3. Ежегодный прирост составляет более 31,9 млн м^3 и имеет тенденцию к увеличению [1]. По породному составу преобладающими являются сосна (50,3%), береза и ольха (23,2 и 8,5% соответственно).

Доля спелых и перестойных насаждений, пригодных для промышленной переработки, по данным Министерства лесного хозяйства Республики Беларусь, составляет 14,7%. В то же время одновременно с увеличением общей площади лесного фонда наблюдается устойчивый рост площадей приспевающих, спелых и перестойных насаждений. В течение последних двадцати лет площадь спелых древостоев увеличилась почти в три раза.

В настоящее время промышленность Республики Беларусь по химической переработке древесины представлена преимущественно целлюлозно-бумажными и деревообрабатывающими предприятиями.

Гидролитическая переработка древесины в Республике Беларусь не осуществляется. Одно из старейших предприятий отрасли БРУП «Гидролизный завод» (ныне ОАО «Бобруйский завод биотехнологий») перепрофилировано и обеспечивает крупнотоннажный выпуск спирта этилового ректификованного из пищевого сырья и технического из мелассы, в меньших объемах осуществляется производство дрожжей кормовых, кормовой добавки из зерновой послеспиртовой барды, диоксида углерода, топливных брикетов из гидролизного лигнина и других видов продукции. С целью уменьшения потребления энергоносителей на заводе организовано получение биогаза анаэробным сбраживанием мелассной послеспиртовой барды.

Вместе с тем в последние годы в связи с необходимостью решения сырьевых, энергетических и экологических проблем сохраняется и даже возрастает потребность в топливном этаноле, фурфуроле, белоксодержащих кормовых добавках и других продуктах гидролизного производства, в связи с чем в различных странах, в том числе в Республике Беларусь, активно проводятся исследования и ведутся разработки технологий их получения. Одним их возможных направлений может стать также переработка предгидролизатов при получении сульфатной целлюлозы с получением ценных продуктов.

Значительная часть целлюлозно-бумажных, лесохимических производств, а также предприятий по производству ДВП и ДСП входят в состав концерна «Беллесбумпром», которые в 2016 г. осуществили выпуск в качестве основных видов продукции 260,8 тыс. т бумаги и картона, 2139 тыс. усл. м^3 древесностружечных и 118,9 млн усл. м^3 древесноволокнистых плит [1].

Целлюлозно-бумажная отрасль Беларуси относится к стратегическим областям экономики. В период с 1995 г. по 2012 г. годовой объем производства бумаги и картона увеличился более чем в три раза, с 133,3 до 381,7 тыс. т [1], что обусловлено выходом на проектную мощность в 2010–2011 гг. нового производства (РУП «Завод газетной бумаги») по выпуску газетной бумаги на основе термомеханической массы (ТММ-RTS) мощностью 40 тыс. т в год. Увеличению объема выпуска бумаги и картона способствовало также завершение модернизации на других производствах.

В 2016 г. на РУП «Завод газетной бумаги» введена в эксплуатацию новая линия по производству декоративной бумаги-основы, оснащенная современным западноевропейским оборудованием, мощностью 30 тыс. т

в год. В настоящее время наблюдается некоторое снижение годового объема производства картонно-бумажной продукции, что вызвано причинами экономического характера.

В последнее десятилетие значительному техническому перевооружению подверглись многие предприятия целлюлозно-бумажной отрасли страны. Однако, несмотря на увеличение объема и ассортимента выпускаемой продукции, основным сырьем до настоящего времени остается макулатура. Отсутствие в республике целлюлозного завода сдерживает темпы роста отрасли и не позволяет производить из макулатурного сырья бумажную и картонную продукцию, по качественным показателям соответствующую уровню мировых стандартов. Кроме того, сдерживающим фактором является недостаточность развития глубокой химической переработки сырья.

Новым этапом в развитии целлюлозно-бумажной отрасли станет завершение реализации масштабного проекта по выпуску сульфатной беленой целлюлозы из хвойных и лиственных пород древесины на базе ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат» мощностью 400 тыс. т в год. Планируемая доля экспорта продукции составит около 75%. Наиболее привлекательными зарубежными рынками сбыта являются Россия, Казахстан, страны Европы, Ближнего Востока, Китай.

В целях повышения устойчивости создаваемого производства к изменениям потребностей рынка в различных видах целлюлозы, а также для импортозамещения и обеспечения отечественным сырьем предприятий других отраслей проектом предусмотрен выпуск вискозной целлюлозы, что является одним из перспективных направлений развития целлюлозно-бумажной промышленности [2].

Строительство нового целлюлозного завода создало предпосылки для дальнейшего развития отрасли и реализации еще одного проекта в филиале «Добрушская бумажная фабрика «Герой Труда» по выпуску многослойного мелованного и немелованного картона мощностью 200 тыс. т в год. Это позволит сократить импорт данной продукции из стран СНГ, Европы и обеспечить в полной мере потребности пищевой, легкой, медицинской и полиграфической промышленности Республики Беларусь.

Завершение инвестиционного проекта по производству сульфатной беленой целлюлозы позволит полностью обеспечить целлюлозно-бумажные предприятия республики в высококачественном волокнистым сырьем и создать предпосылки дальнейшего развития отрасли с увеличением объемов выпуска бумаги и картона более чем в два раза.

Создание производств по глубокой химической переработке древесины, выпуск импортозамещающей продукции позволит изменить существующую тенденцию преобладания импорта наукоемкой бумажной продукции над объемами экспорта дешевого древесного сырья, а также обеспечить производство конкурентоспособной продукции в Республике Беларусь и за ее пределами.

Большое внимание также уделяется развитию деревообрабатывающей промышленности, в том числе производству древесноволокнистых и древесностружечных плит. Поддержка государства обеспечила увеличение мощности основных предприятий, а также объемов и ассортимента выпускаемой продукции. Так, объем производства древесноволокнистых плит с 2010 г. увеличился более чем в два раза, а древесностружечных плит – более чем в восемь раз. Основным направлением технологического развития является производство плит типа MDF, OSB, ламинированных древесностружечных плит высокого качества, большеформатной фанеры.

Важным аспектом развития современного производства по химической переработке растительного сырья является наличие высококвалифицированных кадров, подготовка которых в Республике Беларусь осуществляется на кафедре химической переработки Белорусского государственного технологического университета. Кафедра является единственной в республике, обеспечивающей выпуск инженеров химиков-технологов по специальности «Химическая технология переработки древесины».

Научная деятельность кафедры осуществляется по следующим основным направлениям:

– повышение эффективности, совершенствование и разработка новых технологических процессов гидролитической и микробиологической переработки биополимерных компонентов растительной биомассы;

– разработка способов получения эфирных масел из хвойных пород древесины, вторичных продуктов на основе канифоли и скипидара, синтез душистых веществ на основе монотерпенов живичного скипидара;

– модификация смоляных кислот канифоли для повышения прочностных и гидрофобных показателей бумаги и картона;

– получение новых древесных композиционных материалов с пониженной токсичностью и высокой прочностью;

– совершенствование теоретических представлений о процессах проклейки, наполнения и упрочнения бумаги и картона в кислой, нейтральной и слабощелочной средах путем смещения протекающих процессов из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц.

Специфика состояния химической переработки растительного сырья в Беларуси обусловлена влиянием мировых тенденций увеличения стоимости энергоресурсов, ужесточения экологического законодательства и требований к качеству и конкурентноспособности выпускаемой продукции [2].

Основными направлениями развития являются снижение объемов продаж древесины и увеличение ее глубокой химической переработки для получения продукции с высокой добавленной стоимостью, разработка инновационных технологий для выпуска наукоемной продукции, снижение энергоемкости и рациональное использование сырьевых ресурсов, повышение уровня автоматизации производства и снижение себестоимости продукции и др.

Список литературы

1. Промышленность Республики Беларусь. Статистический сборник // Национальный статистический комитет Республики Беларусь. Минск, 2016. 248 с.
2. Технологический прорыв: преимущества непрерывного метода варки растворимой целлюлозы // Pulp & Paper Industry. 2016. №1. С. 45–50.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИНА

Б.Н. Кузнецов

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

Ежегодный прирост растительной биомассы намного перекрывает годовые потребности человечества в топливе и химических продуктах. В принципе, из компонентов растительной биомассы – полисахаридов, лигнина, экстрактивных веществ – можно получать не только весь ассортимент продуктов современного нефтехимического синтеза, но и уникальные природные соединения, например, различные биологически активные вещества. Лигноцеллюлозная биомасса состоит из следующих основных компонентов – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, наиболее востребованным из которых является целлюлоза.

В последние годы возрос интерес к каталитическим процессам переработки лигнина в востребованные продукты. В настоящей лекции приведен обзор результатов исследований по созданию высокотехнологичных каталитических процессов переработки древесных лигнинов, выполненных за последние годы в ИХХТ СО РАН. Рассмотрены термокаталитические процессы конверсии нативных древесных лигнинов и выделенных из древесины растворимых органосольвентных лигнинов, не содержащих серу и других отравляющих катализаторы примесей.

Характеристики и термохимические свойства лигнинов, выделенных из древесины различными способами. Установлено, что органосольвентные лигнины, выделенные экстракцией древесины этанолом, бутанолом и ацетоном, сохраняют основную часть исходных фенилпропановых структурных единиц. Лигнины, полученные каталитической делигнификацией древесины пероксидом водорода в водно-органической среде, содержат повышенную концентрацию карбоксильных и карбонильных групп. Лигнины, выделенные из хвойной древесины (содержат преимущественно гваяцильные структуры) и из лиственной древесины (содержат много сирингильных структурных единиц), отличаются по своим термохимическим характеристикам.

Превращения древесных лигнинов в процессах пероксидной каталитической делигнификации. Изучены закономерности процессов каталитической деполимеризации нативных лигнинов лиственной (осина, береза) и хвойной (пихта) древесины H_2O_2 в среде уксусная кислота – вода в присутствии катализаторов H_2SO_4 и TiO_2. Установлено, что они описываются схожими кинетическими параметрами, независимо от природы древесины и катализатора (первый порядок реакции и энергия активации 76–91 кдж/моль). Однако окислительная делигнификация лиственной древесины протекает с более высокой скоростью, чем хвойной, вследствие того, что гваяцильные структурные единицы хвойных лигнинов более плотно упакованы, чем лиственные лигнины, в которых преобладают сирингильные структуры. Для различных пород древесины осуществлен подбор оптимальных параметров процесса окислительной делигнификации, позволяющих осуществить ее фракционирование на чистую целлюлозу и растворимый лигнин.

Превращения древесных лигнинов в процессах каталитического окисления кислородом. Основными продуктами окисления древесных лигнинов в щелочной среде при 150–170 °С являются ароматические альдегиды. Установлено, что наиболее активный катализатор – это суспензия $Cu(OH)_2$. При каталитическом окислении лигнинов хвойных пород, содержащих гваяцильные структуры, в основном образуется ванилин. Лигнины лиственных пород, содержащие сирингильные и гваяцильные структуры, дают при каталитическом окислении O_2 смесь сиреневого альдегида и ванилина, в которой преобладает сиреневый альдегид. Установлено, что выход ароматических альдегидов из нативных лигнинов выше по сравнению с выделенными лигнинами. Выход аро-

матических альдегидов проходит через максимум с увеличением температуры и продолжительности процесса окисления лигнинов O_2 и достигает 43% от массы лигнина при окислении древесины березы и 17% мас. – для древесины сосны. Целлюлоза, которая остается после выделения ароматических альдегидов из реакционной среды, может использоваться для конверсии в глюкозу и левулиновую кислоту.

Деполимеризация нативных лигнинов древесины. Изучена термическая конверсия механически активированной в планетарной мельнице смеси древесины осины и катализаторов на основе высокоремнеземных цеолитов в среде суперкритического этанола при температурах 270 и 350 °С. Установлено влияние состава катализатора и условий термопревращения (температура, давление, продолжительность) на конверсию механически активированной древесины и на выход жидких, газообразных и твердых продуктов.

Установлено, что при оптимальных температуре (270 °С) и давлении (6,4 МПа) цеолитные катализаторы увеличивают в 2,3–2,5 раза выход жидких продуктов с т.к. выше 180 °С и содержание фурановых производных (в основном фурфурола и 5-ГМФ) в этанол-растворимых продуктах. Наиболее высокую активность в образовании жидких продуктов проявляет цеолитный катализатор с отношением Si/AL 30, отличающийся повышенной концентрацией кислотных центров. Повышение давления от 6 до 17 МПа при температуре процесса 270 °С увеличивает в два раза выход углеводородной фракции с т.к. > 180 °С и снижает в 1,5 раза выход фракции с т.к. < 180 °С. Повышение температуры процесса до 350 °С снижает выход жидких продуктов и интенсифицирует реакции образования газообразных и углеродистых продуктов.

Деполимеризация выделенных из древесины лигнинов. Изучено влияние твердых катализаторов различной природы на процессы деполимеризации органосольвентных и щелочного лигнинов в среде сверхкритического этанола и бутанола.

Жидкие продукты некаталитического процесса термоконверсии лигнина в сверхкритическом этаноле при 400 °С более чем на 72% состоят из фенолов, среди которых преобладают этилзамещенные фенолы (52% от общего количества фенолов) и их сложные эфиры. Применение сульфатированных катализаторов на основе ZrO_2 приводит к значительному (в 1,5 раза) увеличению превращения лигнина в жидкие и газообразные продукты при 400 °С. При этом увеличивается в 1,8–2,0 раза выход этанолрастворимой фракции жидких продуктов, выкипающей выше 180 °С. Цеолитные катализаторы слабо влияют на конверсию лигнина, но увеличивают в 1,5 раза выход жидких углеводородных продуктов. Все изученные твердые кислотные катализаторы значительно (в 3–4 раза) снижают содержание фенола, бензола и их производных в углеводородной фракции.

В процессах конверсии органосольвентных лигнинов в сверхкритическом бутаноле при 300 °С наблюдается возрастание (до 1,8 раза) выхода гексан-растворимых продуктов в присутствии катализаторов $NiCu/SiO_2$ и $NiCuMo/SiO_2$. Катализаторы также увеличивают выход эфиров, содержание которых в жидких продуктах достигает 46% вес. для $NiCu/SiO_2$ и 53% вес. для $NiCuMo/SiO_2$.

Термопереработка лигнина и древесных отходов в аппаратах с псевдоожиженным слоем катализатора. Разработаны новые методы получения угля-сырца, углеродных сорбентов, топливного и синтез-газа из гидролизного лигнина и древесных отходов, основанные на использовании аппаратов кипящего слоя для осуществления процессов процессах карбонизации, активации и газификации.

Основное их преимущество заключается в интенсификации процессов в псевдоожиженном слое каталитически активного материала по сравнению с существующими технологиями.

Производство углеродных материалов и сорбентов разработанными методами позволит обеспечить углеродными восстановителями предприятия металлургии и расширить масштабы применения сорбционных технологий очистки вредных выбросов за счет использования дешевых углеродных сорбентов.

В разработанном процессе газификации удалось существенно снизить затраты кислорода и повысить качество синтез-газа за счет интеграции в едином технологическом цикле двух процессов: окислительной карбонизации измельченного биосырья в псевдоожиженном слое каталитически активного шлака и газификации получаемого угля в топливный и синтез-газ. Получаемый из древесных отходов газ может применяться для выработки электроэнергии и производства моторных топлив.

Работа выполнена за счет средств Российского научного фонда (Соглашение №16-13-10326).

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

В.В. Зозуля[1], В.В. Саханов[2], С.О. Медведев[3]

[1]Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва (Россия),
e-mail: zva-inga@mail.ru
[2]АО «Государственный научный центр лесопромышленного комплекса», Москва (Россия),
e-mail: sakhanov@rambler.ru
[3]Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева,
пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия),
e-mail: medvedev_serega@mail.ru

Определяющим документом стратегического планирования в лесном секторе экономики Российской Федерации являются Основы государственной политики в области использования, охраны, защиты и воспроизводства лесов в Российской Федерации на период до 2030 г., определившим основные требования к социальным, экономическим и экологическим требованиям к лесопользованию [1]. Что касается экологической составляющей этих требований, то она имеет место как в проблемах управления лесами, так и в переработке древесной продукции и в ее конечном потреблении.

Основной целью углубленной переработки древесного сырья является максимальное использование всей биомассы заготовленной древесины. В настоящее время это достигается пятью основными видами глубокой переработки древесного сырья:

– механической (пиломатериалы, клеенобрусовые и столярно-строительные изделия и др.);

– химико-механической (древесные листовые материалы);

– химическая (волокнистые полуфабрикаты, бумага, картон и изделия из них, лесохимическая продукция);

– химико-термическая (твердое древесное топливо, древесно-композитные материалы, изделия из модифицированной древесины и др.);

– биотехнологическая (биологически активные препараты, продукция для медицинской, пищевой, косметической промышленности и сельского хозяйства, биотопливо).

За последние годы в лесопромышленном комплексе через использование инновационных технологий по переработке древесного сырья налажен выпуск многих видов конкурентоспособной продукции с высокой добавленной стоимостью, востребованной на внутреннем и внешнем рынках.

Однако современное лесопромышленное производство остро нуждается в адаптации к глобализации рынков новых видов древесной продукции, усилению на них конкуренции, в том числе на экологически чувствительных рынках, развитию «зеленой экономики» и экологически ответственного потребления, отвечающего требованиям по достижению целей, изложенных в Парижском соглашении по климату и в Повестке дня в области устойчивого развития на период до 2030 г.

Это определяет соответствующие требования к глубокой переработке древесины, с тем чтобы она не противоречила принципам постоянного и неистощительного лесопользования, то есть сохранению и оптимальному использованию всех многообразных ресурсов леса, включая его экологический потенциал. Исторически лесное хозяйство в отличие от лесной промышленности всегда было ориентировано, в первую очередь, не на сырьевые базы, а на гарантированное сохранение естественных лесов, на обеспечение их сохранности и основных функций. Однако реальная ситуация складывается таким образом, что лесная промышленность в последние годы сталкивается со снижением качественного состава лесных насаждений, снижением в составе расчетной лесосеки хвойной древесины и увеличением мягколиственной. В решении данной проблемы возможны два альтернативных варианта.

Первый вариант связан с переходом с экстенсивной модели лесопользования к интенсивной, которая позволила бы повысить экономическую отдачу от использования лесов. Данный эффект обеспечивается управлением экономическим циклом лесовыращивания, позволяющим быстро сформировать поспевающие леса и сократить оборот рубок за счет многоразовых рубок ухода. Данный вариант подразумевает исключительную вырубку хвойных пород, увеличение съема древесины с одного гектара в 2–3 раза и получение максимальной удельной прибыли. Одновременно с этим опыт Швеции и Финляндии, где выращивались хвойные древостои на лесных территориях, преимущественно занятых коммерческими лесами с монокультурой, выявил ряд серьезных проблем. Среди них – безусловное неизбежное обрушение естественного биоразнообразия на площадях, занятых монокультурами. И столь же неизбежные болезни, которые как раз в монокультурах развиваются особенно быстро. Финляндия начиная с 80-90 годов прошлого столетия тратит значительные бюджетные средства, чтобы восстановить былое лесное биоразнообразие и на программы сертификации лесов [2].

Непродуманная политика внедрения интенсивного лесопользования может превратить богатые полезностями российские леса в искусственные лесопосадки с негативными последствиями, в том числе для сохранения экологической составляющей лесного фонда.

Второй вариант подразумевает комплексное использование всей биомассы заготавливаемой древесины на базе современных технологических решений. В настоящее время в лесном фонде имеются громадные запасы лиственной, мелкотоварной и низкокачественной древесины, не находящих сбыта в районах освоенных лесов, а также скопившиеся большие резервы неиспользованных годичных приростов. Кроме того, важным источником древесной биомассы является древесина, вырубаемая при рубках ухода, в случае если эта древесина не имеет альтернативного и более выгодного потребления. Использование этой части лесных ресурсов в большей мере зависит от развития современных технологий глубокой переработки древесного сырья [3].

Из-за ограниченности размеров статьи ограничимся рядом примеров.

Один из них – освоение инновационной технологии производства плит с ориентированной стружкой (OSB), в композиции которой **в** качестве сырья используется балансовая древесина, тонкомер, полученный в результате рубок и ухода быстрорастущих пород древесины. Применяемая на ООО ДОК «Калевала» (Республика Карелия) позволила снять остроту проблемы переработки тонкомерной, низкосортной древесины [4].

Введенные в 2012–2014 гг. в Российской Федерации мощности по производству плит OSB, оставившие 810 тыс. $м^3$, обеспечили уже в 2015 г. выпуск этой продукции в объеме 791 тыс. $м^3$, что позволило снять импортозависимость по этой продукции и вовлечь в переработку более 2,5 млн куб м балансовой, тонкомерной и низкосортной древесины.

Большие возможности переработки древесины низкосортных и малоценных пород древесины, таких как береза, осина, ольха, тополь и других, представляются с внедрением технологий производства модифицированной древесины. Получаемый конечный продукт приобретает ряд новых качеств: повышенную твердость, плотность и прочность, био- и влагостойкость, не свойственную исходной древесине.

Одним из альтернативных экологически безопасных и экономически композитных материалов является древесно-полимерный материал на основе термопластичных материалов. В качестве основы для наполнителя используются древесная мука, опилки из древесины лиственных и хвойных пород, древесная кора и стружка. Основные области применения данного древесно-композиционного материала – строительство и производство мебели.

Использование современных технологий переработки древесины позволяет вовлечь в переработку значительные объемы отходов лесозаготовительной и деревообрабатывающей промышленности для производства биотоплива (топливной щепы, древесных гранул и пеллет, древесного и активированного угля).

Объем древесных отходов на предприятиях лесопромышленного комплекса составляет от 5 до 60% в среднем по России, в зависимости от вида выпускаемой продукции. Расчеты показывают, что в целом по лесопромышленному комплексу общий объем древесных ресурсов, возможных к переработке на топливные гранулы и пеллеты, оценивается в количестве 36–38 млн куб. м. [5].

Сегмент производства биотоплива на основе древесины в последние годы является одним из наиболее динамично развивающимся. По данным Росстата, объемы производства топливных гранул выросли с 13,8 тыс. т в 2008 г. до 1012,5 тыс. т в 2016 г., что позволило вовлечь в переработку 2,6 млн куб. м древесных отходов. Наряду с имеющейся экономической эффективностью, выражающейся в экономии минерального топлива, энергетическое использование древесных отходов способствует снижению выбросов углекислого газа. Развитие биоэнергетических технологий за счет переработки лесосечных отходов, фаутной древесины и горельников позволяет улучшить экологическую, лесопатологическую и противопожарную ситуацию в лесном фонде.

Подводя итоги, следует еще раз акцентировать внимание, что биомасса дерева благодаря развитию технологий ее переработки имеет огромный потенциал применения в различных сферах конечного потребления, но при этом эффективность ее производства следует оценивать с учетом экономической, экологической и лесохозяйственной составляющих.

Список литературы

1. Основы государственной политики в области использования, охраны, защиты и воспроизводства лесов в Российской Федерации на период до 2030 года. Утверждены распоряжением Правительства Российской Федерации от 26 сентября 2013 г. №1724-р.
2. Новиков В. Интенсификация лесного хозяйства: миф или реальность // Леспроминформ. 2016. №2(116). С. 64–68.
3. Медведев С.О., Безруких Ю.А., Алашкевич Ю.Д., Зозуля В.В. Устойчивое развитие лесопромышленного предприятия: модели, инструменты и показатели: монография. М., 2016. 160 с.
4. Плиты OSB – это «улучшенная древесина» // Деловой лес [Электронный ресурс]. URL: http://www.dles.ru/technology/?id=307
5. Саханов В.В., Кашуба В.В., Мачина А.Е. Эффективность использования различных видов древесного топлива // Вестник Моск. гос. ун-та леса – Лесной вестник. 2011. №6 (82). С. 165–169.

РАЗВИТИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ю.А. Амбросович, Ю.А. Иванова

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия)

Целлюлозно-бумажная промышленность, находящаяся по другую сторону уральских гор от столицы, давно претерпевает некоторые затруднения в развитии и строительстве новых заводов, несмотря на то, что располагает самыми большими лесными ресурсами. В основном это хвойные породы: ель, пихта, сосна, лиственница. Однако эффективность использования лесных ресурсов и экспортного потенциала в Сибири крайне низка. Одна из причин такого положения – отставание создания и развития предприятий по химической переработке древесины; остается недостаточным уровень использования лиственной древесины, низок уровень использования отходов лесозаготовок и деревообработки, вторичных лесосырьевых ресурсов [1]. Еще одним недостатком является материальный износ основного оборудования, большие потери из-за высокого удельного расхода ресурсов, неэффективная организация производства.

Если и в ближайшие несколько лет будет острая нехватка инвестирования в современные производственные оборудования, то отечественным предприятиям грозят серьезные проблемы, которые будут тормозить производство в целлюлозно-бумажной сфере и повлияют на понижение конкурентоспособности производимой продукции в этой сфере [2].

В основном Россия поставляет на мировые рынки сульфатную целлюлозу, которая уходит в страны дальнего зарубежья. Основным импортером российской целлюлозы, по сравнению с другими странами, является Китай.

В связи с экономической ситуацией в стране за последнее время снизились поставки товарной целлюлозы как по России, так и в ближнее зарубежье.

Чтобы развить отрасль целлюлозно-бумажной отрасли, необходимо на предприятиях организовывать производства продукции, получаемые из отходов. При этом главная цель решения проблемы на указанном этапе – это повышение конкурентоспособности продукции, экологической безопасности, как производства, так и продукции [3].

Для повышения экономической эффективности целлюлозно-бумажного производства большое значение имеет использование образующихся при варке газов и щелоков [4].

В настоящее время применяют два процесса получения целлюлозного полуфабриката. Основной из них – это щелочная варка (сульфатный процесс), в результате которой образуется черный щелок. Щелок содержит трудно перерабатываемые ароматические продукты расщепления лигнина и низкомолекулярные органические кислоты. При получении целлюлозы из смолистой древесины сосны образуются талловое масло и терпены, широко использующиеся в промышленности.

Сульфатная варка целлюлозы дает отходы следующего состава: лигносульфонаты с ароматическими элементами (60%), сахара (манноза, галактоза, глюкоза, ксилоза, арабиноза (36%), уксусная кислота, метанол и фурфураль). Эти жидкие отходы – хорошее сырье для ферментации, благодаря высокому содержанию в них углеводов [5].

В данной обзорной статье уделим внимание гидролизному лигнину. Гидролизный лигнин получают при переработке древесины хвойных и лиственных пород гидролизом разбавленной серной кислотой. Отходы лигнина в зависимости от вида древесины составляет 17–32%, ежегодно его образуется около 5 млн т [6]. На предприятиях целлюлозно-бумажного производства черный щелок, который содержит лигносульфонаты, упаривают и сжигают для получения энергии [7].

В настоящее время гидролизный лигнин стал очень востребован на рынке как источник сырья для получения новых изделий. Благодаря его свойствам гидролизный лигнин используют в разных областях промышленности.

Перечислим некоторые направления применения лигнина:

– сорбенты для очистки городских и промышленных стоков, а также медицинского и ветеринарного назначения;

– производство строительных материалов (кирпич, асфальтобетон);

– наполнитель для пластмасс и композиционных материалов [7].

В свою очередь здесь решается и вопрос, касающийся экологии. Ведь при переработке отходов при варке целлюлозы сокращают вредные выбросы как в атмосферу, так и в водный бассейн.

Вложение инвестиций в данные направления при целлюлозно-бумажных предприятиях, возможно, станет альтернативным дополнительным источником развития данной отрасли.

Список литературы

1. Развитие целлюлозно-бумажной промышленности Сибири и Дальнего Востока [Электронный ресурс]. URL: www. geographylab.ru.
2. Целлюлозно-бумажная отрасль в РФ: состояние на сегодняшний день и перспективы ее развития [Электронный ресурс]. URL: www.wood-prom.ru.
3. Целлюлозно-бумажная промышленность России [Электронный ресурс]. URL: www. bibliofond.ru.
4. Авербух А., Богушевская К.К. Что делает химия из древесины. М., 1970. 165 с.
5. Отходы целлюлозно-бумажной промышленности [Электронный ресурс]. URL: www.allrefs.net.
6. Производство лигнина как альтернативный путь развития ЦБК?! [Электоронный ресурс] URL: www.greenpressa.ru.
7. Пен Р.З. Технология целлюлозы: в 2 томах. Т. 1. Подготовка древесины. Производство сульфатной целлюлозы: учеб. пособие для студентов специальности 260300 всех форм обучения. 2-е изд., доп. Красноярск, 2002. 340 с.

НОВЫЙ ПРОЦЕСС ПЕРЕРАБОТКИ ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ В ВАНИЛИН, ГЛЮКОЗУ И ЭТАНОЛ

В.Е. Тарабанько[1], К.Л. Кайгородов[1], Е.А. Скиба[2], О.В. Байбакова[2], Ю.В. Челбина[1], Н.В. Тарабанько[1]

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

[2]Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия)

Возможности переработки трех основных полимерных компонентов древесины (лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз) в продукты тонкого органического синтеза активно исследуются и ориентированы на замещение нефтяного сырья возобновляемым растительным. Лигнины хвойных пород при окислении в щелочной среде дают до 20 и более масс. % ванилина в расчете на лигнин, а лиственные лигнины – до 30–40% смеси ванилина и сиреневого альдегида. В процессах химической переработки древесины на целлюлозно-бумажных комбинатах лигнин претерпевает значительные изменения, в том числе конденсационного характера. Такие относительно дешевые и доступные лигнины при окислении дают в 2–3 раза меньший выход ароматических альдегидов по сравнению с нативными. Это сопоставление показывает, что нативные лигнины древесины более привлекательны по сравнению с техническими для получения ванилина и сиреневого альдегида, но только при условии параллельной переработки углеводных компонентов древесины в товарные продукты.

Современные исследования по переработке лигноуглеводного сырья в ванилин, этанол и другие продукты посвящены трехступенчатым процессам (щелочная делигнификация, гидролиз целлюлозы и окисление щелочного лигнина) [1]. Вероятно, единственными публикациями, в которых заявлены возможности получения и ароматических альдегидов, и целлюлозы в процессе окисления лиственной и хвойной древесины, являются наши патенты [2, 3]. Такой подход открывает возможность переработки хвойной древесины в ванилин и продукты химической (левулиновая кислота) или микробиологической (глюкоза, этанол) конверсии целлюлозы, и он рассмотрен в настоящем сообщении.

Цель данной работы – экспериментальная оценка возможности каталитического окисления порошка сосновой древесины в ванилин и целлюлозу и ферментативного гидролиза последней в редуцирующие сахара.

В работе использовали фракцию менее 0,1 мм порошка обессмоленной древесины сосны. Окисление древесины проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 1 л при перемешивании, 160–170 °С и давлении кислорода 0,2 МПа. Ферментативный гидролиз получаемой в процессе окисления целлюлозы проводили мультиэнзимной композицией («Брюзайм BGX», Польша, и «Целлолюкс-А», Россия) при pH 4,7, 40 °С в течение 72 ч.

В таблице представлены данные по влиянию условий на выход ванилина в процессе катализируемого оксидом меди окисления порошка сосновой древесины. Максимальные выходы ванилина достигают 15,5–18,6 мас. % в расчете на загруженный лигнин.

На рисунке 1 представлены полученные результаты в координатах выходы ванилина (абсцисса) – выходы целлюлозы и редуцирующих сахаров (ордината) в рассматриваемом процессе. Максимальный выход ванилина в серии экспериментов (18,6%) в полтора раза выше известных результатов окисления лигносульфонатов. Выходы целлюлозы (в расчете на целлюлозу исходной древесины) в том же процессе окисления в основном находятся на уровне 80–90%, и эти значения вполне сопоставимы с выходом технической целлюлозы, например, в процессе сульфатной варки (90%). Наилучшие достигнутые компромиссы выходов целлюлозы и ванилина – 84–93 и 15–17% соответственно.

Таким образом, существуют компромиссные условия получения ванилина, в которых каталитический процесс является, по существу, окислительной делигнификацией древесины, и достаточно селективной. Для

сравнения отметим, что выход целлюлозы в сульфатном процессе в небеленом техническом продукте может составлять 90% в расчете на исходную целлюлозу древесины [4]. Если процесс ориентировать на максимальный выход ванилина 18%, то выход целлюлозы падает до 64% от исходной целлюлозы в древесине.

Выходы глюкозы в процессе ферментативного гидролиза образцов целлюлозы, полученных в процессе окисления, находятся в интервале от 33 до 60 мол.% в расчете на целлюлозу исходной древесины, и от 37 до 70% – в расчете на целлюлозу, поступившую на гидролиз, т.е. полученную в процессе окисления (рис. 2). Эти результаты превосходят данные по ферментативному гидролизу беленой сульфатной перемороженной целлюлозы [5], т.е. процесс окисления древесины в ванилин активирует получаемую целлюлозу для последующего гидролиза. Применение каталитического окисления для такой активации в литературе не описано.

Максимально высоких значений, 65–70%, степень гидролиза целлюлозы в ферментативном процессе достигается на образцах, полученных в экспериментах с наибольшими расходами щелочи в процессе окисления. Они же характеризуются максимальной скоростью ферментативного гидролиза. Очевидно, это обусловлено разрушением как лигнина под действием щелочи в процессе окисления, так и кристаллической структуры целлюлозы.

Влияние условий каталитического окисления древесины на выход ванилина и его производных (160 °С, 3 атм O_2)

№	Древесина, г	NaOH, г	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, г	Продолжительность процесса, мин	Выход ванилина, % от лигнина
1	20,12	15,07	15,03	15	15,5
2	10,04	10,06	10,06	15	12,6
3	10,32	8,3	15,1	20	8,47
4	10,16	6,01	8,03	15	5,83
5	10,07	12,04	8,01	15	11,1
6	13,20	13,21	10,04	25	18,6
7	13,41	10,05	10,02	25	17,1

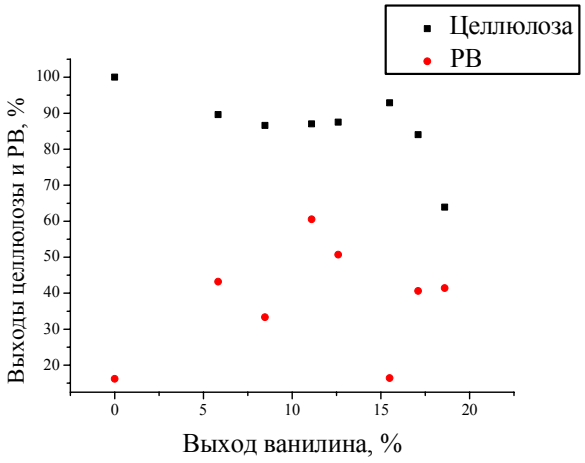


Рис. 1. Взаимосвязи между выходами ванилина, целлюлозы и редуцирующих сахаров в процессах окисления и ферментативного гидролиза

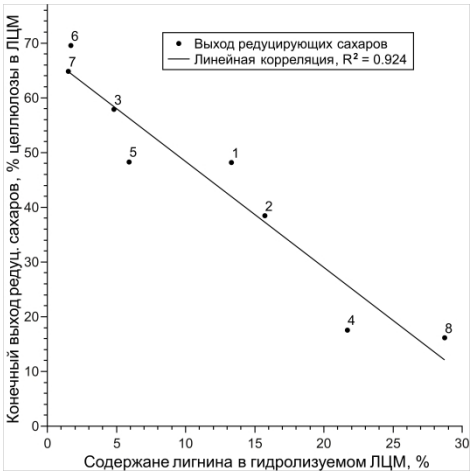


Рис. 2. Корреляция между выходом редуцирующих сахаров в ферментативном гидролизе и содержанием лигнина в гидролизуемых образцах целлюлозы

Заключение. Проведенное исследование демонстрирует возможность одноступенчатой переработки сосновой древесины методом каталитического окисления в ванилин и целлюлозу с весьма высокими выходами, более 70% от теоретически возможных пределов. Реализованный процесс можно рассматривать как каталитическую кислородно-щелочную делигнификацию древесины с получением ванилина в качестве побочного продукта с высоким выходом. Показано, что ферментативный гидролиз получаемой целлюлозы дает до 70% редуцирующих веществ, которые могут быть далее переработаны в этанол, что значительно выше литературных данных по гидролизу перемороженной сульфатной целлюлозы.

Установлено, что эффективность ферментативного гидролиза целлюлозы снижается при увеличении содержания лигнина в лигноцеллюлозном остатке, получаемом в изученном процессе каталитического окисления. В изученной системе степень кристалличности образцов целлюлозы не оказывает существенного влияния на эффективность ее гидролиза.

На примере одного и того же ферментного комплекса показано, что целлюлоза, продукт окисления древесины в ванилин, гидролизуется в глюкозу намного легче по сравнению с исходной древесиной. Это означает, что из двух последовательных процессов переработки древесины – ферментативный гидролиз с последующим окислением лигнина и окисление с последующим ферментолизом целлюлозы – предпочтителен последний.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Краевого фонда науки в рамках научного проекта №16-43-242102.

Список литературы

1. Zhu J.J., Zhu Y.Y., Jiang F.X., Xu Y., Ouyang J., Yu S.Y. An integrated process to produce ethanol, vanillin, and xylooligosaccharides from Camellia oleifera shell // Carbohydrate Research. 2013. Vol. 382. Pp. 52–57.
2. Патент 2158192 (РФ). Способ химической переработки древесины / В.Е. Тарабанько, И.А. Козлов, Е.П. Первышина, М.Ю. Черняк, Б.Н. Кузнецов / 2000.
3. Патент 2219048 (РФ). Способ переработки древесины мелколиственных пород в ценные органические продукты / В.Е. Тарабанько, В.К. Шамбазов, С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов / 2003.
4. Sjöström E. The behavior of wood polysaccharides during alkaline pulping processes // Tappi. 1977. Vol. 60, iss. 9. Pp. 151–154.
5. Zhu J.Y., Sabo R., Luo Xiaolin. Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers // Green Chemistry. 2011. Vol. 13, iss. 5. Pp. 1339–1344.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ

Е.В. Исаева, Т.В. Рязанова, О.А. Грак

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия), e-mail: isaevaelena08@mail.ru

В России многие виды растений издавна применяются в промышленности, сельском хозяйстве, а также медицине, но большая их часть представляет пока еще не раскрытый резерв. Уникальным источником природных соединений, обладающих биологической активностью, являются экстрактивные вещества растений. Разработка технологии переработки растительного сырья с извлечением биологически активных веществ и получением продуктов их переработки является актуальной задачей. В случае если составной частью сырья являются живые элементы дерева, то необходимо знать, какое влияние на состав и свойства сырья оказывают наряду с физиолого-географическими, биологическими и технологические факторы, без этого не может быть и речи о создании каких-либо технологий и оценке их эффективности.

На кафедре химической технологии древесины и биотехнологии разработана технология переработки почек и побегов тополя с получением биологически активных продуктов, таких как спиртовой экстракт, эфирные масла воска и др. [1]. Для вовлечения в переработку листьев тополя необходимо отработать режимы выделения экстрактивных веществ. На процесс проведения экстракции влияют различные факторы: способ, аппаратурное оформление процесса, вид экстрагента, его концентрация, температура и продолжительность проведения процесса, соотношение сырья и экстрагента и пр. Поэтому до сих пор не существует строгой математической модели процесса экстракции организованного (клеточного) сырья.

Объектом исследования служили листья тополя бальзамического (*Populus balzamifere* L.). Пробы листьев (июль) отбирали с деревьев, произрастающих, как в районе г. Красноярска, усредняли по высоте кроны. Пробы высуживали при комнатной температуре и хранили в закрытых сосудах при постоянной влажности 8,7%.

Основываясь на результатах оптимизации процесса экстракции почек тополя бальзамического [2], для извлечения экстрактивных веществ из листьев крупность сырья была застабилизирована на 3–5 мм, гидромодуль 1 : 20. В качестве экстрагента использовали этиловый спирт, концентрацию которого с учетом естественной влажности сырья изменяли от 64 до 96%, продолжительность экстракции – от одного до шести часов. Процесс экстракции осуществляли при атмосферном давлении. С учетом температуры кипения экстрагента была выбрана максимальная температура экстракции 70 °С.

В таблице 1 приведены результаты исследования влияния концентрации экстрагента и продолжительности экстракции на выход экстрактивных веществ из листьев тополя.

Установлено, что при использовании 96% этанола из листьев тополя извлекается до 17% веществ, наибольший выход экстрактивных веществ отмечается при использовании 80% этанола, что можно объяснить увеличением доли водорастворимых компонентов. С увеличением доли воды в составе экстрагента выход экстрактивных веществ не зависит от продолжительности процесса экстракции, так, при концентрации экстрагента 64% выход веществ составляет 17–18% а.с.с.

Таблица 1. Выход экстрактивных веществ из листьев тополя

Концентрация этанола, %	Продолжительность экстракции, ч	Выход экстрактивных веществ, %
96	2	9,61
	4	11,11
	6	16,73
80	2	5,30
	4	12,78
	6	21,49
64	2	16,56
	4	17,80
	6	17,98

На рисунке 1 приведена зависимость влияния температуры и продолжительности экстракции на выход экстрактивных веществ из листьев тополя бальзамического при концентрации экстрагента 96%.

Результаты исследования показывают, что экстрагирование при температуре, близкой к температуре кипения экстрагента, повышает выход экстрактивных веществ из листьев тополя бальзамического по сравнению с нормальными условиями. Наибольший выход липофильных веществ (19,7%) достигается при температуре 70 °С. При более низкой температуре выход экстрактивных веществ снижается в три раза, то есть наиболее значимым параметром для извлечения экстрактивных веществ из листьев, так же как из почек тополя бальзамического, является температура экстракции.

Как известно, с повышением температуры уменьшается вязкость экстрагента, а следовательно, улучшаются гидродинамические условия процесса. При этом растворитель лучше проникает в поры растительного материала. Кроме того, с повышением температуры усиливается тепловое движение молекул, за счет чего возрастают коэффициенты диффузии внутри растительного материала и экстрагента.

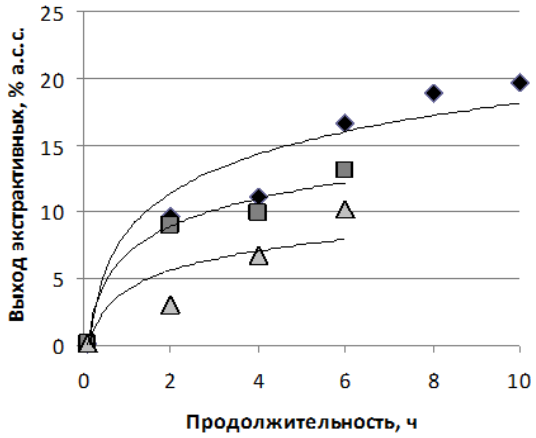


Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности экстракции 96% этанолом на выход экстрактивных веществ из листьев тополя

Процесс экстракции листьев, так же как и почек тополя, в зависимости от скорости делится на два периода – быстрый и медленный [3]. Сначала извлекаются наиболее доступные для растворителя биологически активные вещества, расположенные на поверхности частиц листьев и непрочно связанные со структурой экстрагируемого материала. Этот процесс определяется скоростью растворения и массоотдачи от поверхности материала. Во втором периоде происходит извлечение экстрактивных веществ из труднодоступных частей сырья молекулярной диффузией; интенсивность процесса при этом резко снижается.

Как показывают результаты исследований, с увеличением продолжительности процесса выход веществ из сырья увеличивается. При экстракции листьев установлена следующая зависимость: за первые два часа из сырья извлекается около 50% экстрактивных веществ, при экстрагировании в течение четырех часов выход экстрактивных увеличивается на 7%. За 6 ч экстракции извлекается уже 85% от суммы экстрактивных веществ, прирост составляет 30%. С увеличением продолжительности процесса до 8 ч из сырья извлекается до 85% от максимально возможного. То есть из листьев тополя основная масса экстрактивных веществ извлекается за 6 ч.

Для промышленной оценки сырья необходимо знание группового состава экстрактов, которое позволит оценить возможный выход групп веществ и определить последующие технологические решения. Фракционирование веществ спиртового экстракта (96%) листьев тополя проводили, используя растворители с различной полярностью. Установлено, что в петролейный эфир из спиртового экстракта переходит 3,8% (терпены), диэтиловый эфир

(терпеновые спирты и липиды) – 2,9% от абсолютно сухого сырья (а.с.с.). Больше всего веществ извлекается этилацетатом – 8,21%, в почках тополя на долю флавоноидов приходится 3% а.с.с. На долю веществ, извлекаемых бутанолом, в листьях тополя приходится 3–6% а.с.с., в почках тополя – в два раза меньше [4].

Таким образом, исследования показали, что на выход экстрактивных веществ из листьев тополя влияют температура, продолжительность процесса и концентрация экстрагента. При разделении спиртовых экстрактов листьев тополя бальзамического в зависимости от времени сбора сырья можно получать фракции с преимущественным содержанием отдельных групп веществ, таких как липиды и терпеноиды (июнь, август), фенольные вещества (июнь, июль), на основе которых могут быть получены лекарственные формы различной направленности и косметические препараты.

Список литературы

1. Патент 2322501 (РФ). Способ комплексной переработки вегетативной части тополя бальзамического / Г.А. Ложкина, Е.В. Исаева / 20.04.08.
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. Ложкина Г.А., Исаева Е.В. Оптимизация процесса экстракции почек тополя бальзамического // Химия и химическая технология в XX1 веке: тез. докл. YП Всерос. науч.-практ. конф. студентов и аспирантов. Томск, 2006. С. 216–217.
4. Исаева Е.В., Ложкина Г.А., Рязанова Т.В. Исследование спиртового экстракта почек тополя бальзамического // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 83–88.

ПОЛУЧЕНИЕ КОФЕИНА ИЗ ЧАЯ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА

Р.А. Кенкишвили[1], П.Г. Долидзе[1], Т.Д. Кучухидзе[2], К.М. Кинцурашвили[2]

[1]Институт механики машин им. Р. Двали, ул. Миндели, 10, Тбилиси, 0186 (Грузия), e-mail: remeisi@mail.ru

[2]Государственный университет им. Акакия Церетели, ул. Тамар Мефе, 59, Кутаиси, 4600 (Грузия)

Введение. Из фармакологически действующих многочисленных растительных биоактивных комплексов и отдельных веществ несомненно значимыми считаются алкалоиды, а среди них – соединения из пуриновой группы, основным представителем которых является кофеин (1,3,7-триметилксантин).

Кофеин является мощным природным стимулятором, который широко применяется для повышения устойчивости организма и усиления физических сил. Он принадлежит к веществам ноотропического класса, поскольку вызывает повышение чуствительности неиронов и стимулирование умственных способностей.

Основными природными источниками кофеина являются чай, кофе, какао, парагвайское растение *Illex paraguagensis*, кола, *Paulinia cupana*, гуарана, стеркулия и др. [1–3].

В условиях производства кофеин получают двумя способами: химическим полусинтетическим или пуем полного синтеза из мочевой кислоты иптичьих экскрементов и природным – из растительного сырья. Основой получения природного кофеина является метод экстракции.

Следует отметить, что кофеин, полученный химическим синтезом, по биологической активности существенно уступает природному. В связи с этим потребность в природном кофеине во всем мире увеличивается.

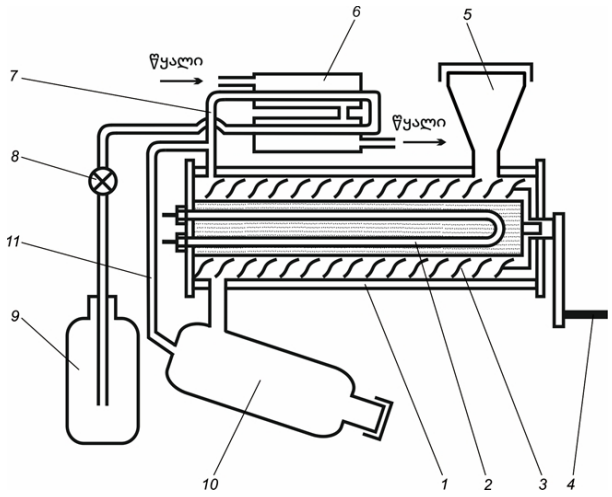
Для извлечения кофеина из растительного сырья в качестве экстрагента используют горячий этиловый спит. После упаривания спирта полученный концентрат растворяют в воде и в результате обработки раствора хлороформом получается кофеин в органической фазе.

Данный метод характеризуется рядом недостатков, что выражается в отрицательном воздействии на экологию применяемых высокотоксичных растворителей и низком выходе целевого продукта (не более 18–20% от содержания его в сырье).

Экспериментальная часть. Для устранения указанных недостатков нами предложен новый метод получения природного кофеина путем сухого экстрагирования (сублимирования) кофеинсодержащего сырья. Для этого была изготовлена лабораторная установка, принципиальная схема (а) и физическая модель (б) которой представлены на рисунке.

Установка состоит из экстракционной камеры – *1*; электронагревателя – *2*; шнека – *3*; приводной ручки шнека – *4*; бункера для сырья – *5*; холодильника – *6*; трубы для отвода дымовых газов – *7*; вентиля – *8*; сборочного сосуда экстрагированных веществ – *9*; разгрузочного бункера для отработанного сырья – *10*; трубы – *11*.

Процесс пиролиза происходит быстрым подогревом чайного материала до установленной температуры без доступа кислорода. Доминирующим продуктом экстрагирования является кофеин. Установка работает следующим образом: растительное сырье (чайный материал) загружается в бункер *5*, электронагреватель *2* и нагревается до температуры экстрагирования кофеина, после чего происходит подача чайного сырья.



а



б

Пиролитическая установка получения кофеина

Во время нагрева чая до температуры сжигания клетки чая начинают распадаться на составляющие вещества, в том числе на кофеин. Шнек *3* служит передвижующим транспортером подачи, передвижения, смешивания и выгрузке отработанного сырья.

Выгрузка отработанного сырья происходит в герметически закрытый бункер *5*, где продолжается процесс экстрагирования.

Выделенные в экстракционной камере *1* и приемочном бункере *5* вещества собираются и подаются в холодильник, откуда в виде жидкости собираются в сборочный сосуд *9*.

Для испытания установки были проведены лабораторные опыты. Объектом исследования служил чайный материал (чайная пыль, высушенный грубый лист, фиксированный и высущенный материал подрезки плантации).

Эксперименты проводили на лабораторной установке сухого экстрагирования. В таблице приводятся результаты проведенных опытов.

Результаты экстрагирования чайного материала

Чайный материал	Количество, г	Суммарное содержание кофеина, г	Выход кофеина	
			г	% от исходного
Чайная пыль	850	17,85	6,95	38,90
Высушеный грубый лист	700	13,02	5,15	39,55
Фиксированно-высушеный лист	680	13,60	5,60	41,17

Примечание. Температура экстрагирования – 120 °С, продолжительность экстрагирования – 6 ч.

Выводы

1. Приведенный метод получения кофеина обеспечивает выход целевого продукта в пределах 39–41% от его исходного содержания в сырье.

2. С экономической стороны данный показатель выхода кофеина – низкорентабельный.

3. В дальнейшей работе необходимо доработать конструктивные составляющие пиролитической установки.

Список литературы

1. Орехов А.П. Химия алкалоидов. 2-е изд. М., 1955. 859 с.
2. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия: в 2 ч. 4-е изд., перераб. и доп. М., 2007.

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И АНАЛИЗА ФИТОПРЕПАРАТА ИЗ НАДЗЕМНОЙ МАССЫ ГРЕБЕНЩИКА ЩЕТИНИСТОВОЛОСОГО

Н.А. Султанова, Ж.А. Абилов, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков

Научно-исследовательский институт новых технологий и материалов, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, ул. Карасай батыра, 95А, Алматы, 050012 (Республика Казахстан), e-mail: nureu@mail.ru

Поиск новых лекарственных растений и разработка препаратов из растительного сырья приобретает всю большую актуальность. Такое внимание обусловлено возможностью их длительного применения, комплексным воздействием на организм, отсутствием побочных эффектов. Изучение возможности применения отечественных лекарственных растений представляет интерес и является актуальным. Гребенщик щетинистоволосый (семейства гребенщиковые) известен как растение с ценными лекарственными свойствами и широко используется в народной медицине. В Средней Азии сок свежего растения применяются при лечении язвенного стоматита, при желудочно-кишечных заболеваниях и ревматизме [1]. Растение содержит богатый биологически активный комплекс – фенольные соединения и терпеноиды. Проведенные нами ранее фармакологические исследования показали, что экстракты гребенщика щетинистоволосого обладают противомикробным, противогрибковым и антиоксидантным действиями [2–4].

Цель данного исследования – подбор оптимальных условий, режимов экстрагирования, разработка и анализ сухого экстракта из надземной массы гребенщика щетинистоволосого.

Сырье заготовлено в соответствии с требованиями к их заготовке, сушке и хранению (нормативно-технические документации) в период цветения в Алматинском регионе. Установленные в эксперименте показатели доброкачественности сырья удовлетворяли регламентируемым нормами Фармакопеи Республики Казахстан [5].

Нами разработана оптимальная схема получения фитопрепарата при варьировании природы экстрагента, его соотношения с сырьем, температуры, времени и кратности экстракции. Параметром оптимизации служила количественная оценка действующих биологически активных веществ – гидролизуемые дубильные вещества, которые определены титриметрическим методом [5]. Оптимизация экстракции осуществлялась в пределах 5-кратной повторности. Учитывая, что в исследуемом объекте превалируют полифенольные природные вещества, для экстракции использовали дистиллированную воду, этиловый спирт и его водные растворы в различных соотношениях.

В результате проведенного эксперимента был выбран наиболее рациональный растворитель – 10% водно-этиловый спирт, извлекающий гидролизуемые дубильные вещества, в то время как увеличение концентрации спирта приводит к экстракции других сопутствующих полифенольных и терпеноидных соединений.

Следующим этапом оптимизации получения фитопрепарата было выяснение оптимального соотношения сырья и растворителя. Для определения оптимального объема растворителя при постоянстве массы, времени и однократной экстракции изменялся объем растворителя от 4- до 8-кратного его избытка.

Из полученных экспериментальных данных следует, что оптимальным соотношением сырья и экстрагента с максимальным выходом биоматериала являются 1:6–1:8.

Изучено время экстракции при постоянстве всех других параметров (масса, объем, число экстракций). Время варьировалось от 6 до 72 ч. Учитывая полученные данные, было выбрано 48-часовое время экстракции измельченного растительного сырья.

Оптимальной температурой является 20–25 °С, поскольку при увеличении температуры наблюдается тенденция гидролиза действующих веществ, что является нежелательным процессом при их извлечении.

Далее было установлено количество мацераций, необходимых для максимального извлечения действующих веществ при получении субстанции в виде сухого экстракта. Мацерация должна быть проведена дважды, так как именно 2-кратность, как показал эксперимент, способствует максимальному извлечению биологически активных веществ.

В таблице 1 приведены обобщенные данные по оптимальному способу получения фитопрепарата из гребенщика щетинистоволосого с учетом всех вышеперечисленных параметров.

Таким образом, в результате проведенной работы следует, что наибольшее количество действующих веществ из гребенщика щетинистоволосого извлекается 10%-ным водно-этиловым спиртом в соотношении 1:6–1:8 (сырье реагент) и времени экстракции 48 ч. Причем при извлечении 10%-ным водно-этиловым спиртом выход биологически активного комплекса составляет около 9%.

Разработанный фитопрепарат получен в виде сухого экстракта, который подвергнут дальнейшему анализу.

Таблица 1. Выход экстракта (экстрагент 10% этиловый спирт) из гребенщика щетинистоволосого в зависимости от времени, соотношения (сырье – экстрагент) при комнатной температуре

Соотношение сырье : экстрагент	Выход суммы гидролизуемых дубильных веществ, %					
	Время экстракции, ч					
	6	12	24	36	48	72
1 : 4	6,46	6,65	6,77	7,87	8,28	6,72
1 : 6	6,43	7,65	8,02	8,26	8,67	7,19
1 : 8	7,26	7,88	7,80	7,59	8,66	7,39

Для полученного фитопрепарата установлены такие показатели, как потеря массы при высушивании (влажность), общая зола, зола нерастворимая в 10% хлороводородной кислоте. Влажность полученного экстракта не превышала 1%. Наблюдается повышенное содержание общей и сульфатной золы, которые варьируются от 20 до 30%, что связано с местом произрастания источника выделения (растение произрастает на солончаковой почве). Показатель золы нерастворимой в 10% хлороводородной кислоте также не превышал 1%. Методом атомно-адсорбционной спектроскопией определены тяжелые металлы, которые не превышают допустимых норм, а жизненно важные макро- и микроэлементы содержатся в необходимых количествах. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Содержание макро- и микроэлементов

Элементы	Содержание, мкг/мл
Калий	427,77
Натрий	1916,40
Магний	1183,32
Кальций	10,38
Цинк	0,85
Кадмий	0,01
Медь	0,22
Свинец	не обнаружен
Железо	0,65
Марганец	0,73

Результаты радионуклеидного контроля на содержание радиоактивных металлов цезия и стронция свидетельствуют о том, что их содержание в образце не превышают норм ПДК. Удельная активность Cs-137 составляет менее 3,0 Бк/кг, а Sr-90 – менее 1,9 Бк/кг, в то время как допустимое содержание должно составлять 400 и 200 Бк/кг соответственно.

Испытание на микробиологическую чистоту включает количественное определение жизнеспособных бактерий и грибов, а также выявление определенных видов микроорганизмов, которые могут быть при получении фитопрепарата.

Полученный биоматериал отвечает санитарно-гигиеническим нормам. Так, *Escherichia coli, Candida albicans,* энтеробактерии в образце отсутствуют, а общее число жизнеспособных микроорганизмов, КОЕ/г составляет менее 10 г, что соответствует нормам нормативной документации.

На основе полученного фитопрепарата в дальнейшем будут изучены и разработаны пролонгированные гелевые лекарственные формы. В качестве носителя будут использованы бентонитовые глины и ее композиции с самоструктуирующими полимерами [6].

Список литературы

1. Коровин В.Ю. Растительность Средней Азии и Казахстана. Ташкент, 1961. 85 с.
2. Султанова Н.А., Умбетова А.К., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.А. Изучение химического состава казахстанских видов эугалофитов *T. hispida, T. ramosissima, T. laxa, T. elongata* рода *Tamarix* // Известия НТО «Кахак». 2007. №17. С. 225–227.
3. Султанова Н.А. Гидролизуемые дубильные и родственные соединения растений рода *Tamarix* // Известия НАН РК. 2009. №2. С. 59–63.
4. Султанова Н.А. Природные антиоксиданты некоторых эугалофитов Казахстана // Вестник КазНУ. 2008. Т. 52, №4. С. 106–110.
5. Государственная фармакопея Республики Казахстан. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. Астана, 2009. 25 с.
6. Гылымхан Н.Т., Урынгалиев Д.И., Султанова Н.А., Жумагалиева Ш.Н., Абилов Ж.А. Пролонгированные лекарственные системы на основе бентонитовых глин // Вестник ЕНУ. 2016. Т. 113, №4. С. 279–283.

РАФИНАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ: ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ

П.Б. Разговоров, Р.С. Нагорнов, В.А. Гулевич, Ю.И. Строганова

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 (Россия), e-mail: razgovorov@isuct.ru

В последние десятилетия технологические схемы рафинации растительных масел в различных регионах мира зачастую различались [1], что наиболее четко прослеживалось при организации контроля в продуктах очистки восковых веществ [1–3] . Цикл рафинации обычно является достаточно сложным и включает последовательное проведение операций гидратации, щелочной нейтрализации, отбеливания, дезодорации и вымораживания масла. Типовая блок-схема, отражающая полный цикл очистки растительных масел, представлена на рисунке 1.

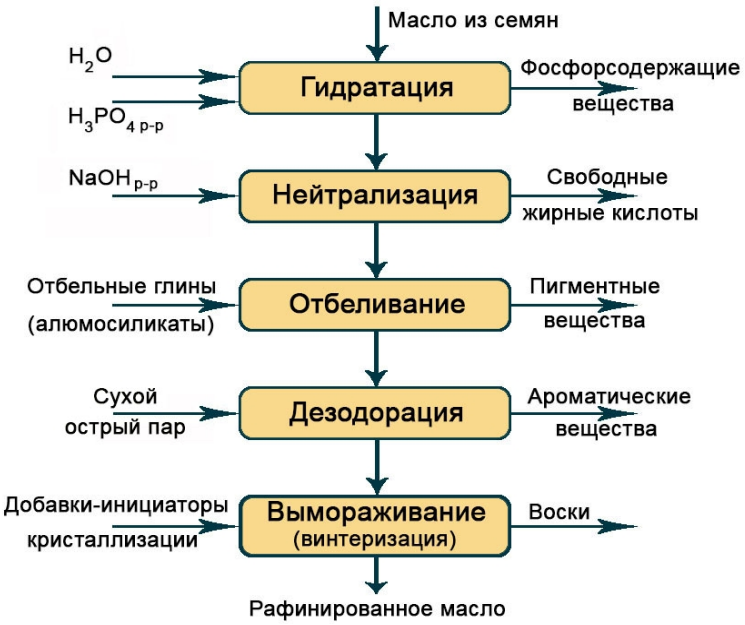


Рис. 1. Блок-схема процесса полной рафинации растительного масла

В некоторых технологических схемах обработки растительных масел предлагается осуществлять выделение восков путем введения в него эмульгирующих добавок еще до проведения щелочной нейтрализации [1]. С другой стороны, известны работы [4, 5], в которых изучается возможность целенаправленного воздействия на кислотно-основные свойства алюмосиликатных материалов, применяемых на стадии отбеливания, что обеспечивает селективный сорбционный эффект в отношении примесных ингредиентов природного сырья, в том числе восковых соединений. Окончательный вердикт в пользу оптимальной схемы рафинации растительного масла должен приниматься с учетом вида перерабатываемого растительного сырья и его принадлежности к определенной группе, а также точной концентрации конкретных веществ, подлежащих выделению.

Следует отметить, что в РФ основной перерабатываемой масличной культурой традиционно является подсолнечник (свыше 1 млн тонн). Однако отдельные исследования [6–9] все же охватывают небольшой сырьевой сектор, занимаемый льняным [6–8] и соевым [9] маслами, с широкими перспективами внедрения результатов в пищевой промышленности и медицине. Примесные ингредиенты этих масел предотвращают остеопороз, обладают способностью регулировать артериальное давление, противостоять сахарному диабету. Благодаря влиянию на восстановление клеток и оздоровление печени резко возросла популярность продуктов из расторопши пятнистой [10], а также оливкового масла [4], поступающего из стран со средиземноморским типом климата (Греция, Испания) для граждан со средним уровнем доходов. Эти факты следует учитывать при разработке альтернативных отечественных технологий рафинации растительных масел.

Как отмечалось выше, основная проблема кроется в том, что нерафинированные масла, в соответствии с типом сырья, имеют индивидуальный состав и содержат неоднородные по химической структуре примесные соединения. Значительное влияние на физико-химические свойства растительных масел оказывают также способ извлечения из семян, качественный подбор технологического оборудования для производства [11-13] и аналитической базы, обеспечивающей адекватную оценку степени очистки. Перспективным является использование материалов, выполняющих, с одной стороны, функцию щелочного агента, активного в отношении избыточных жирных кислот и перекисных соединений маслосодержащих сред, а с другой стороны – способст-

вующих осветлению. Эту задачу можно решить путем введения в растительные масла импортных (Tonsil, Engelhard) и отечественных алюмосиликатных сорбентов. В качестве последних целесообразно применять каолины [2, 5, 6] или глинистые материалы, добываемые при строительстве станций метрополитена в крупных городах страны [7, 8, 14]. Для повышения сродства таких материалов к примесным ингредиентам растительных масел рекомендуется проводить обработку их поверхности сначала растворами органических кислот (уксусной, щавелевой, лимонной, винной, янтарной), а затем – карбонатом натрия. Механизм активации материалов описан в [4, 15]; концентрация раствора кислоты должна укладываться в диапазон 3–6% [16].

Отдельное направление в технологии комплексного выделения биологически активных веществ из вышеуказанных видов растительного сырья представляет использование экструдированных сорбентов [17]. Загрузка в колонный аппарат гранул либо блоков сотовой структуры, полученных путем научно-обоснованного формования органоминеральной смеси веществ [18], гарантирует упрощение известной аппаратурной схемы очистки растительного масла [13] и обеспечивает следующие преимущества: компактность; замещение импортного сырья; экономия на расходах по доставке; сокращение трудозатрат и продолжительности обработки масла за счет исключения стадии фильтрации. Практические рекомендации к использованию зарубежной и отечественной аппаратуры для исследования физико-химических свойств исходного сырья и рафинированных продуктов подкрепляются фундаментальной базой методов спектрофотометрии (видимая и УФ-область), инфракрасной и рК-спектроскопии, газожидкостной хроматографии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и элементного анализа, а также реологии.

В свою очередь, отработанные сорбенты представляют интерес для современной медицины, могут применяться в косметологии, имеют перспективы внедрения в качестве чистящего средства, 5–7% добавки в комбикорма (животноводство и птицеводство). Таким образом, результаты исследований в данной области способствуют решению задачи снижения отвалов отработанных сорбентов на полигонах страны (≈ 25 тыс. тонн/год).

Список литературы

1. Разговоров П.Б. Выделение восков из маслосодержащих систем в присутствии добавок сорбентов и эмульгаторов // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. №5. С. 3–10.
1. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В. Прогнозирование качества очистки растительных масел от восков в присутствии белой глины // Химия растительного сырья. 2007. №4. С. 111–116.
2. Разговоров П.Б., Ситанов С.В. Экспресс-анализ восков в растительных маслах // Масложировая промышленность. 2009. №3. С. 21–23.
3. Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П., Гречин О.В. Регулирование кислотно-основных свойств алюмосиликатных материалов с целью влияния на степень очистки оливкового масла // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2015. Т. 58, №10. С. 58–63.
4. Разговоров П.Б. Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов: автореф. дис. … докт. техн. наук. Иваново, 2008. 32 с.
5. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В. и др. Очистка льняного масла на модифицированной белой глине // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, №6. С. 56–59.
6. Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П. Использование голубой глины для выделения примесных веществ из льняного масла // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, №12. С. 72–75.
7. Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Смирнова Е.А., Разговорова М.П. Сравнительный анализ действия природных алюмосиликатов в отношении сопутствующих ингредиентов льняного масла // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2015. Т. 58, №8. С. 63–66.
8. Лапшина М.В., Леванова С.В., Ревякина Н.В., Кучканова Е.А. Оптимизация процесса рафинации соевого масла // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2003. Т. 46, №4. С. 25–28.
9. Разговоров П.Б., Ситанов. С.В., Разговорова М.П. Выделение примесных ингредиентов масла расторопши пятнистой на гранулированной веселовской глине // Новые достижения в химии и хим. технологии растительного сырья: материалы VI Всеросс. конф. с межд. участием. Барнаул, 2014. С. 345–346.
10. Разговоров П.Б., Горшков В.К. Технологическое оборудование отрасли: расчеты в масложировых производствах: учеб. пособие. Иваново, 2009. 48 с.
11. Шаршунов В.А. Технология и оборудование для производства растительных масел и переработки их отходов: учеб. пособие. Минск, 2011. 536 с.
12. Белевич А.И., Кузнецов С.В. Комплект отечественного оборудования для периодической рафинации растительного масла производительностью 25–30 тонн в сутки // Масложировая промышленность. 2000. №3. С. 20-21.
13. Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Гришина Ю.Н., Силантьева А.Д. Изучение процесса очистки растительного масла с применением розовой глины // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2016. Т. 59, №5. С. 59–64.
14. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б. Физико-химические процессы, протекающие при введении каолиновых глин в растительные масла // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 159-164.
15. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильин А.П. Исследование реологических свойств суспензий на основе каолина и органических кислот // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2006. Т. 49, №12. С. 48–52.
16. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Ильин А.П. Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов. М., 2012. 320 с.
17. Захаров О.Н., Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Разина Ж.В. Формование сорбента из модифицированной глины месторождений Ивановской области // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2009. Т. 52, №2. С. 87–90.

ВЫДЕЛЕНИЕ КАРОТИНОИДОВ И ХЛОРОФИЛЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТАХ

Р.С. Нагорнов, П.Б. Разговоров, В.А. Гулевич, Ю.И. Строганова, Е.С. Ефимова

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 (Россия), e-mail: postalbox@mail.ru

Растительные масла, используемые для переработки в технических целях, и пищевые продукты (маргарины, майонезы и др.) требуют высокого уровня очистки [1], в том числе выделения примесных компонентов пигментного комплекса. Важными, в частности, представляются вопросы, связанные с регулированием содержания в них каротиноидов и хлорофиллов [2]. С этой целью в растительные масла вводили порошки отмученных и высушенных голубой и розовой глин (ООО НПФ «МедикоМед, Москва) [3–6], осуществляли разделение фаз, и фиксировали результаты поглощения указанных биологически активных веществ (БАВ) из маслосодержащих сред с помощью методов, описанных в [7, 8].

Путем обработки высушенных глинистых материалов растворами щавелевой (ЩК), янтарной (ЯК), лимонной и уксусной кислот получали органоминеральные сорбенты (ОМС), активные в отношении каротиноидов и хлорофиллов растительных масел. Такая обработка природных сорбентов (ПС) является «щадящей», так как, несмотря на высокую степень различия констант диссоциации отдельно взятых органических кислот ($1{,}6 \cdot 10^{-5}$для ЯК и $5{,}6 \cdot 10^{-2}$ для ЩК), последние являются слабыми по сравнению с серной или соляной кислотами, традиционно применяемыми в качестве активирующих агентов для ПС [9]. Кроме того, концентрация раствора органической кислоты составляла лишь 6%, что предотвращало существенное разрушение структуры глинистого материала.

При изучении поведения оливкового масла (исходное к.ч. = 1,2 мг КОН/г) выявлено изменение сорбционной активности как голубой, так и розовой глин, обработанных растворами указанных органических кислот. Как следует из рисунка 1, обработка раствором ЩК обоих видов ПС приводит к заметному повышению эффективности выделения на них общих каротиноидов, тогда как активация ЯК не обеспечивает ожидаемых результатов. Степень выделения каротиноидов из указанного масла на ПС и ОМС составляет, %:

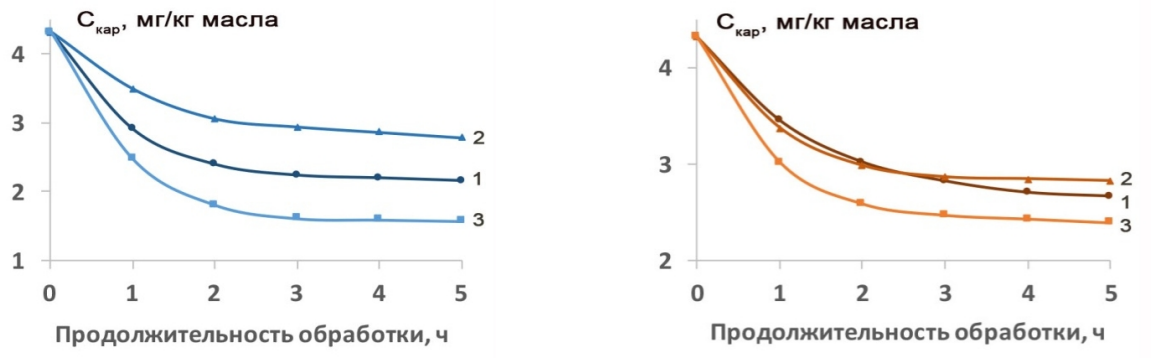
голубая – 50; (голубая + ЯК) – нет эффекта; (голубая + ЩК) – 64;

розовая – 38; (розовая + ЯК) – нет эффекта; (розовая + ЩК) – 45.

Следует отметить, что каротиноиды, особенно если они представлены соединениями с тремя атомами кислорода, могут служить промоторами окисления растительных масел.

В отношении горчичного масла (к.ч. = 3,2 мг КОН/г) ранее [10] было установлено, что при введении в него как ПС, так и ОМС на базе голубой глины наблюдается сопоставимый сорбционный эффект по каротиноидам. Однако при активации ЯК розовой глины, наряду с каолинитом содержащей также соединения железа (II, III) и др. [4], сорбция каротиноидов из указанного масла существенно возрастает (почти вдвое), а при обработке того же материала более сильной ЩК – уже в 2,5–3,0 раза.

Согласно рисунку 2, анализ льняного масла (исходное к.ч. = 1,8 мг КОН/г) указывает, что на порошках ПС – голубой и розовой глин – удается выделить до 47% каротиноидов. Обработка указанных сорбентов относительно слабой ЯК к существенным изменениям по степени извлечения каротиноидов и в том, и в другом случае не приводит, однако распыление раствора ЩК на поверхность порошковой розовой глины (состав – каолинит, сапонит, розовый кварц и гетит) вновь повышает этот показатель ≈ на 30–40%.



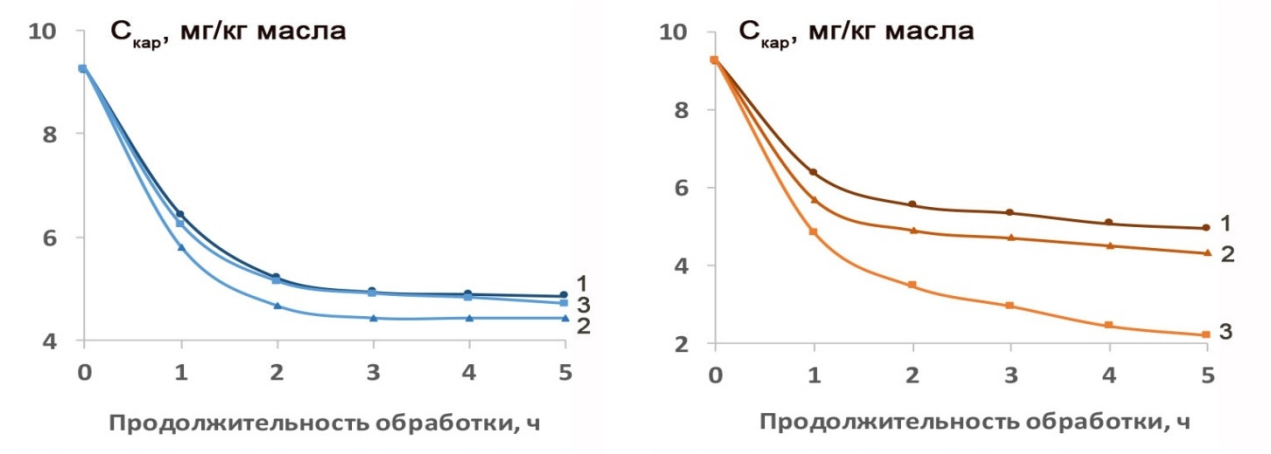
а *б*

Рис. 1. Выделение каротиноидов из нерафинированного оливкового масла с использованием в качестве сорбента голубой (а) и розовой (б) глины: 1 – ПС; 2 – порошок глины, обработанной ЯК; 3 – порошок глины, обработаной ЩК

Присутствие хорофиллов в оливковом и горчичном маслах не только придает им зеленый оттенок, но и повышает их биологическую ценность. Результаты выделения хлорофиллов из указанных масел на ПС и ОМС представлены на рисунке 3. Из них вытекает, что горчичное масло (рис. 3а) после сорбционной обработки ОМС остается насыщенным хлорофиллами. Эффект от введения ОМС в оливковое масло в процентном отношении выражен более отчетливо (рис. 3б), однако по сравнению с ПС все же неубедительно.

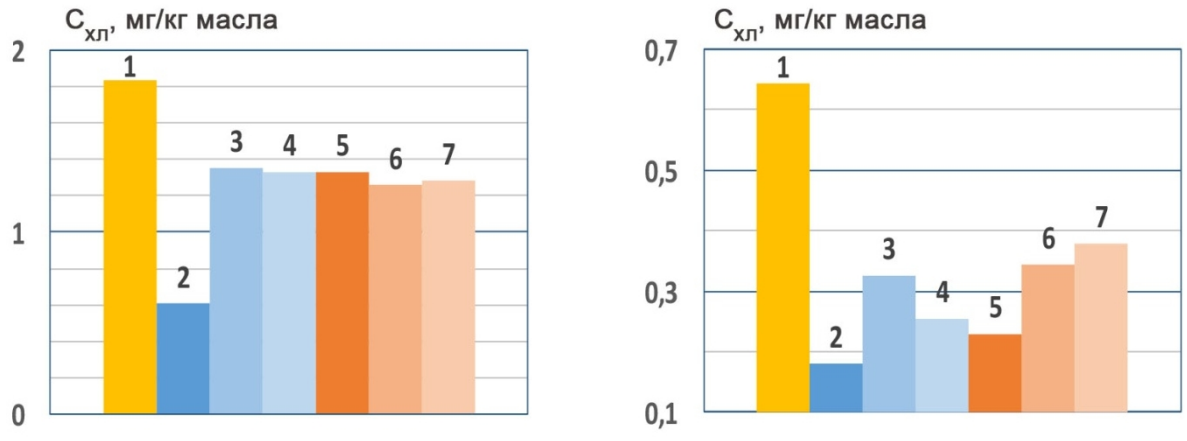
Выявлено, что обработка растворами ЩК и ЯК розовой глины приводит к слабому усилению эффекта сорбции хлорофиллов из горчичного масла; при использовании же органоминеральной голубой глины положительный результат не зафиксирован ни на одном образце растительного масла.

Таким образом, каротиноиды льняного и горчичного масел лучше сорбируются на розовой глине, активированной ЩК. На образцах же оливкового масла в отношении каротиноидов ярче проявила себя природная голубая глина. В присутствии той же голубой глины выделение хлорофиллов из всех образцов растительного сырья протекает довольно активно и вовсе не требует введения ОМС (см. рис. 3а, анализ горчичного масла). Отметим, что начальная концентрация пигментирующих БАВ в горчичном масле была ≈ в 2,5 раза выше, чем в льняном, и в пять раз больше, чем в оливковом масле. Кроме того, кислотность исходного горчичного масла вдвое превосходила таковую для льняного и в 2,7 раза – для оливкового масла, поэтому окончательный анализ полученных данных предполагает проведение более детальных исследований в указанной области.



а *б*

Рис. 2. Выделение каротиноидов из нерафинированного льняного масла с использованием в качестве сорбента голубой (а) и розовой (б) глины: 1 – ПС, 2 – порошок глины, обработанной раствором ЯК, 3 – порошок глины, обработаной раствором ЩК



а *б*

Рис. 3. Содержание хлорофиллов в образцах горчичного (а) и оливкового (б) масла: 1 – исходное масло; 2, 5 – растительные масла, обработанные голубой (2) и розовой (5) глиной; 3, 6 – масло, обработанное голубой (3) и розовой (6) глиной в присутствии ЯК; 4, 7 – масло, обработанное голубой (4) и розовой (7) глиной в присутствии ЩК; продолжительность контакта масел с ПС и ОМС составляет 5 ч

Список литературы

1. Sabah E., Celik M.S. Sepiolite: an effective bleaching adsorbent for the physical refining of degummed rapseed oil // Journal of the american oil chemists' society. 2005. Vol. 82. Pp. 911–916.
2. Макаров В.В., Каримов Д.Р., Кручин С.О., Кустов А.В., Березин М.Б., Березин Д.Б. Влияние внешних воздействий на экстракцию хлорофиллов из растительного сырья // Новые достижения в химии и хим. технологии растительного сырья: материалы VI Всеросс. конф. с междунар. участием. Барнаул, 2014. С. 241–244.
3. Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П. Использование голубой глины для выделения примесных веществ из льняного масла // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, №12. С. 72–75.
4. Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Гришина Ю.Н., Силантьева А. Д. Изучение процесса очистки растительного масла с применением розовой глины // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2016. Т. 59, №5. С. 59–64.
5. Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Смирнова Е.А., Разговорова М.П. Сравнительнй анализ действия природных алюмосиликатов в отношении сопутствующих ингредиентов льняного масла // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2015. Т. 58, №8. С. 63–66.
6. Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П., Гречин О.В. Регулирование кислотно-основных свойств алюмосиликатных материалов с целью влияния на степень очистки оливкового масла // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2015. Т. 58, №10. С. 58–63.
7. Разговоров П.Б., Ситанов С.В. Экспресс-анализ восков в растительных маслах // Масложировая промышленность. 2009. №3. С. 21–23.
8. Разговоров П.Б. Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов: автореф. дис. … докт. техн. наук. Иваново, 2008. 32 с.
9. Worasith N., Goodman B.A., Jeyashoke N., Thiravetyan P. Decolorization of rice bran oil using modified kaolin // Journal of the american oil chemists' society. 2011. Vol. 88. Pp. 2005–2014.
10. Гришина Ю.Н., Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С. Выделение каротиноидов из горчичного масла с использованием минеральных и активированных сорбентов // Образование и наука для устойчивого развития: сб. тр. Всеросс. конф. (19– 21 апреля 2016 г.): в 3 т. М., 2016. Т. 1. Рациональное природопользование в интересах устойчивого развития. С. 37–40.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕБЛЕЙ ПШЕНИЦЫ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ В НАНОЦЕЛЛЮЛОЗУ

В.А. Барбаш, О.В. Ященко, В.А. Ковальчук, Ю.Н. Романенко

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», пр. Победы, 37, Киев, 02037 (Украина), e-mail: v.barbash@kpi.ua

В мировой практике целлюлозно-бумажного производства наиболее распространенными методами получения целлюлозы остаются сульфатная или сульфитная варки, которые характеризуются вредными выбросами серосодержащих веществ [1]. Более экологически чистыми методами получения целлюлозы являются варки с применением органических веществ [2–3]. Они предусматривают использование органических растворителей, которые выполняют функции как химического реагента, так и среды, в которой происходит процесс делигнификации растительного сырья. Для стран с развитым сельским хозяйством и ограниченными свободными запасами леса в качестве альтернативного сырья рассматриваются стебли злаковых и технических культур. Из представителей недревесного растительного сырья в литературе широко представлено получение целлюлозы различными способами из стеблей пшеницы, которые имеют наибольшие объемы среди отходов сельского хозяйства.

Целлюлоза находит широкое применение во многих отраслях промышленности: целлюлозно-бумажной, химической, пищевой, медицинской, косметической, фармацевтической. В последнее время стремительно развивается новое направление переработки целлюлозы в наноцеллюлозу и композиционные материалы на ее основе [4]. Наноцеллюлоза, как биоразлагаемый материал, может заменить стекло и некоторые полимеры, которые являются стойкими к биологической деструкции в условиях окружающей среды. Она позволяет создать новые специфические нанокомпозиты, адсорбенты, функциональные материалы для электродов в химических источниках тока и оптико-электронных приборов [5]. Исследование и анализ структурных изменений в волокнах растительного сырья и целлюлозы являются неотъемлемой составляющей всех процессов получения наноцеллюлозы.

Для изучения структуры и размеров волокон растительных материалов в целлюлозно-бумажной промышленности широко применяются микроскопические методы исследования. К числу микроскопических методов, которые характеризуются наибольшей эффективностью, относятся сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ). Поэтому целью данной работы является определение структурных изменений соломенных волокон методами СЭМ и ТЭМ на разных стадиях ее термохимической переработки в наноцеллюлозу. Для проведения СЭМ применялся микроскоп РЭМ 106И, а для ТЕМ – ТЕМ125К, производства SELMI (Украина).

В качестве объекта исследования использовались стебли пшеницы, целлюлоза и наноцеллюлоза из них после проведения соответствующих стадий термохимической обработки. Для достижения цели работы стебли пшеницы измельчали в сечку размером 5–7 мм и на первой стадии обрабатывали ее 5% раствором NaOH в стеклянной колбе с обратным холодильником на водяной бане при температуре 95 °С с гидромодулем 10 : 1, продолжительностью 120 мин. На второй стадии проводили варку раствором ледяной уксусной кислоты с 35% перекисью водорода в стеклянных колбах с обратным холодильником на водяной бане при температуре 95 °С в течение 180 мин. Такой варочный раствор характеризуется большей экологичностью и меньшими энергетическими затратами на процесс регенерации реагентов по сравнению с традиционными способами варки целлюлозы.

Для получения наноцеллюлозы полученную органосольвентную соломенную целлюлозу подвергали гидролизу раствором серной кислоты с концентрацией 43% при температуре 60 °С в течение 90 мин, с последующей обработкой ультразвуком на ультразвуковом диспергаторе УЗДН – 2 т в течении 60 мин. Такие условия проведения гидролиза и ультразвуковой обработки выбраны после проведения нами серии предварительных исследований [6].

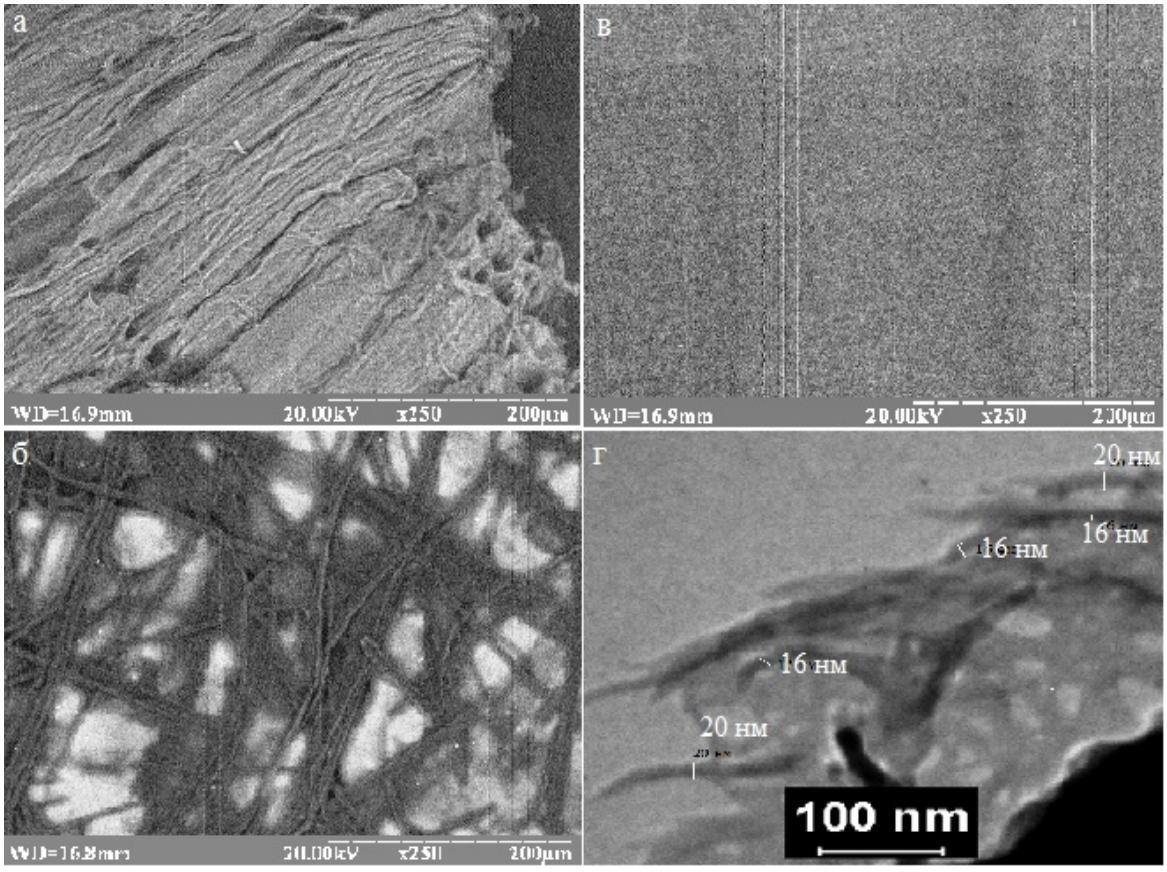
В таблице приведены показатели качества соломенной целлюлозы после проведения двух стадий термохимической обработки стеблей пшеницы.

Из данных таблицы следует, что щелочная обработка способствует выделению из растительного сырья более чем 50% лигнина и удалению около 80% минеральных веществ. Проведение предварительной обработки растительного сырья способствует последующей эффективной делигнификации стеблей соломы в смеси уксусной кислоты и перекиси водорода. Снимки СЭМ и ТЭМ подтверждают изменения структуры стеблей пшеницы в процессе их термохимической переработки в наноцеллюлозу (рис.).

Показатели качества соломенной целлюлозы

Сырье	Выход сырья, % от массы а.с.с.*	Содержание лигнина, % от массы а.с.с.	Содержание минеральных веществ, % от массы а.с.с.	Степень полимеризации
Стебли соломы	100	20,2	4,4	–
ВПФ** после обработки NaOH	55	8,4	0,90	1500
Целлюлоза после варки	44,5	0,5	0,12	585

* а. с. с. – абсолютно сухое сырье; ** ВПФ – волокнистый полуфабрикат.



Электронные микрофотографии стеблей соломы после обработки 5% NaOH (а), целлюлозы после варки в смеси уксусной кислоты и перекиси водорода (б), целлюлозы после гидролиза (в) и снимок ТЭМ соломенной наноцеллюлозы (г)

Как следует из рисунка, проведение органосольвентной варки приводит к разделению стеблей пшеничной соломы на отдельные целлюлозные волокна за счет удаления нецеллюлозных компонентов и более глубокому удалению лигнина (рис. б). При этом органосольвентная соломенная целлюлоза имеет изогнутые и переплетенные средней длины волокна толщиной от 2,5 до 5,7 мкм, с различной структурой поверхности: гладкие, трубчатые, с частичной перфорацией и с присутствием неволокнистых элементов. Последующий кислотный гидролиз целлюлозы существенно уменьшает размеры ее волокон. При этом макромолекулы пшеничной целлюлозы в результате разрыва 1–4-гликозидных связей приобретают приблизительно одинаковые размеры и формируют пленку с плотной структурой (рис. в). Образцы наноцеллюлозы, полученные гидролизом органосольвентной соломенной целлюлозы с последующей ультразвуковой обработкой, имеют наноразмеры, которые подтверждены результатами ТЭМ (рис. г). Изменение структуры волокон стеблей пшеницы подтверждается также уменьшением степени полимеризации целлюлозы в процессе их термохимической переработки (табл.). Проведение гидролиза органосольвентной соломенной целлюлозы уменьшает ее степень полимеризации от 585 до 390, а после дополнительной ультразвуковой обработки – до 220.

Таким образом, предложенная схема органосольвентной делигнификации стеблей пшеницы позволяет получить целлюлозу с высоким выходом, низким содержанием лигнина и минеральных веществ. Электронно-микроскопические исследования структуры соломенной целлюлозы показали, что последующий гидролиз и ультразвуковая обработка приводит к получению наноцеллюлозы с размерами волокон 16–20 нм. Полученная наноцеллюлоза может быть использована как упрочняющая добавка в производстве бумаги и картона в производстве композиционных материалов и оптоэлектроники.

Список литературы

1. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы: в 3 т. Т. II. Производство сульфатной целлюлозы: учеб. пособие для вузов. М., 1990. 600 с.
2. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А., Пен В.Р. Делигнификация пшеничной соломы пероксосоединениями // Фундаментальные исследования. 2013. №6–4. С. 855–858.
3. Barbash V., Trembus I., Shevchenko V. Ammonia-sulfite-ethanol pulp from wheat straw // Cellulose Chemistry and Technology. 2014. №48 (3-4). Pp. 345–353.
4. Istva´n Siro. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review // Cellulose. 2010. N17. Pp. 459–494.
5. Szczęsna-Antczak M., Kazimierczak J., Antczak T. Nanotechnology – Methods of Manufacturing Cellulose Nanofibres // FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe. 2012. Vol. 20, N2 (91). Pp. 8–12.
6. Barbash V.A., Yaschenko O.V., Alushkin S.V., Kondratyuk A.S., Posudievsky O.Y., Koshechk V.G. The Effect of Mechanochemical Treatment of the Cellulose on Characteristics of Nanocellulose Films // Nanoscale Research Letters. 2016. Vol. 11. Pp. 410.

ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ МИСКАНТУСА И ОБЛАСТИ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Ю.А. Гисматулина

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: ipcet@mail.ru, julja.gismatulina@rambler.ru

В настоящее время исследователи активно ведут работы по замене традиционных источников целлюлозы – хлопка и древесины – на альтернативные. Список новых источников растительной биомассы постоянно возрастает [1–7], но только промышленно доступные виды сырья приобретают особую значимость. Мискантус – энергетическая культура с высоким ежегодным приростом биомассы в течение 15–25 лет, которая может быть успешно выращиваться по всей территории страны, включая континентальную Сибирь [8–16].

Цель данной работы – получение целлюлозы из мискантуса азотнокислым и комбинированным способами и ее применение в различных областях промышленности.

Объектом исследования являлся мискантус *Miscanthus sinensis* – Andersson, веерник китайский сорта Сорановский, выращенный на экспериментальной делянке ИПХЭТ СО РАН. Подробный химический состав мискантуса представлен в работах [14, 15].

Азотнокислым способом целлюлоза из мискантуса выделялась в условиях, описанных в работе [16]. Полученные образцы целлюлозы характеризовались высоким качеством, а именно: массовая доля α-целлюлозы – на уровне 92–95%, суммарное содержание нецеллюлозных компонентов – не более 2%. Комбинированным способом целлюлозу выделяли в условиях, описанных в работе [17]. Целлюлоза, полученная комбинированным способом, близка по качеству к азотнокислой целлюлозе по массовой доле α-целлюлозы 91–95%, однако она содержит большое количество пентозанов – 2–10%, против 0,5–1,0% азотнокислой целлюлозы. В связи с такими особенностями образцов целюллозы, выделенных двумя различными способами, было выбрано два направления их областей применения.

Так как для эффективной этерификации необходима целлюлоза высокого качества (α-целлюлоза не менее 92%, суммарное количество нецеллюлозных компонентов около 1,2%) [18], то для получения нитратов целлюлозы использовалась азотнокислая целлюлоза. Нитрование целлюлозы проводили промышленной серно-азотной смесью в условиях получения растворимых в спиртоэфире нитратов целлюлозы [12].

Синтезированные нитраты целлюлозы характеризовались содержанием азота на уровне 11,40–12,50%, растворимостью в спиртоэфирной смеси 93–98%, вязкостью 2% раствора в ацетоне, 15–40 сП, зольностью не более 0,5%. Нитраты целлюлозы из мискантуса сопоставимы по основным характеристикам с коллоксилином «Н» [19], лакомастичными и нитропленочными коллоксилинами, за исключением завышенной вязкости, которая корректируется до необходимой (0,6–15,8 сП) введением стадии автоклавирования, и могут быть использованы для производства лаков, красок, эмалей, сложных композиций и т.д. в гражданских и оборонной отраслях промышленности. Способ получения нитратов целлюлозы из мискантуса защищен патентом РФ [20].

Для использования целлюлозы в бумажной промышленности необходимо наличие пентозанов (на уровне 2–10%), так как они улучшают бумагообразующие свойства волокон, способствуют процессу размола волокон, облегчая диспергирование и фибрилляцию, формированию межволоконных связей в бумаге и повышению прочности листа. Однако имеется определенный оптимум в содержании гемицеллюлоз в волокне (до 10%), выше которого бумага начинает приобретать уже нежелательные свойства: повышенную жесткость, прозрачность и ломкость [21].

Целлюлоза, выделенная комбинированным способом из мискантуса, характеризуется необходимыми показателями качества для использования ее в бумажной промышленности. Совместно с Северным (Арктическим) федеральным университетом им. М.В. Ломоносова из данной целлюлозы были получены лабораторные образцы бумаги, испытаны ее основные показатели качества. Установлено, что целлюлоза из мискантуса, выделенная комбинированным способом, пригодна для применения в бумажной промышленности, а именно для получения особых сортов бумаги, разрыв которой гарантирует четкий след повреждения [22].

Проделанная работа позволяет сделать вывод, что целлюлоза из мискантуса может найти применение как в производстве лаков, красок, эмалей, сложных композиций и т.д., так и в бумажной промышленности. Кроме того, продукты и полупродукты получения целлюлозы могут быть использованы в качестве субстрата для эффективного ферментолиза в глюкозу [23], а полученные ферментативные водные гидролизаты – в качестве доброкачественной питательной среды для микробиологического синтеза биоэтанола [24, 25] и бактериальной целлюлозы [26].

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «№II.2. Комплексной программы СО РАН «Интеграция и развитие».

Список литературы

1. Торгашов В.И., Герт Е.В., Зубец Ф.Н., Капуцкий Ф.Н. Сравнительное исследование условий выделения, морфологии и свойств целлюлозы из стеблей злаковых и масличных культур // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 45–54.
2. Шипина О.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. ИК-спектроскопические исследования целлюлозы из травянистых растений // Вестник Казанского технологического университета. 2009. №6. С. 148–152.
3. Вураско А.В., Минакова А.Р., Дрикер Б.Н., Сиваков В.П., Косачева А.М. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 165–168.
4. Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г. Льняная целлюлоза в качестве сырья для изготовления нитратов целлюлозы // Боеприпасы. 2010. №1. С. 39–44.
5. Григорьева Н.П., Нугманов О.К., Нусинович Д.С., Сопин В.Ф., Лебедев Н.А. Технология получения целлюлозы из травянистых растений и ее свойства // Вестник КГТУ. 2011. №3. С. 165–168.
6. Якушева А.А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса // Фундаментальные исследования. 2014. №8-2. С. 360–364.
7. Валишина З.Т., Косточко А.В., Шипина О.Т., Александров А.А Высококачественные целлюлозы из различного вида сырья и управление процессом их получения // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, №21. С. 29–31.
8. Michael B. Jones, Mary Walsh. Miscanthus: For Energy and Fibre. Published by Earthscan, 2001. 192 p.
9. Шумный В.К., Вепрев С.Г., Нечипоренко Н.Н., Горячковская Т.Н., Слынько Н.М., Колчанов Н.А., Пельтек С.Е. Новая форма Мискантуса китайского (веерника китайского, Miscanthus sinensis - Anders.) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Вавиловский журнал генетики и селекции. 2010. Т. 14, №1. С. 122–126.
10. Brosse N., Dufour A., Meng X., Sun Q., Ragauskas A. Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production // Biofuels, Bioprod., Bioref. 2012. Vol. 6, N5. Pp. 580–598.
11. Булаткин Г.А., Митенко Г.В. Перспективная энергетическая культура – мискантус китайский // Экологический вестник России. 2013. №7. С. 31–36.
12. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Veprev S.G., Sakovich G.V., Shumny V.K. Cellulose from Various Parts of Soranovskii Miscanthus // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, N1. Pp. 60–68.
13. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Сравнение целлюлоз, выделенных из мискантуса, с хлопковой целлюлозой методом ИК-Фурье спектроскопии // Ползуновский вестник. 2014. №3. С. 177–181.

14. Гисматулина Ю.А. Исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. 2014. №1–1. С. 47–50.
15. Гисматулина Ю.А. Химический состав разных морфологических частей мискантуса урожая 2014 года // Фундаментальные исследования. 2015. №2-22. С. 4897–4900.
16. 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. Pp. 2949–2953.
17. Гисматулина Ю.А. Сравнение физико-химических свойств целлюлоз, полученных комбинированным способом из листа и стебля мискантуса // Вестник Алтайской науки. 2014. №1. С. 302–307.
18. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. Т. I. Производство нитратов целлюлоз и регенерация кислот: монография. Казань, 1995., 73 с.
19. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. СПб., 2006. 600 с.
20. Патент 2556940 (РФ). Способ получения нитратов целлюлозы / В.В. Будаева, А.А. Якушева, Ю.А. Гисматулина, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович / 20.07.2015.
21. Иванов С.Н. Технология бумаги. М., 2006. С. 33–35.
22. Гисматулина Ю.А., Севастьянова Ю.В., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Структурно-размерные характеристики целлюлозы из мискантуса // Фундаментальные исследования. 2015. №2-16. С. 3523–3526.
23. Сакович Г.В., Будаева В.В., Скиба Е.А., Макарова Е.И., Павлов И.Н., Кортусов А.Н., Золотухин В.Н. Опыт масштабирования ферментативного гидролиза технических целлюлоз мискантуса и плодовых оболочек овса // Ползуновский вестник. 2012. №4. С. 173–177.
24. Байбакова О.В. Биоконверсия лигноцеллюлозного субстрата мискантуса в этанол // Фундаментальные исследования. 2015. №2-13. С. 2783–2786.
25. Байбакова О.В. Исследование зависимости выхода биоэтанола от стадий химической предобработки мискантуса // Ползуновский вестник. 2014. №3. С. 156–160.
26. Гладышева Е.К. Результаты рентгенографических исследований бактериальной целлюлозы // Фундаментальные исследования. 2015. №7-2. С. 240–244.

НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА

А.А. Корчагина

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, 659322 (Россия), e-mail: Yakusheva89_21.ru@mail.ru

В настоящее время отечественная технология изготовления нитратов целлюлозы (НЦ) основана исключительно на нитровании хлопковой и древесной целлюлоз. Однако в последние годы производители эфиров целлюлозы столкнулись с острой проблемой сырьевого обеспечения. Отсутствие в Российской Федерации собственных источников хлопкового сырья и прекращение специальных марок древесных целлюлоз, связанное с экологической вредностью производства древесной целлюлозы и трудностью ее переработки, обусловливают необходимость поиска альтернативного сырья.

В качестве альтернативного целлюлозосодержащего сырья исследователи рассматривают лен, пеньку, мискантус и др. [1–5]. Привлекательность получения целлюлозы из отходов агропромышленного комплекса – плодовых оболочек овса (ПОО) с дальнейшей модификацией в нитраты целлюлозы заключается в использовании доступного и дешевого отечественного сырья [6]. Поэтому задача получения НЦ из ПОО является актуальной.

Цель данной работы – установление оптимальных параметров процесса нитрования для получения коллоксилина «Н» из технической целлюлозы ПОО.

Экспериментальная часть. В данной работе объектом исследования являлась техническая целлюлоза (ТЦ), выделенная из ПОО азотнокислым способом на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН в 2012 г., свойства которой представлены в таблице 1.

Образцы НЦ получали обработкой ТЦ ПОО серно-азотной смесью, используемой в промышленности для получения нитроэфиров, с последующей стабилизацией полученного продукта в кислых, щелочных и нейтральных средах при повышенных температурах. Высушенные при температуре (100±5) °С образцы НЦ были проанализированы по стандартным методикам, принятым в отрасли [7, 8].

Обсуждение результатов. При выборе целлюлозного сырья для нитрации решающее значение имеет чистота целлюлозного материала, а также структура волокна. Для получения высококачественных НЦ используют целлюлозу с содержанием α-целлюлозы не менее 92% и суммарным количеством нецеллюлозных компонентов не выше 1,3% [9]. Из представленных в таблице 1 данных следует, что ТЦ ПОО характеризуется высоким содержанием α-целлюлозы – 93,86% с одновременно повышенным суммарным количеством нецеллюлозных компонентов – 3,77% и высоким значением степени полимеризации.

По литературным данным [9], получение коллоксилина «Н» ведут в следующих условиях: содержание воды в нитрационной смеси 18–20%, температура 40 °С и продолжительность 60 мин. В данной работе проведены исследования влияния массовой доли (м.д.) воды в кислотной смеси (КС), температуры и продолжительности нитрования на характеристики и выход образцов НЦ.

Влияние м.д. воды в КС. Нитрование ТЦ ПОО вели при варьировании начальной м.д. воды в КС от 0 до 16%. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Согласно полученным данным (табл. 2) с увеличением м.д. воды в КС происходит снижение степени замещения (СЗ), вязкости и выхода НЦ, с одновременным увеличением растворимости, что обусловлено интенсификацией процессов гидролиза и окисления при увеличении м.д. воды в КС. НЦ с максимальными значениями растворимости получены с м.д. воды в КС 14–16%, однако максимальный выход достигнут при м.д. в КС 14%.

Влияние температуры нитрования. Нитрование ТЦ ПОО вели при варьировании температуры от 20 до 40 °С. Результаты эксперимента представлены в таблице 3. Из представленных в таблице 3 данных следует, что с увеличением температуры нитрования до 40 °С происходит повышение растворимости образцов НЦ до 98%. Остальные характеристики изменяются незначительно.

Влияние продолжительности. Нитрование ТЦ ПОО вели при варьировании продолжительности нитрования от 30 до 90 мин. Результаты эксперимента представлены в таблице 4. Из нее следует, что увеличение продолжительности нитрования с 30 до 90 мин не приводит к значительному изменению основных свойств образцов НЦ, однако максимальный выход продукта достигнут при продолжительности нитрования, равной 30 мин.

В установленных оптимальных параметрах нитрования был получены опытные образцы НЦ из ТЦ ПОО. С целью снижения вязкости до требуемой нормы образцы автоклавировались в 0,3% растворе HNO_3 при температуре 130 °С в течение 150 мин. В таблице 5 представлены свойства опытных НЦ из ТЦ ПОО и штатного коллоксилина «Н».

Из таблицы 5 следует, что по основным характеристикам опытные НЦ из ТЦ ПОО соответствуют штатному коллоксилину «Н» из хлопковой целлюлозы.

Таким образом, установлено, что оптимальными условиями нитрования для получения коллоксилина «Н» из ТЦ ПОО являются: м.д. воды в КС 14%, температура 40 °С, продолжительность 30 мин. Впервые получены опытные партии образцов НЦ из ТЦ ПОО с характеристиками: СЗ – 2,26–2,30, вязкость – 10–15 сП, растворимость в спиртоэфирной смеси – 96–97%, соответствующими штатному коллоксилину «Н» из хлопковой целлюлозы.

Таблица 1. Свойства ТЦ, полученной из ПОО азотнокислым способом

Наименование образца	Содержание компонентов*, %				СП	Смачиваемость, г
	α-целлюлозы	лигнина	золы	пентозанов		
ТЦ ПОО	93,86	0,48	0,39	2,90	1390	112

Примечание: * – в пересчете на абсолютно сухое сырье; СП – степень полимеризации

Таблица 2. Зависимость характеристик и выходов образцов НЦ из ТЦ ПОО от м.д. в КС (температура 30 °С, продолжительность 30 мин, модуль 1 : 25)

Наименование образца	М.д. воды в КС, %	Характеристики			Выход, %
		СЗ	вязкость 2% раствора в ацетоне, сП	растворимость в спиртоэфирной смеси, %	
НЦ-1	0	2,45	290	2	145
НЦ-2	2	2,47	269	2	144
НЦ-3	4	2,49	251	3	144
НЦ-4	6	2,50	229	3	143
НЦ-5	8	2,46	181	3	139
НЦ-6	10	2,42	119	4	136
НЦ-7	12	2,34	80	6	135
НЦ-8	13	2,32	64	12	130
НЦ-9	14	2,18	29	93	138
НЦ-10	15	2,03	20	91	132
НЦ-11	16	1,93	15	90	126

Таблица 3. Зависимость характеристик и выходов образцов НЦ из ТЦ ПОО от температуры нитрования (м.д. воды в КС 14%, продолжительность 30 мин, модуль 1 : 25)

Наименование образца	Температура, °С	Характеристики			Выход, %
		СЗ	вязкость 2% раствора в ацетоне, сП	растворимость в спиртоэфирной смеси, %	
НЦ-12	20	2,14	32	91	140
НЦ-13	25	2,14	33	90	141
НЦ-14	30	2,17	35	94	139
НЦ-15	35	1,88	30	93	141
НЦ-16	40	2,17	20	98	136

Таблица 4. Зависимость характеристик и выходов образцов НЦ из ТЦ ПОО от продолжительности нитрования (м.д. воды в КС 14%, температура 40 °С, модуль 1 : 25)

Наименование образца	Продолжительность, мин	Характеристики			Выход, %
		СЗ	вязкость 2% раствора в ацетоне, сП	растворимость в спирто-эфирной смеси, %	
НЦ-17	30	2,17	36	96	137
НЦ-18	60	2,18	33	94	134
НЦ-19	90	2,15	35	96	132

Таблица 5. Характеристики опытных образцов НЦ и штатного коллоксилина «Н»

Наименование образца	Характеристики			Выход, %
	СЗ	вязкость 2% раствора в ацетоне, сП	растворимость в спиртоэфирной смеси, %	
НЦ-1 опытный	2,26	10	97	139
НЦ-2 опытный	2,30	15	96	136
Коллоксилин «Н»	2,22-2,35	8,5-15,8	не менее 98	~ 142

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «№II.2. Комплексной программы СО РАН «Интеграция и развитие».

Список литературы

1. Лен в пороховой промышленности. Научное издание, доп. и перер. / под ред. С.И. Григорова. М., 2015. 348 с.
2. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. Нитраты целлюлозы из соломы льна-межеумка // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. №12. С. 2920–2924.
3. Валишина З.Т., Иванова А.В., Мухаметшин Б.Ф., Александров А.А., Косточко А.В. Исследование свойств азотнокислых эфиров целлюлозы на основе пеньковой целлюлозы // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19, №18. С. 65–68.
4. 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. Pp. 2949–2953.
5. Косточко А.В., Шипина О.Т., Валишина З.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. Получение и исследование свойств целлюлозы из травянистых растений // Вестник КГТУ. 2010. №9. С. 267–275.
6. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №7. С. 205–212.
7. Петров А.И., Баранова Н.В., Никитина Н.Н. Получение и анализ нитратов целлюлозы: лабораторный практикум. Казань, 2003. 144 с.
8. Геньш К.В., Колосов П.В., Базарнова Н.Г. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 63–66.
9. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. Т. I. Производство нитратов целлюлоз и регенерация кислот. Казань, 1995. 554 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.В. Пестунов[1], В.И. Шарыпов[1], С.В. Барышников[1], Н.Г. Береговцова[1], В.А. Яковлев[2], О.П. Таран[2], Н.В. Громов[2], А.О. Кузмин[2], Д.А. Яценко[2]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия)
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: gamlet115@gmail.com

Высокая степень кристалличности целлюлозы, основного структурного компонента древесины, затрудняет ее переработку в низкомолекулярные продукты. Известно, что предварительная обработка целлюлозы в энергонапряженных мельницах-активаторах приводит к аморфизации ее структуры. Проведенные исследования по мехактивации МКЦ в мельницах различных конструкций показали, что эффективное разрушение упорядоченной структуры целлюлозы достигается при активации в планетарных мельницах [1].

Основным продуктом гидролиза целлюлозы является D-глюкоза, которая может служить сырьем для получения различных ценных продуктов, таких как муравьиная кислота, 5-ГМФ, сорбитол и др. Для получения глюкозы используется каталитический гидролиз целлюлозы в присутствии минеральных кислот. Однако применение минеральных кислот сопровождается значительными экологическими и технологическими издержками. В качестве альтернативы минеральным кислотам в процессах гидролиза лигноцеллюлозного сырья используют твердые кислотные катализаторы на различной основе.

В последние годы повышенное внимание привлекает процесс прямого превращения целлюлозы в целевые продукты, такие как муравьиная кислота, 5-ГМФ, сорбитол, на бифункциональных катализаторах (one-pot-процесс) [2–4].

Использование в этом процессе катализаторов на основе металлов платиновой группы позволяет достичь высоких выходов сорбитола [2]. Однако катализаторы, содержащие благородные металлы, дороги, что делает актуальной разработку катализаторов превращения целлюлозы на основе более дешевых металлов. Наиболее часто с этой целью используют никель-содержащие катализаторы либо его комбинации с другими металлами.

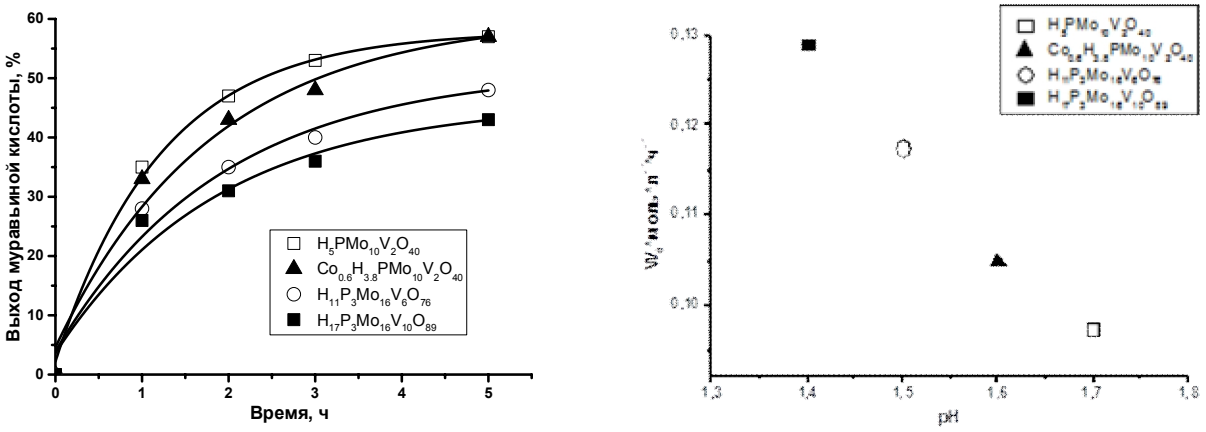
В данной работе исследованы процессы окисления и гидрирования микрокристаллической целлюлозы в воде (гидрогенолиз) в присутствии растворенных (гетерополикислоты) и твердых ($NiCu/SiO_2$ и $NiCuMo/SiO_2$) катализаторов.

Окисление МКЦ. Проведено кинетическое исследование процесса гидролитического окисления активированной в планетарной мельнице МКЦ в присутствии P-Mo-V гетерополикислотных (ГПК) катализаторов структуры Кеггена.

Оптимизацию параметров процесса проводили в присутствии ГПК $Co_{0.6}H_{3.8}PMo_{10}V_2O_{40}$. Варьировали температуру (130–180 °С) при давлении газовой смеси (O_2+N_2) – 1 МПа. Показано, что температура 150 °С является оптимальной для гидролитического окисления целлюлозы. При этой температуре и давлении 1 МПа был достигнут выход муравьиной кислоты 42% после 4 ч реакции. Повышение давления газовой смеси до 2 и 5 МПа не влияет на начальную скорость реакции. Однако увеличение концентрации кислорода в реакционной смеси оказывает влияние на общий выход муравьиной кислоты. При давлении газовой смеси 2 и 5 МПа максимальный выход муравьиной кислоты достигает 60 мас.% после 7 ч реакции.

При температуре 150 °С и давлении газовой смеси 5 МПа были протестированы различные ГПК для выявления оптимального состава катализатора. Были изучены каталитические свойства следующих ГПК: $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$, $Co_{0.6}H_{3.8}PMo_{10}V_2O_{40}$, $Li_{2.4}H_{4.6}PMo_8V_4O_{40}$, $H_{11}P_3Mo_{16}V_6O_{76}$ и $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ (рис. 1А). Обнаружена линейная зависимость скорости реакции от pH реакционной среды. Максимальная скорость реакции наблюдалась в присутствии катализатора, дающего наименьшее значение pH раствора (рис. 1Б).

Влияние содержания ванадия на скорость реакции было изучено с использованием ГПК $Co_{0.6}H_{3.8}PMo_{10}V_2O_{40}$. Все эксперименты были проведены при постоянном значении pH = 1,50. Полученные результаты показали, что выход муравьиной кислоты не меняется при уменьшении содержания ванадия от 20 до 10 ммоль·л$^{-1}$ и резко уменьшается при концентрации ванадия меньше, чем 10 ммоль·л$^{-1}$.



А *Б*

Рис. 1. Кинетики накопления муравьиной кислоты в присутствии различных ГПК катализаторов (*А*) и зависимость начальной скорости реакции от pH при [V] = 20 ммоль*л$^{-1}$ (*Б*). Условия реакции: навеска целлюлозы 600 мг, объем реакционной смеси 60 мл, температура 150 °С, давление газовой смеси 2 МПа, концентрация ГПК 10 ммоль·л$^{-1}$

Гидрирование МКЦ. Установлено, что при продолжительности процесса гидрирования молекулярным водородом в воде 1 ч в отсутствие катализаторов, конверсия исходной МКЦ не превышает 13 мас.%, причем не наблюдалось образования сорбитола. Под действием Ni-содержащих катализаторов происходит значительное (до 2 раз) увеличение конверсии мехактивированной МКЦ и выхода водорастворимых олигосахаридов. При продолжительности процесса гидрирования 1 ч максимальные значения конверсии (47 мас.%), выхода олигосахаридов (36,9 мас.%) и глюкозы (10,7 мас.%) наблюдаются в случае использования катализатора $NiCu/SiO_2$. Увеличение продолжительности процесса до 5 ч приводит к значительному росту выхода сорбитола (более чем в 10 раз) для всех исследованных катализаторов. Введение молибдена в состав никелевых катализаторов при-

водит к увеличению выхода сорбитола до 7,3 мас.%. Выход 5-ГМФ, фурфурола и левулиновой кислоты незначителен при гидрировании МКЦ в течение 1 ч. Увеличение продолжительности процесса до 5 ч приводит к росту выхода 5-ГМФ до 2,5–3,9 мас.%, что в 2 раза меньше выхода сорбитола. Установлено, что с увеличением массы катализатора $NiCuMo/SiO_2$ 30 в смеси от 15 до 100% от массы МКЦ степень ее конверсии возрастает от 38 до 62 мас.% (рис. 2). При этом наблюдается существенное возрастание выхода сорбитола.

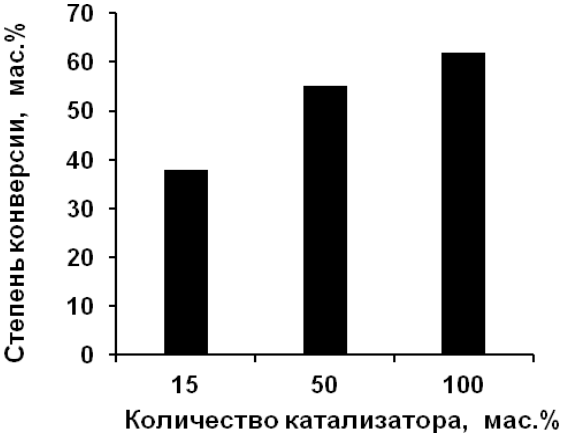


Рис. 2. Влияние количества катализатора $NiCuMo/SiO_2$ 30 на конверсию МКЦ в процессе ее гидрирования в воде (1 ч, температура 185 °С)

Заключение. Впервые показана возможность получения муравьиной кислоты из целлюлозы с высокими выходами (до 60%) в процессе одностадийного гидролитического окисления в присутствии бифункциональных катализаторов P-Mo-V ГПК. Установлены оптимальные условия процесса: температура 150 °С, давление газовой смеси (20% O_2 и 80% N_2) 2–5 МПа и продолжительность процесса 7 ч. Осуществлен подбор ГПК оптимального состава. Показано, что максимальная скорость реакции наблюдается в присутствии ГПК, обеспечивающей наиболее кислотную реакционную среду. Выявлена линейная зависимость скорости реакции от концентрации pH реакционной смеси и более сложная зависимость от содержания ванадия в ГПК.

Исследованы каталитические свойства катализаторов $NiCu/SiO_2$ и $NiCuMo/SiO_2$ в процессе гидролитического гидрогенолиза механоактивированной микрокристаллической целлюлозы. Под действием Ni-содержащих катализаторов происходит значительное (до 2 раз) увеличение конверсии мехактивированной МКЦ и выхода водорастворимых олигосахаридов. Для всех исследованных катализаторов увеличение продолжительности процесса гидрирования от 1 до 5 ч приводит к росту выхода сорбитола и 5-ГМФ при одновременном снижении выхода глюкозы. Образующиеся продукты содержат 33,5–36,0 мас.% олигосахаридов, а также примеси фурфурола и левулиновой кислоты.

Список литературы

1. Пестунов А.В., Кузьмин А.О., Яценко Д.А., Правдина М.Х., Таран О.П. Механическая активация чистой и содержащейся в древесных опилках целлюлозы в мельницах различного типа // Журнал СФУ. Химия. 2015. Т. 8, №3. С. 386–400.
2. Negoi A., Triantafyllidis K., Parvulescu V.I., Coman S.M. The hydrolytic hydrogenation of cellulose to sorbitol over M (Ru, Ir, Pd, Rh)-BEA-zeolite catalysts // Catalysis Today. 2014. Vol. 223. Pp. 122–128.
3. Wang X., Meng L., Wu F., Jiang Y., Wang L., Mu X. Efficient conversion of microcrystalline cellulose to 1,2-alkanediols over supported Ni catalysts // Green Chem. 2012. Vol. 14. Pp. 758–765.
4. Gromov N.V., Taran O.P., Delidovich I.V., Pestunov A.V., Rodikova Y.A., Yatsenko D.A., Parmon V.N. Hydrolytic oxidation of cellulose to formic acid in the presence of Mo-VP heteropoly acid catalysts // Catalysis Today. 2016. Vol. 278. Pp. 74–81.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ВТОРИЧНЫХ ВОЛОКОН

И.А. Блинова, И.О. Шаповалова, А.В. Вураско

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия), e-mail: irinav-81@mail.ru

Макулатура является важным источником сырья для производства широкого спектра бумажной продукции [1]. Однако не все марки макулатуры используются эффективно, например макулатура бумажная специальная (МБС).

Переработка вторичных волокон в карбоксиметиловые эфиры целлюлозы позволяет частично заменить дорогостоящие хлопковую и вискозную целлюлозу и решить проблему утилизации невостребованных отходов потребления бумаги и картона.

Целью работы является исследование возможности переработки различных видов макулатуры в натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ).

Для достижения цели были решены следующие задачи: выбор макулатурной сырьевой базы; обоснование методики проведения эксперимента и рекомендации по применению полученных образцов Na-КМЦ.

В работе использовали вторичное волокнистое сырье (макулатуру). Описание и характеристика каждого вида макулатуры приведены в таблице 1.

Так как макулатура помимо волокон содержит большое количество различных примесей (типографскую краску, крахмальный клей, наполнители, лигнин), то необходимой стадией подготовки волокон макулатуры к переработке является предварительная химикотермогидрообработка (ХТГО).

ХТГО включает обработку вторичных волокон раствором щелочи (NaOH) концентрацией от 1 до 7% (жидкостной модуль 15 : 1) при температуре 20–95 °С в течение 15–40 мин. Индивидуальный режим определяется характером и содержанием примесей в макулатуре [2, 3]. Затем макулатурную массу промывают до нейтрального элюата и обезвоживают. При этом происходит частичное набухание волокон и выделение окрашивающих и прочих веществ в раствор. Данная обработка снижает количество примесей, увеличивает гидрофобность волокон, способствует их набуханию и увеличивает проницаемость реагентов внутрь волокна.

Известно, что карбоксиметилирование можно проводить жидкофазным [4] и твердофазным [5] способом.

Жидкофазное карбоксиметилирование: навеску воздушно-сухой макулатуры (в.с.м.) после ХТГО в количестве 20 г помещают в круглодонную колбу, смачивают смесью 18,8 г NaOH и 20 мл дистиллированной воды. При непрерывном перемешивании приливают 240 мл этанола концентрацией 94%. Дальнейший процесс ведут при непрерывном перемешивании в течение 1,5 ч. Далее добавляют 24 г монохлоруксусной кислоты. Карбоксиметилирование осуществляют при температуре 55 °С в течение 3 ч при постоянном перемешивании, при таких условиях достигается равномерное проникновение монохлоруксусной кислоты внутрь волокон макулатуры. Полученную Na-КМЦ промывают этанолом (94%), сушат при комнатной температуре и анализируют.

Твердофазное карбоксиметилирование: навеску в.с.м. после ХТГО в количестве 50 г помещают в стакан с 330 мл водного раствора едкого натра концентрацией 20% и перемешивают в течение 30 мин, затем массу отжимают до трехкратного веса от массы абсолютно сухой макулатуры (а.с.м). Полученную щелочную макулатуру перемешивают с 60 г монохлорацетата натрия и выдерживают в течение 24 ч. Полученный технический продукт высушивают в токе горячего воздуха.

Результаты анализа полученных продуктов представлены в таблице 2.

Таблица 1. Характеристика используемой макулатуры

Марка, описание макулатуры	Состав по волокну, характерные примеси	Степень полимеризации	Содержание, %	
			альфа целлюлозы	золы
МС-5Б, отходы гофрированного картона	Сульфатная небеленая целлюлоза, древесная масса, частицы крахмального клея	700–1000	85,0±0,2	2,6±0,2
МС-2А, отходы бумаги чертежной (ватман)	Сульфатная и сульфитная беленая целлюлоза, типографская краска	800–1000	85,3±0,2	2,2±0,2
МБС, отходы уничтожения денежных билетов	Хлопковая, сульфатная и сульфитная беленая целлюлоза, проклеивающие вещества, наполнители, красители	1000–1500	90,5±0,2	3,8±0,2
МС-13В, отходы потребления обойной бумаги	Термомеханическая масса, сульфатная и сульфитная беленая и небеленая целлюлоза, красители, проклеивающие вещества	700–1000	78,5±0,2	1,6±0,2

Таблица 2. Физические и химические свойства Na-КМЦ из МБС

Показатели	Способ карбоксиметилирования	
	жидкофазный	твердофазный
Влажность, %	10,1	10,4
Степень замещения	93	48
Содержание основного вещества, %	70,3	42,2
Степень полимеризации	460	690
Динамическая вязкость, мПа×с	181,8	76,8
Массовая доля NaOH, %	отсут.	0,5
Массовая доля Na_2CO_3, %	3,6	7,5
Массовая доля $NaHCO_3$, %	2,5	отсут.
pH	8,7	10,1
Растворимость в воде, %	93,2	94,4

Жидкофазный способ имеет очевидные преимущества, так как позволяет получить высокую степень замещения, содержание основного вещества и динамическую вязкость, однако более низкую, по сравнению с твердофазным способом степень полимеризации. Для объяснения этого явления использовали гель-проникающую хроматографию с оценкой молекулярно-массового распределения продуктов, полученных жидкофазным и твердофазным способами.

Анализ молекулярно-массовых распределений позволяет выделить основные группы фракций (табл. 3).

Из представленных данных следует, что при жидкофазном способе получения большая часть фракции, среднечисловая молекулярная масса которой равна $\sim 1\times10^6$ Да, составляет 70%, низкомолекулярные соединения, среднечисловая молекулярная масса которых составляет от $\sim 1–3\times10^3$ Да, составляют 29%. При твердофазном способе относительное содержание высокомолекулярной фракции составляет 43%, а низкомолекулярной – 55%. Следовательно, при твердофазном способе получения макромолекулы целлюлозы больше подвергаются деструкции с образованием низкомолекулярных фракций, которые при агрегации приводят к завышенным показателям степени полимеризации.

Полученные продукты Na-КМЦ из макулатуры марки МС-5Б были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Спектры диффузного отражения снимали на ИК-Фурье спектрофотометре Spektrum One.

В ИК-спектрах продуктов карбоксиметилирования появляется интенсивная полоса в области 1600 $см^{-1}$, что свидетельствует о наличии карбоксильных групп, однако понижение данной полосы говорит об ионизации данной карбоксильной группы (ν 1592 $см^{-1}$). При жидкофазном способе сильнее выражена ионизация карбоксильной группы. А наличие ионизации данной группы является доказательством о получении продукта карбоксиметилирования.

С учетом вышеизложенного, карбоксиметилирование макулатурных волокон проводили по жидкофазному способу. Результаты анализа полученных продуктов представлены в таблице 4.

Таким образом, в работе показана возможность переработки следующих видов макулатуры: МС-5Б, МС-2А, МС-13В, МБС в Na-КМЦ. Установлено, что необходимой стадией при получении Na-КМЦ, является стадия предварительной ХТГО. Показано, что более качественный продукт получается при жидкофазном способе карбоксиметилирования: степень замещения выше в 1,9 раза, содержание основного вещества – в 1,7 раза, при равной растворимости. Полученные продукты можно рекомендовать для нефте-, газодобывающей и строительной отраслей промышленности, так как по основным характеристикам (степень замещения 50–93, степень полимеризации 300–800 и растворимости 93–97) они соответствуют необходимым требованиям.

Таблица 3. Молекулярно-массовые распределения Na-КМЦ из МБС

Среднечисловая молекулярная масса, M_w, Да	Время выхода фракции, мин	Относительное содержание фракции, %	
		жидкофазный способ	твердофазный способ
$\sim 1\times10^6$	4,7–5	70	43
$\sim 1…3\times10^3$	9–10	29	55

Таблица 4. Физические и химические свойства Na-КМЦ (влажность 10%)

Наименование показателей	Na-КМЦ из			
	МС-5Б	МБС	МС-2А	МС-13В
Внешний вид	волокнистый материал			
Цвет продукта	бежевый коричневый	светло-голубой, сине-зеленый	белый	бежевый
Степень замещения	50–93	75–93	75–80	70–80
Степень полимеризации	300–800	460–700	600–800	700–800
Растворимость в воде, %	97	94	93	97

Список литературы

1. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск, 2007. 1118 с.
2. Блинова И.А., Шаповалова И.О., Вураско А.В., Стоянов О.В. Получение натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы из макулатурного гофрированного картона (МС-5Б) // Вестник КГТУ. 2014. Т. 17, №17. С. 29–31.
3. Блинова И.А., Шаповалова И.О., Вураско А.В., Стоянов О.В. Исследование способности к карбоксиметилированию макулатуры бумажной специальной (МБС) // Вестник КГТУ. 2015. Т. 18, №1. С. 218–220.
4. Мертин Э.В. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органосольвентным способом с применением озона: дисс. … канд. техн. наук. Екатеринбург, 2013. 153 с.
5. Гальбрах Л.С. Целлюлоза и ее производные. М., 1996. 437 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Д.П. Савицкий

Российский университет дружбы народов, Институт биохимической технологии и нанотехнологии, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 (Россия), e-mail: den.83@mail.ru

В процессах подготовки дисперсий углеродных нанотрубок (УНТ) к практическому использованию весьма важно обеспечить их максимальную устойчивость и избежать расслоения. Неравномерное распределение УНТ по объему дисперсионной среды может привести к их коагуляции. Коагуляция в разбавленных системах приводит к потере седиментационной устойчивости и в конечном итоге – к расслоению фаз, в результате ухудшается качество конечного продукта. Так как движущей силой коагуляции является избыточная поверхностная энергия, то основными факторами, обеспечивающими устойчивость дисперсной системы, при сохранении удельной поверхности, будут те, которые снижают межфазное поверхностное натяжение. Устойчивость суспензий во многом зависит от взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды, которые определяются силами Ван-дер-Ваальса и электростатическими силами. Особое влияние на Ван-дер-ваальсовые взаимодействия оказывают поверхностное натяжение твердых тел, и поверхностное натяжение на границе раздела фаз твердое тело-жидкость. Согласно термодинамическому принципу при равенстве поверхностного натяжения твердого тела и жидкой среды, силы притяжения между частицами стремятся к нулю [1]. Роль электростатического фактора в устойчивости суспензий заключается в уменьшении межфазного натяжения вследствие возникновения двойного электрического слоя на поверхности частиц. При этом формирование одноименных зарядов на поверхности частиц дисперсной фазы должно предотвращать их агрегирование в дисперсионной среде. Для стабилизации и регулирования вязкости водных суспензий УНТ применяют различные виды поверхностно-активных веществ и высокомолекулярных соединений, однако до сих пор не существует единой теории, позволяющей правильно выбрать химический реагент, который бы обеспечил необходимые свойства дисперсной системы.

Углеродные нанотрубки нерастворимы в большинстве органических и водных растворителей, поэтому их поверхность должна быть предварительно модифицирована перед практическим применением [2]. Проблему стабилизации и регулирования вязкости водных суспензий УНТ можно решить за счет нековалентного модифицирования поверхности УНТ полимерами природного происхождения, например лигносульфонатами. Применение природных полимеров приобретает особое значение в связи с использованием УНТ в биомедицинских целях [3]. Лигносульфонаты представляют собой соли лигносульфоновых кислот и образуются при получении целлюлозы методом сульфитной варки древесины. Они относятся к классу анионактивных полиэлектролитов, структуру которых можно представить в виде фенилпропанзамещенного полимера, содержащего фенильные кольца ($–C_6H_5$), гидроксильные (–OH), метоксильные ($–OCH_3$) и сульфогруппы ($–SO_3H$). Макромолекулы лигносульфонатов образуют нелинейную структуру, подобно глобулярным полимерам. В макромолекуле частицы лигносульфонатов разной степени дисперсности связаны друг с другом поперечными связями, главной из которых является $C_\beta–O–C_4$–связь. Внутри макромолекулы находятся ионизированные сульфогруппы, придающие ей отрицательный заряд, уравновешиваемый при нейтральном значении водородного показателя катионами металлов [4].

Для приготовления водных суспензий использовались многослойные УНТ, которые были получены методом пиролиза пропилена на железосодержащем катализаторе и очищены смесью HCl и HF. Окисление нанотрубок проводили в 50% растворе перекиси водорода при 80 °C в течение 47 ч. Полученную массу окисленных нанотрубок (УНТО) фильтровали под вакуумом и высушивали при температуре 150°C. Структурно-сорбционные свойства УНТ определяли на анализаторе удельной поверхности (Quatachrome Nova, США) по

низкотемпературной адсорбции азота (77 К). Расчет удельной поверхности (*S*), удельного объема пор (V_{pore}) и эффективного диаметра пор (d_{pore}) (табл. 1), проводили методами БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) и БДХ (Баррета-Джойнера-Халенды). В качестве модификатора поверхности УНТ был выбран порошкообразный натриевый лигносульфонат (ЛСТNa) марки А, полученный методом сульфитной делигнификации древесины ели, производства ОАО «Котласский ЦБК», ТУ 2455-002-00281039-00. Промышленные лигносульфонаты содержат сульфолигнин, продукты разложения целлюлозы и лигнина, различные углеводы (манноза, глюкоза, ксилоза, галактоза, арабиноза, фруктоза, рамноза), свободную серную кислоту и сульфаты. Для разделения ЛСТNa по молекулярной массе применялся метод ультрафильтрации на мембранах PSAC, PTGC, PSED, PTHK (Millipore). Мембраны задерживают крупные молекулы ЛСТNa и пропускают растворенные соли, углеводы, продукты разложения целлюлозы и лигнина. Водные суспензии УНТ (W = 1%) с добавкой ЛСТNa (W = 0,8%) обрабатывали на ультразвуковом диспергаторе UD-11, Techpan, время обработки составляло 30 мин при частоте 22 кГц. Среднюю молекулярную массу (M_r, а.е.м.) ЛСТNa определяли вискозиметрическим методом с помощью стеклянного вискозиметра ВПЖ-2, диаметром капилляра 0,56 мм и постоянной вискозиметра K=0,0092, при температуре 21ºС. Эффективную динамическую вязкость (η, Па·с) водных суспензий УНТ определяли на ротационном вискозиметре «Rheotest-2» при скорости сдвига $\gamma = 9$ с$^{-1}$ с использованием коаксиальных гладких цилиндров (S/S_2). Стабильность водных суспензий УНТ (*St*, сутки) определяли на спектрофотометре Lambda 950 (Perkin Elmer) в кварцевых кюветах (l = 10 мм) в диапазоне λ = 200–1200 нм, методом измерения оптической плотности на протяжении месяца. В результате проведения экспериментов было установлено, что водные суспензии исходных УНТ характеризуются более высокими значениями вязкости, чем суспензии УНТО (табл. 2). С повышением молекулярной массы ЛСТNa вязкость водных суспензий УНТ повышается и возрастает их стабильность. По-видимому, поверхность исходных УНТ более гидрофобна, чем поверхность УНТО, и слабо поддается нековалентному модифицированию ЛСТNa, что приводит к агрегированию исходных УНТ в водной среде.

Таблица 1. Структурные характеристики УНТ

Образец	S, м^2/г		V_{pore}, см^3/г		d_{pore}, Å	
	BET	BJH	BET	BJH	BET	BJH
УНТ	180	148	0,55	0,51	122	94
УНТО	228	242	2,13	2,03	374	294

Таблица 2. Влияние молекулярной массы ЛСТNa на вязкость и стабильность водных суспензий УНТ

Молекулярная масса ЛСТNa	η, Па·с		*St*, сутки	
	УНТ	УНТО	УНТ	УНТО
10 000	0,3	0,12	1	5
25 000	0,42	0,2	2	8
80 000	0,56	0,35	4	10
150 000	0,8	0,42	7	15
200 000	1,2	0,58	10	25

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по Программе повышения конкурентоспособности РУДН ‹‹5-100›› среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2016–2020 гг (Соглашение №02.a03.21.0008).

Список литературы

1. Neumann A.W., David R., Yi Zuo. Applied Surface Thermodynamics, Second Edition. NY, CRC Press, 2010. 765 p.
2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М., 2006. 376 с.
3. Reem Alshehri, Asad Muhammad Ilyas, Anwarul Hasan et. al. Carbon Nanotubes in Biomedical Applications: Factors, Mechanisms, and Remedies of Toxicity // J. Med. Chem. 2016. Vol. 59. Pp. 8149–8167.
4. Богомолов Б.Д., Сапотницкий С.А., Соколов О.М. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М., 1989. 360 с.

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДОВ

Л.М. Солдаткина, М.А. Завричко, Н.А. Ивасева

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082 (Украина), e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

Проблема очистки сточных вод, начиная со второй половины XX века, является актуальной для всех стран мира. К сожалению, в настоящее время применяемые технологии очистки сточных вод от органических веществ (синтетических красителей, ПАВ, нефти, нефтепродуктов и т.д.) в большинстве случаев неэффективны. Перспективным методом глубокой очистки сточных вод от органических веществ является адсорбция. Однако высокая стоимость адсорбентов, как правило, сдерживает широкое внедрение этого метода в практику водоочистки.

В последние годы интенсивно развивается научное направление, связанное с получением новых эффективных дешевых адсорбентов из различных растительных сельскохозяйственных отходов. Это направление основано на следующих принципах: 1) применяют дешевое экологически безопасное и ежегодно возобновляемое растительное сырье, в составе которого лигнин и целлюлоза; 2) модификация лигноцеллюлозных материалов обычно приводит к образованию молекулярного слоя химических соединений и способствует увеличению их адсорбционной способности.

Цель данной работы – модифицировать солому ячменя (СЯ) и стебли кукурузы (СК) с помощью бромида цетилпиридиния и лимонной кислоты, а также исследовать их адсорбционные свойства по отношению к анионным и катионным красителям.

В качестве адсорбтивов выбраны: анионные красители – кислотный красный (КК), кислотный оранжевый (КО) и прямой бордо (ПБ), катионные красители – малахитовый зеленый (МЗ), метиленовый голубой (МГ) и кристаллический фиолетовый (КФ). Адсорбенты получали из СЯ и СК, модифицируя растительные отходы с помощью бромида цетилпиридиния и лимонной кислоты по методике, изложенной в работе [1]. В работе приняты следующие условные обозначения адсорбентов: СЯ-Ц, СК-Ц – после обработки СЯ и СК бромидом цетилпиридиния; СЯ-Л, СК-Л – после обработки СЯ и СК лимонной кислотой.

Характеристики немодифицированных и модифицированных адсорбентов определены по методикам, изложенным в работе [2] и представлены в таблице.

Из таблицы следует, что модифицирование растительных отходов увеличивает их насыпную массу (Δ) и суммарный объем пор (V_Σ), а значение pH точки нулевого заряда адсорбентов уменьшает по сравнению с немодифицированными растительными отходами.

В данной работе исследованы ИК-спектры адсорбентов на инфракрасном Фурье-спектрометре «Perkin-Elmer» в области 400–4000 $см^{-1}$. Анализ показал, что в ИК-спектрах СЯ-Л и СК-Л по сравнению со спектрами СЯ и СК наблюдается сильное характерное валентное колебание полос поглощения карбоксильной группы в области 1728–1735 $см^{-1}$, что подтверждает модификацию растительных отходов лимонной кислотой. Установлено, что модификация СЯ и СК бромидом цетилпиридиния приводит к исчезновению полос 2851 и 2853 $см^{-1}$ в СЯ-Ц и СК-Ц. Полосы в области 1053–1057 $см^{-1}$ для ИК-спектров СЯ-Ц и СК-Ц свидетельствуют о наличии валентных колебаний C-N связей в пиридиниевом кольце.

Адсорбционные свойства полученных адсорбентов изучены в статических условиях по отношению к анионным и катионным красителям при pH = 4 (рис. 1, 2).

Установлено, что модифицирование СЯ и СК с помощью бромида цетилпиридиния и лимонной кислоты позволяет значительно увеличить степень адсорбционного выделения анионных (на 43–70%) и катионных (на 15–19%) красителей по сравнению с немодифицированными СЯ и СК.

Проведенные исследования показали, модифицирование СЯ и СК, содержащих в своем составе лигнин и целлюлозу, с помощью бромида цетилпиридиния приводит к увеличению числа положительно заряженных активных центров на поверхности растительных отходов, с которыми взаимодействуют при адсорбционном выделении органические анионы красителей. Модифицирование СЯ и СК лимонной кислотой увеличивает число отрицательно заряженных активных центров растительных отходов, с которыми взаимодействуют органические катионы красителей.

Характеристики адсорбентов

Параметр	СЯ	СК	СЯ -Л	СК-Л	СЯ-Ц	СК-Ц
$pH_{тнз}$	6,3	6,7	5,5	5,0	5,3	5,5
Δ, $г/см^3$	0,15	0,09	0,21	0,16	0,23	0,17
V_Σ, $см^3/г$	0,136	0,11	0,172	0,157	0,175	0,163

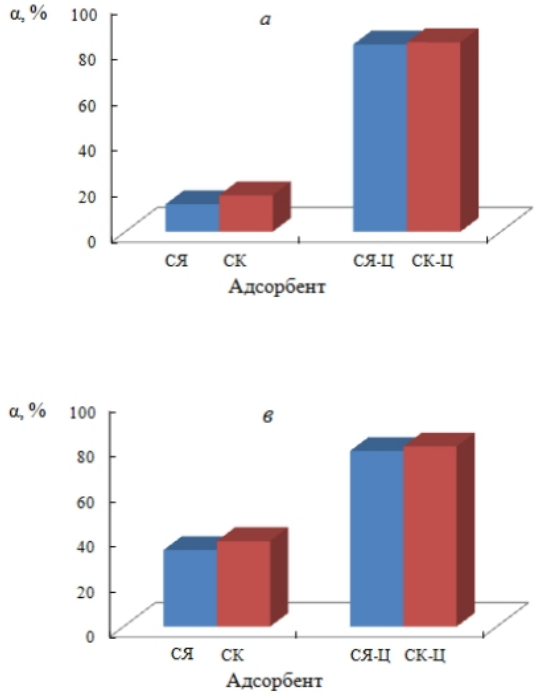


Рис. 1. Эффективность адсорбционного выделения анионных красителей: КК (*а*), КО (*б*) и ПБ (*в*)

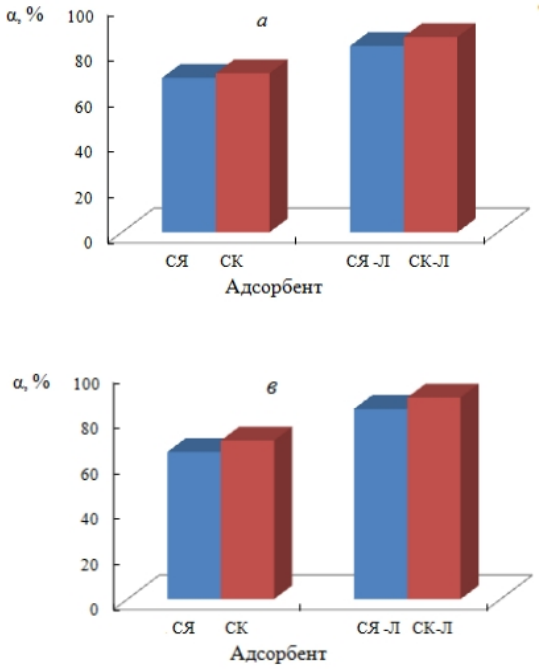


Рис. 2. Эффективность адсорбционного выделения катионных красителей: МЗ (*а*), МГ (*б*) и КФ (*в*)

Таким образом, получены новые, дешевые и эффективные адсорбенты из агропромышленных растительных отходов, которые можно рекомендовать для очистки сточных вод, содержащих синтетические красители.

Список литературы

1. Soldatkina L.M., Zavrichko M.A. Application of agriculture waste as biosorbents for dye removal from aqueous solution // Chem. Phys. and Tehnol. of Surface. 2013. Vol. 4, N1. Pp. 99–104.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1984. 592 с.

СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ПОДСОЛНЕЧНИКА

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

[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 связи с увеличением производства растительных масел возрастает количество отходов – плодовых оболочек, которые представляют собой перспективное возобновляемое сырье. Подсолнечная лузга (шелуха) используется мало, в основном сжигается, и в настоящее время маслозаводами не решена проблема ее рационального использования. В то же время большое внимание исследователей привлечено к энтеросорбции, основанной на связывании и выводе из организма животных и человека различных экзогенных и эндогенных веществ. В поиске новых эффективных энтеросорбентов интерес представляют природные материалы, среди которых заметным преимуществом пользуется растительное сырье, в том числе отходы растениеводства, образующиеся в значительных количествах на предприятиях по переработке сельскохозяйственных культур, в частности, подсолнечника.

Цель работы – исследовать физико-химические характеристики и сорбционные свойства продуктов переработки плодовых оболочек подсолнечника.

В качестве объекта исследования использовали плодовые оболочки подсолнечника (ПШ) (Кубань, 2013 г.). Шелуху промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе, измельчали в мельнице-ступке Pulverisette 2 (FRITSCH, Германия), фракционировали с помощью набора сит и использовали фракцию с размером частиц 0,315–0,500 мм. Образцы подвергали обработке 0,5; 1,0 и 2,0% растворами гидроксида или гидрокарбоната натрия при 80 °С с контроллером температуры EKT Hei-Con (Heidolph, Германия) в течение 60 мин без перемешивания. Далее образцы промывали декантацией дистиллированной водой до pH промывных вод 8,5–9,5, нейтрализовали раствором соляной кислоты и однократно промывали дистиллированной водой. Один образец исходной ПШ выдерживали в дистиллированной воде в течение 2 ч при температуре 25 °С, далее 24 ч при температуре около минус 18 °С, затем шелуху размораживали и отфильтровывали.

Объектами сравнения служили образцы гидролизного лигнина (ГЛ) из ПШ, обработанного 1% раствором NaOH в течение часа без нагревания [1], и промышленного сорбента «Полифепана», Р N001047/02 (ЗАО «Сайнтек», Санкт-Петербург).

В работе были определены основные характеристики сорбентов – массовая доля влаги [2], массовая доля водорастворимых веществ [3], pH водной вытяжки [4], насыпная плотность [5]. Исследование сорбционной активности подготовленных образцов проводили по традиционно используемым для энтеросорбентов маркерам – йоду, метиленовому синему (МС) и метиленовому оранжевому (МО): в нейтральной среде – по методикам, рекомендованным ГОСТ [4, 6], в модельных средах желудка (pH 2) и 12-перстной кишки (pH 7,5) – согласно [7].

Выход сорбентов из плодовых оболочек подсолнечника составил 70–95% в зависимости от условий обработки исходного сырья. Наибольший выход сорбента (95%) наблюдался в результате воздействия на лузгу отрицательных температур, что, возможно, связано с обработкой сырья водой при 25 °С перед замораживанием в отличие от образцов, обработанных в щелочной среде при 80 °С. В щелочной среде увеличивается экстракция органических веществ, входящих в состав шелухи, например, лигнина и полисахаридов щелочной экстракции. Наименьший выход сорбента наблюдался после обработки лузги 2% раствором NaOH.

Результаты определения физико-химических характеристик представлены в таблице 1, из которой следует, что значения насыпной плотности всех исследованных образцов находится в пределах 157–191 г/дм^3. Содержание влаги в образцах изменяется от 3,5 до 3,8%. Значение pH водной вытяжки находится в пределах 6–7. Массовая доля водорастворимых веществ не превышает 4%, что удовлетворяет требованиям, установленным фармакопейными статьями.

Показано, что адсорбционная активность полученных сорбентов по йоду ниже активностей энтеросорбента «Полифепана» [8] и гидролизного лигнина из шелухи подсолнечника [1] (табл. 2). Адсорбционная активность по МС всех исследованных образцов превышает активность промышленного энтеросорбента «Полифепана» и гидролизного лигнина из ПШ, а по отношению к МО такое превышение наблюдается только для образца ПШ после замораживания. Наибольшей сорбционной активностью по МО обладает образец, подвергшийся воздействию отрицательных температур, по метиленовому синему – образцы, обработанные растворами гидроксида натрия.

Таблица 1. Физико-химические характеристики сорбентов из плодовых оболочек подсолнечника

Образец	Обработка	Массовая доля влаги, %	Насыпная плотность, кг/м^3	pH водной вытяжки	Массовая доля водорастворимых веществ, %
1	NaOH, 0,5%	3,7	175,0	6,3	2,4
2	NaOH, 1%	3,5	166,0	7,1	2,0
3	NaOH, 2%	3,8	167,0	5,9	1,7
4	$NaHCO_3$,0,5%	3,6	172,0	6,5	3,0
5	$NaHCO_3$, 1%	3,5	157,0	6,2	2,6
6	$NaHCO_3$, 2%	3,5	170,0	6,6	2,1
7	Действие отрицательных температур	3,7	191,0	6,1	4,0

Таблица 2. Адсорбционная активность сорбентов из шелухи подсолнечника в нейтральной среде

Вид обработки	Адсорбционная активность		
	Йод, %	МО, мг/г	МС, мг/г
NaOH, 0,5%	17,1	38,5	160,4
NaOH, 1%	18,4	52,9	158,4
NaOH, 2%	28,3	51,2	158,5
$NaHCO_3$,0,5%	29,5	37,7	140,2
$NaHCO_3$, 1%	29,8	46,3	139,5
$NaHCO_3$, 2%	29,2	59,8	138,5
Замораживание-размораживание	21,3	68,1	145,7
ГЛ	71,1	54,0	118,0
Полифепан	41,0	58,0	125,0

В условиях моделирования среды желудка и двенадцатиперстной кишки сорбционная емкость образцов ПШ, обработанных растворами гидроксида натрия, в целом выше, чем образцов, обработанных растворами гидрокарбоната натрия (табл. 3). Сравнение поглощения МС сорбентами в условиях моделирования среды двенадцатиперстной кишки и желудка показало, что для всех концентраций маркерного вещества значение адсорбционной активности образцов из ПШ при pH 7,5 выше, чем при pH 2. Это может указывать на изменение природы поверхности сорбента, связанное с образованием активных центров.

Необходимо отметить, что в условиях высоких концентраций маркерного вещества (0,1 %), в отличие от растворов с концентрацией 0,01 и 0,002%, значения адсорбционной активности полученных сорбентов выше, чем сорбентов на основе гидролизного лигнина.

Таким образом, в работе показано, что продукты переработки плодовых оболочек подсолнечника можно рассматривать как перспективное сырье для получения энтеросорбентов.

Таблица 3. Адсорбционная активность сорбентов из шелухи подсолнечника в условиях моделирования среды желудка и двенадцатиперстной кишки

Вид обработки	pH 2			pH 7,5		
	МС 0,1 %	МС 0,01 %	МС 0,002 %	МС 0,1 %	МС 0,01 %	МС 0,002 %
NaOH, 0,5%	53,6	6,3	1,85	90,2	6,6	2,20
NaOH, 1%	54,5	8,3	2,03	100,5	11,2	2,27
NaOH, 2%	53,1	8,7	2,05	94,1	11,3	2,27
$NaHCO_3$,0,5%	40,1	6,0	1,89	87,0	10,6	2,20
$NaHCO_3$, 1%	45,8	6,3	1,94	84,3	10,6	2,22
$NaHCO_3$, 2%	44,4	6,5	1,94	84,8	10,8	2,23
Замораживание-размораживание	41,7	6,9	2,06	83,8	10,6	2,23
ГЛ	41,7	9,9	2,44	58,8	11,5	2,46
Полифепан	н/д	12,02	2,38	28,9	12,6	2,43

Список литературы

1. Ковехова А.В. Особенности химического состава плодовых оболочек подсолнечника и продуктов их переработки : автореф. дис. … канд. хим. наук. Владивосток, 2015. 20 с.
2. ГОСТ 12597-67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. М., 01.10.1988. 7 с.
3. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов. М., 1991. 321 с.
4. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М., 01.01.1993. 24 с.

5. ГОСТ 8269.0-97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ методы физико-механических испытаний. М., 01.07.1998.
6. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. М., 01.10.2003. 9 с.
7. Маркелов Д.А., Ницак О.В., Геращенко И.И. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 7, №70. С. 30–33.
8. Веприкова Е.В., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. Получение энтеросорбентов из отходов окорки березы // Химия растительного сырья. 2005. №1. С. 65–70.

МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕСОРБЕНТОВ МАТЕРИАЛАМИ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

О.С. Федорова, Т.В. Рязанова, Р.А. Марченко, В.И. Шуркина, Н.А. Чупрова

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия), e-mail: oc-57@mail.ru

Хронические разливы нефти приводят к уменьшению продуктивности земель и деградации ландшафтов. Действие нефтяного загрязнения сохраняется длительно, поскольку скорость разложения нефти в разных типах почв и регионах резко различается в зависимости от климатических условий. Нефтяные загрязнения относят к числу наиболее широко распространенных и экологически опасных. Восстановление первоначальной продуктивности растягивается от 1 до 15 лет.

В условиях практически полной регрессии почвенной флоры и фауны определяющая роль в деградации нефтепродуктов в почве принадлежит углеводородокисляющим микроорганизмам. Многими исследованиями доказано, что сообщество почвенных микроорганизмов отвечает на слабое нефтяное загрязнение повышением валовой численности и усилением активности. Но при высоком уровне загрязнения микробиота полностью подавляется, и при рекультивации применение интродуцированной микрофлоры в виде биопрепаратов приводит к ускорению процессов ферментативной деградации загрязняющих углеводородов и скорейшему восстановлению состояния почв.

Полученная на средах с нефтью биомасса микроорганизмов обладает высокой ферментативной активностью и при обеспечении благоприятных условий всех совокупных факторов среды и оказывает мощное стимулирующее воздействие как на процесс снижения загрязнения, так и биоценоз в целом.

На практике используют не одну конкретную технологию, а технологические цепочки, представляющие комбинацию нескольких последовательно осуществляемых технологий, в результате которых удается постепенно снизить концентрацию загрязнителя до экологически безопасных пределов и осуществлении биологического этапа *in siti*. Продукты жизнедеятельности бактерий и сами клетки отмирающих бактерий легко усваиваются сапрофитной микрофлорой биоценоза. Этот метод максимально приближен к естественным процессам и не наносит дополнительного вреда природе.

Известно, что микроорганизмы обладают лучшей физиологической активностью в иммобилизованном состоянии, и для этой цели могут быть применены разного рода нефтесорбенты.

В качестве сорбентов применяются природные и искусственные пористые материалы: активные угли, пористые полимеры, термически обработанные (вспученные) алюмосиликаты, различные волокна (в том числе базальтовые), древесные стружки и другие материалы.

Из применяемых в настоящее время полимерных сорбентов наибольшего внимания заслуживают карбамидоформальдегидные смолы, образующие в процессе поликонденсации пенообразные структуры с чрезвычайно развитой поверхностью. Отличительной особенностью этих полимеров является способность к быстрому биологическому разложению их самих и поглощенных ими нефтепродуктов. Нефтеемкость таких сорбентов находится в пределах 20–86 кг/кг сорбента. Процесс их получения технологически несложен и может быть реализован в полевых условиях непосредственно на месте аварийного разлива.

В СибГТУ разработана технология получения и применения высокоэффективных нефтесорбентов на основе карбамидоформальдегидных смол типа Унисорб с иммобилизованной нефтеокисляющей микрофлорой. Унисорб-Био не требует уборки после проведения очистных мероприятий, так является структурообразователем почвы и источником биогенных элементов, что позволяет в течение одного сезона снизить степень загрязнения нефтью до уровня, не требующего проведения специальных очистных мероприятий.

Но сорбенты на основе карбамидных смол имеют существенный недостаток – повышенный уровень миграции формальдегида из пенной массы, что негативно сказывается на микроорганизмах. Экспериментальные исследования, проведенные в СибГТУ, показали, что существенное влияние на миграцию формальдегида ока-

зывают технологические факторы: вид смолы, порядок введения компонентов композиции, тип перемешивания, введение модифицирующих агентов.

Улучшить потребительские свойства карбамидных пеносорбентов, в частности, снизить содержание свободного формальдегида позволяет его модификация с использованием в качестве модифицирующих агентов растительных волокон после дополнительной обработки их путем гидроразмола.

В ранее проведенных исследованиях по размолу волокнистых материалов было показано, что при ударе струи о преграду на высоких скоростях возникают кавитационные явления [2]. Волокнистая суспензия, включающая в себя неоднородные частицы в виде волокон, воздуха и других примесей, более предрасположена к образованию кавитационных полостей, и разрывы волокна возникают в тех участках потока, где в результате перераспределения давления, обусловленного движением жидкости, происходит значительное местное понижение давления.

Ультразвуковые колебания поверхности преграды обуславливают эффект кавитации в тонком растекающемся слое жидкости по преграде. При схлопывании пузырьков жидкости у границы преграды развиваются значительные давления. Импульс сил этих давлений и является основным фактором, разрушающим волокна, находящиеся в слое жидкости вблизи с поверхностью преграды. В результате этих воздействий происходит существенное изменение поверхностной структуры растительных волокон и увеличение количества реакционных зон для включения в структуру сорбента, что позволит увеличить его сорбционные свойства. Подобное воздействие на растительные материалы оказывает и обработка в кавитационной мельнице.

Цель работы – оценить влияние модификикации на потребительские свойства карбамидного сорбента.

В качестве сырья для получения модифицированных сорбентов и биопрепаратов использовали отходы окорки древесины лиственницы, сосны и березы, а также опилки березы и макулатуру газетной бумаги и «снежинка». Свойства сорбента (вымываемый формальдегд, насыпную плотность) определяли по ТУ 2223-001-02067907-96. «Сорбенты полимерные», степень помола – с использованием аппарата Шоппер-Риглера СР–2.

Подготовку – гидроразмол растительного сырья – осуществляли в комбинированной установке типа «струя – преграда» и кавитационном гидроударном диспергаторе.

О том, как влияет вид модифицирующего агента и степень помола его на свойства сорбента, можно судить по результатам, приведенным в таблице.

Как следует из результатов, все модифицирующие агенты оказывают положительное влияние на свойства модифицированного сорбента. У всех модифицированных сорбентов по сравнению с контролем выше нефтеемкость и значительно ниже содержание вымываемого формальдегида. Самые высокие потребительские свойства отмечены у сорбента, модифицированного макулатурой из газетной бумаги со степенью помола 65 °ШР. Не содержат вымываемого формальдегида образцы сорбента, модифицированного макулатурой и корой лиственницы. Однако следует отметить, что между ними наблюдаются существенные различия в нефтеемности. У образцов сорбентов, не содержащих вымываемого формальдегида, сорбционная емкость по нефти увеличивается в ряду: макулатура (газетная бумага 80 °ШР) < кора лиственницы < макулатура (бумага «Снегурочка») < макулатура (газетная бумага 65 °ШР).

Полученные результаты дают основание делать вывод о том, что сорбционные свойства, в частности нефтеемкость, определяются пористостью сорбента. Изменение нефтеемкости и снижение токсичности модифицированного сорбента связано с особенностями химической природы вводимого растительного сырья и условиями его гидроразмола.

Характеристика модифицированных сорбентов

Вид модифицирующего агента	Адсорбционная активность		Насыпная масса, г/дм^3	Вымываемый формальдегид, %	Нефтеемкость, мл/г
	По метиленовому голубому, мг/г	По йоду, %			
Кора березы	338	10,2	12,0	0,10	35
Кора лиственницы	365	7,6	8,7	0,00	32
Кора сосны	337	7,6	7,3	0,10	52
Древесина березы (опилки)	337	7,6	34,0	0,30	13
Макулатура (бумага «Снегурочка»)	363	5,1	11,7	0,00	40
Макулатура (газетная бумага 80 °ШР)	333	8,9	8,4	0,00	17
Макулатура (газетная бумага 65 °ШР)	333	8,9	9,8	0,00	50
Сорбент «Униполимер»	334	6,3	11,2	0,30	20

Список литературы

1. Ступин Д.Ю. Загрязнение почв и новейшие технологии их восстановления. СПб.; М.; Краснодар, 2009. 432 с.
2. Марченко Р.А., Шуркина В.И., Алашкевич Ю.Д. Сравнительный анализ качественных показателей вторичного волокнистого материала от способа размола // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 2015. С. 424–428.
3. Рязанова Т.В., Федорова О.С. Рекультивация нефтезагрязненных земель биосорбентами на основе растительных отходов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всеросс. конф. с междунар. участием. Барнаул, 2014. С. 429–430.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО КЛЕЯ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ

Л.Г. Шаманаури, Р.Г. Мелкадзе

Институт механики машин им. Р. Двали, ул. Миндели, 10, Тбилиси, 0186 (Грузия), e-mail: lana-shamanauri@mail.ru

Введение. Развитие современного строительства, сельского хозяйства и других отраслей народного хозяйства тесно связано с успехами в области исследования полимерных композиционных материалов (композитов) [1]. В настоящее время полимеры, содержащие мелкодисперсные древесные материалы, привлекают все большее внимание ученых и инженеров [2–4]. Расширение производства таких материалов обусловлено постепенным уменьшением применения натурального дерева и дешевизной древесных отходов. Получаемые за последнее время композиты с отходами древесного производства характеризуются высокими техническими характеристиками и часто проявляют более высокие показатели по сравнению с аналогами из натуральной древесины.

Целью настоящей работы является получение полимерных композитов, содержащих отходы натуральных растительных отходов, а именно субтропического растения юкки, которая широко используется для получения разных препаратов медицинского назначения.

Экспериментальная часть. Нами были использованы сухие отходы стебля юкки, которые были измельчены с расчетом получения частиц размером до 50 мкм и выше. Частицы имели вид тонких игл.

Применение таких материалов было продиктовано возможностью выполнения ими роли армирующих компонентов в композите [5]. Композиты были получены на основе эпоксидного клея марки ЭД-20 с отвердителем полиэтилен-полиамином. Были получены композиты с различным содержанием ингредиентов. Образцы производили путем заливки густой смеси компонентов в цилиндрические формы, изготовленные из тефлона с последующим отверждением смеси при комнатной температуре в течение суток и термообработке при 80 °С в течение 2 ч. Полученные образцы позволяли провести изучение физико-механических свойств композитов, а также их водопоглощения.

Результаты и их обсуждение. Были исследовваны следующие характеристики композитов: плотность, механическая прочность при сжатии, температура размягчения по методу Вика и водопоглощение. Экспериментальные результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Данные таблиц 1 и 2 показывают,что прочностные и термомеханические свойства композитов, содержащих 40-50 мас.% наполнителя, средний размер частиц которых ниже 50 мкм, в определенной мере превышают таковые для аналогов, содержащих наполнитель, средний размер частиц которых превышают 50 мкм, хотя по водопоглощению результаты обратные. Прочность образцов более высокими размерами частиц вероятно определяется повышенным армирующим эффектом «длинных» игл наполнителя. Этот эффект снижается с увеличением концентрации наполнителя (из-за так называемого эффекта высокого наполнения). По той же причине у композитов с 70% наполнением увеличивается водопоглощение.

Далее были исследованы те же самые композиты, но с тем различием от рассмотренных выше, что в данном случае частицы юкки были промодифицированы 5% раствором этилсиликата путем реакций силанизации. Композиты, содержащие заранее модифицированный этилсиликатом наполнитель, были получены вышеописанным способом. В таблице 3 представлены результаты испытаний этих материалов.

Таблица 1. Технические характеристики композитов на основе эпоксидного клея и сухих отходов юкки (размер частиц не ниже 50 мкм)

№	Наполнитель (масс.%)	Плотность, г/см^3	Прочность при сжатии, МПа	Температура размягчения, °С	Водопоглощение, масс.%
1	40	0,94	66,2	185	1,5
2	50	0,87	60,6	170	0,16
3	70	0,82	54,8	160	2,5

Таблица 2. Технические характеристики композитов на основе эпоксидного клея и сухих отходов юкки (размер частиц ниже 50 мкм)

№	Наполнитель (масс.%)	Плотность, г/см^3	Прочность при сжатии, МПа	Температура размягчения, °С	Водопоглощение, масс.%
1	40	0,90	58,7	180	2,07
2	50	0,99	63,9	170	3,17
3	70	0,89	51,4	170	5,48

Таблица 3. Технические характеристики композитов на основе эпоксидного клея и модифицированных этилсиликатом сухих отходов юкки (размер частиц ниже 50 мкм)

№	Наполнитель (масс.%)	Плотность, г/см^3	Прочность при сжатии, МПа	Температура размягчения, °С	Водопоглощение, масс.%
1	40	1,10	77,6	180	1,80
2	50	0,98	79,3	190	2,56
3	70	1,80	76,9	170	3,90

Сравнение данных таблиц 1 и 3 показывает, что композиты, содержащие модифицированный наполнитель, обладают значительно более высокой прочностью по сравнению с аналогами с немодифицированным наполнителем, и для композита с содержанием 50 масс% модифицированного наполнителя она достигает своего максимума. Эти же композиты характеризуются определенным увеличением температуры размягчения, что равносильно некоторому повышению термостабильности композита. Можно предположить,что некоторое улучшение технических характеристик композитов, содержащих модифицированный наполнитель, обусловливается адсорбцией молекул этилсиликата, благодаря которой в реакцию отверждения включаются активные поверхности наполнителя, способствующие повышению взаимодействия между молекулами полимера и поверхности растительного материала, а также совместительности между компонентами композита, которая является одним из наиболее важных факторов повышения эксплуатационных свойств композиционных материалов.

Заключение. Применение сухих отходов растения юкка в качестве наполнителя полимерных композитов обусловливает снижение плотности и водопоглощения композита при улучшении некоторых механических и термических свойств материала. После введенния в композиты наполнителя, модифицированного этилсиликатом, повышаются их эксплуатационные свойства, что в значительной степени отражается на механической прочности композитов.Улучшение технических характеристик композитов, содержащих модифицированный этилсиликатом наполнитель, определяется усилением взаимодействия между ингредиентами композита и их совместимости.

Список литературы

1. Aneli J., Mukbaniani O., Markarashvili E., Zaikov G., Klodzinska E. // Chemistry and Chemical Technology. 2013. Vol. 7, N2. Pp. 141–145.
2. Wood-Polymer composites. Ed. by K.O. Niska and M. Sain. Tokio, 2012.
3. Klesov A. Wood-plastic composites. J. Wiley & sons, 2007. 698 p.
4. Clemons C.D. Wood-plastic composites in USA // Forest product Journal. 2002. Vol. 52, N6.
5. Georgian Patent P.6127. Polymer conmposite / J. Aneli, L. Shamanauri, J. Aneli (junior) / 2014.

ОСНОВЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМАТОВ ИЗ ТОРФА

Д.В. Дудкин, И.М. Федяева

Югорский государственный университет, ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск, Тюменская обл., Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, 628012 (Россия), e-mail: dvdudkin@rambler.ru

АУ Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Технопарк высоких технологий», ул. Студенческая, 27, Ханты-Мансийск, Тюменская обл., Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, 628011 (Россия), e-mail: fim82@mail.ru

Гуминовые кислоты получили широкое применение в различных отраслях хозяйственной деятельности. В виде водно-щелочных коллоидных растворов они с успехом применяются в качестве стабилизаторов буровых растворов при бурении нефтяных скважин [1], в качестве поверхностно-активных веществ в производстве аккумуляторов [2], в производстве ячеистого бетона [3], в качестве действующего вещества в производстве ветеринарных препаратов [4]. Наиболее широкое распространение гуминовые кислоты получили в сельском хозяйстве в качестве действующего вещества жидких гуминовых удобрений [5–9]. Однако практика их широкого использования в качестве агрохимикатов сдерживается нерешенной проблемой обеспечения стабильности по-

казателей качества в условиях массового производства. Причины данной проблемы «кроются» в биологической природе исходного сырья и выделяемых из него гуминовых кислот. Будучи полимерами нерегулярного состава, гуминовые кислоты существенно разнятся по своему строению и свойствам в зависимости от условий проведения реакции и состава реакционной смеси в процессе их получения. Дополнительные технологические сложности в производстве гуминовых веществ создает химическая неоднородность торфа – основного вида сырья, используемого в производстве [10]. Так, согласно ГОСТ Р 54249-2010, в рамках используемых технологий получения большая часть торфяных месторождений Западной Сибири является не пригодной для получения гуминовых кислот. Это создает ряд трудностей в окультуривании земель таежной зоны Западной Сибири – территории с наибольшими запасами торфа в РФ [11].

Все вышеперечисленное делает актуальным проведение исследований в области созданий новых технологических решений, удовлетворяющих современным требованиям развития экономики.

Цель работы – создание экономически целесообразной и экологически безопасной технологии получения гуматов, позволяющей использовать в качестве органического сырья любые виды торфа.

В 2014 году 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 создания установки 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 органического сырья (торфа) и последующего измельчения до фракции не более 10 мм. Высушенное до воздушно-сухого состояния сырье поступает в реакторный блок, включающий в себя реактор и аппарат конструкции А.Д. Петракова. Механохимическая обработка органического сырья происходит в водно-аммиачной среде. Смешение компонентов проводится в реакторном блоке. В результате механохимического воздействия, оказываемого на торф, в реакторном блоке происходит процесс образования действующего вещества получаемого опытного образца «Гумовит», сопровождающийся его экстракцией в водно-щелочной раствор. В процессе сложных механохимических превращений в реакторном блоке постепенно образуется продуктовая суспензия, содержащая готовый продукт и не вступившую в реакцию твердую фазу торфа. По завершении процесса продуктовая суспензия перекачивается посредством аппарата конструкции А.Д. Петракова в сборник суспензии, где происходит процесс отделения твердой фазы от жидкого продукта путем отстаивания осадка. Далее через соответствующее технологическое отверстие продукт периодически самотеком выводится на центрифугу для полного разделения осадка и продукта. После центрифугирования продукт фасуется в полиэтиленовую тару, получает тарную этикету и направляется на склад готовой продукции. Твердый остаток выводится из установки для вторичных процессов его переработки.

Готовой продукцией является 1% (масс.) водно-аммиачный раствор гумата аммония, получаемый в установке окислительного аммонолиза торфа, очищенный в узле сепарации и используемый в качестве товарной продукции – жидкого гуминового удобрения «Гумовит».

Химический состав готовой продукции, наряду с действующим веществом – гуматом аммония, включает в себя растворенные углеводы – пентозаны и гексозаны.

Основными количественными показателями, характеризующими массовую долю действующего вещества в продукции, является плотность продукта и массовая доля гуминовых кислот. Основными качественными показателями являются: показатель преломления, массовые доли аммонийного и общего азота, фосфора, калия, характеризующие биологическую активность продукции.

Особенностью описанного технологического процесса является полное (безотходное) использование торфяного сырья для получения раствора гумата. К числу других преимуществ описанной технологической схемы можно отнести ее энергоэффективность и универсальность. Под универсальностью понимается применимость фактически всех видов торфа в качестве сырья для производства гуматов [13]. Под большей энергоэффективностью понимается снижение суммарных энергетических затрат вследствие существенного сокращения продолжительности процесса, его температуры и давления [11].

Преимущества описанного технологического решения позволяют существенно улучшить экономические показатели производства гуматов: чистая текущая стоимость проекта *(NPV)* – 8,7 млн руб.; индекс рентабельности *(PI)* – 4,7; внутренняя норма доходности *(IRR)* – 33%; период окупаемости – 6 лет; ставка дисконтирования – 15%.

Таким образом, описываемое технологическое решение производства раствора гуматов является экономически обоснованным. Комплексные агрохимические исследования эффективности применения жидкого гуминового препарата «Гумовит», произведенного на описанной установке, на широком перечне овощных [5], зер-

новых [6–9] и плодово-ягодных культурах подтвердили его высокую биологическую активность. Полученный агрохимикат не уступает по качественным показателям аналогам, имеющимся на рынке, и может быть рекомендован к широкому внедрению в производство.

Список литературы

1. Солодов Г.А., Мандров Г.А., Папин А.В., Малышева В.Ю., Сивакова Л.Г. Технология приготовления водоугольных суспензий из шламов углеобогатительных фабрик // Экологичность ресурсо- и энергосберегающих производств на предприятиях народного хозяйства: сборник материалов Всеросс. науч.-практ. конф. Пенза, 2002. С. 35–36.
2. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал. 1997. №2. С. 56–63.
3. Дудкин Д.В. Оценка пригодности синтетических гуминовых кислот в производстве ячеистых бетонов // Вестник Югорского государственного университета. 2016. №2 (41). С. 34–38.
4. Жилякова Т.П. Повышение резистентности организма животных путем применения препарата гумитон : дис. … канд. биол. наук. Томск, 2006. 134 с.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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 // Аграрная наука – сельскому хозяйству: сборник статей: в 3 книгах. Барнаул, 2011. С. 151–154.
9. Литвинцев П.А., Дудкин Д.В., Змановская А.С., Евстратова Д.А., Фахретдинова Г.Ф., Кузикеева А.П. Биологическая активность синтетических гуминовых препаратов // Физикохимия растительных полимеров: материалы IV Междунар. конф. Архангельск, 2011. С. 172–173.
10. Наумова Г.В. Торф в биотехнологии. Минск, 1987. 148 с.
11. Тюремнов С.Н. Торфяные месторождения. М., 1976. 488 с.
12. Патент 2429214 (РФ). Способ получения гуминовых кислот и гуматов из торфа / Д.В. Дудкин, А.С. Толстяк, Г.Ф. Фахретдинова. 2011.
13. 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.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТОРФА

В.В. Коньшин[1], М.В. Ефанов[2], А.Н. Афаньков[3]

[1]Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул, 656038, e-mail: vadandral@mail.ru

[2]ООО «МИП «Югра-Биотехнологии», ул. Студенческая, 27, Ханты-Мансийск, 628011 (Россия), e-mail: v-konshin@mail.ru

В настоящее время в качестве связующих веществ при производстве древесных композиционных тепло- и звукоизоляционных материалов используют токсичные и дорогостоящие смолы, представляющие опасность для здоровья человека. Одним из способов решения данной проблемы может служить технология изготовления композиционных материалов, исключающая использование токсичных смол. В качестве примера такой технологии может быть использован взрывной автогидролиз (ВАГ). Сущность метода ВАГ заключается в обработке материалов растительного происхождения нагретым водяным паром с последующим резким сбросом давления (декомпрессия) [1].

По экономическим оценкам взрывной автогидролиз является одним из наиболее дешевых и эффективных методов переработки растительного сырья. Экологическая чистота и принципиальная простота этого метода свидетельствуют о том, что применение ВАГа позволит в значительной мере решить проблему использования отходов растительного происхождения [2].

Цель данного исследования – установление принципиальной возможности получения композиционных тепло- и звукоизоляционных плит из торфа с использованием метода ВАГ.

В качестве исходного объекта использован торф верховой (месторождение Одинцовское, Бийск). Для изготовления плитных материалов использовали методы ВАГ и горячего прессования. Для исследования химических превращений использовали гравиметрический и титриметрический методы анализа, а также метод

ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии. Верховой торф подвергался обработке по методу взрывного автогидролиза (давление водяного пара 1,42–2,03 МПа), время выдержки в реакторе составляло 10 мин (табл. 1).

Волокнистую массу после взрывного автогидролиза высушивали до влажности не более 5% и подвергали горячему прессованию. Время выдерживания при заданных температуре и давлении при прессовании устанавливалось из расчета 1 мин на 1 мм толщины плиты. При прессовании не применялось каких-либо дополнительных связующих веществ, кроме образующихся в торфе при баротермической обработке. После прессования при заданных условиях осуществлялось охлаждение пресс-формы до комнатной температуры с постепенным снятием давления до нуля.

При прессовании использованы следующие параметры: давление – 40 МПа (400 кгс/см^2), продолжительность – 5 мин, температура – 120 °С. В полученных плитных материалах определяли плотность, предел прочности на изгиб, водопоглощение и разбухание по ГОСТам 10634-88 и 10635-88. Полученные результаты представлены в таблице 2.

В работе исследовалось влияние условий парового взрыва (давление, время выдержки) на выход гуминовых кислот (ГК) в полученных продуктах. Полученные данные показаны на рисунке. Характер кривой зависимости выхода ГК от времени выдержки в реакторе свидетельствует о том, что с увеличением продолжительности обработки торфа в аппарате взрывного автогидролиза содержание гуминовых кислот уменьшается, данное обстоятельство, по-видимому, связано с частичным гидролизом кислот и переходом углеводно-пептидной периферии в раствор.

Полученные гуминовые кислоты были исследованы методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах обнаружены интенсивные полосы в области 3500–3200 см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям NH_2- и ОН-групп в карбоксильных группах; полосы в области 2950–2800 см$^{-1}$, соответствуют валентным колебаниям СН связей в ароматических системах и алкильных радикалах, группы полос в области 1600–1450 см$^{-1}$ соответствуют колебаниям ароматических колец; полосы в области 1720–1700 см$^{-1}$ характерны для валентных колебаний связи –С=О в карбоксильных группах. Таким образом, в процессе ВАГ происходят химические изменения в структуре ГК.

Таблица 1. Изменение состава торфа в зависимости от условий обработки

Условия обработки, МПа	Состав торфа после обработки методом ВАГ			
	Влажность, %	Лигнин, %	Целлюлоза, %	ЛГП, %
Исходный торф	20,9	23,6	13,1	20,2
1,42	11,8	41,2	28,6	13,5
1,62	3,9	47,3	25,9	8,9
1,82	4,8	51,0	24,0	4,8
2,03	12,9	59,8	19,6	2,7

Таблица 2. Условия обработки торфа и свойства полученных плитных материалов

Условия обработки, МПа	Свойства полученных плитных материалов			
	Плотность, кг/м^3	Водопоглощение, %	Разбухание по толщине, %	Прочность на изгиб, МПа
Исходный торф	1090±20	не выдержали испытаний	не выдержали испытаний	6,3
1,42	1210±20	20,1±0,2	32,4±0,2	9,4
1,62	1250±20	15,6±0,2	27,2±0,2	10,00
1,82	1250±20	14,0±0,2	22,1±0,2	9,5
2,03	1300±20	11,7±0,3	15,6±0,3	8,6
1,42*	1150±20	не выдержали испытаний	не выдержали испытаний	11,2
1,62*	1150±20	не выдержали испытаний	не выдержали испытаний	14,7

*смесь 50% торфа и 50% древесины сосны.

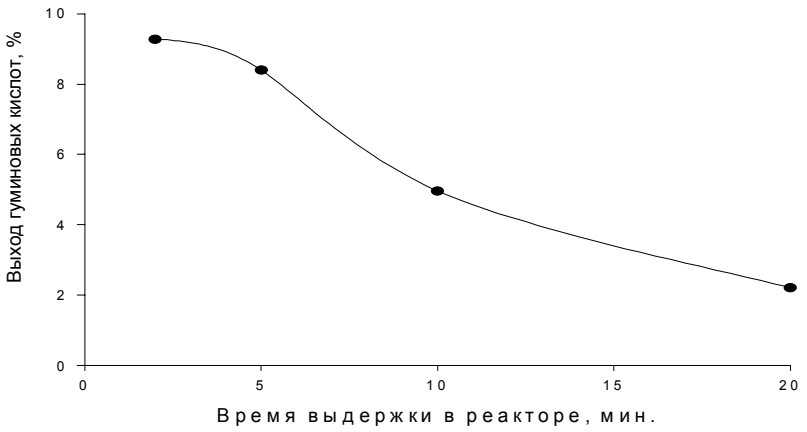


Рис. 1. Влияние времени выдержки торфа в реакторе на выход гуминовых кислот

Обработанный по методу ВАГ верховой торф способен при горячем прессовании образовывать плитные материалы удовлетворительного качества. Основные характеристики плитных материалов на основе модифицированного верхового торфа в сравнении с композиционными материалами, изготовленными в соответствии с ГОСТ, представлены в таблице 3.

Как следует из представленных данных, полученные по методу ВАГ и горячего прессования композиционные материалы не уступают по прочностным характеристикам традиционным тепло- и звукоизоляционным материалам. Наиболее прочные (предел прочности более 14,68 МПа) плитные материалы на основе торфа получаются в условиях, обеспечивающих полное взаимодействие редуцирующих веществ (РВ). РВ образуются в результате процессов гидролитической деструкции легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП), протекающих при обработке торфа перегретым водяным паром. Как следует из таблицы 1, количество ЛГП уменьшается в обработанном материале. При этом РВ растворяются и переходят в водный раствор. Анализ водных экстрактов обработанной массы методом ЯМР ^{13}С-спектроскопии, а также данные химического анализа подтверждают данный факт. Образовавшиеся РВ реагируют с основными компонентами растительной массы (прежде всего с лигнином) с образованием веществ типа фенолформальдегидных смол. Таким образом, клеящие вещества получаются непосредственно в процессе изготовления плитных материалов.

Таким образом, полученные нами композиционные материалы по прочностным характеристикам не уступают традиционным тепло- и звукоизоляционным материалам и могут быть использованы при наружной и внутренней отделке жилых помещений.

Таблица 3. Эксплуатационные показатели стандартных и полученных на основе торфа плитных материалов

Показатель	Норма для плит по ГОСТам	Полученные образцы
Плотность, кг/м^3	500–600	1060–1300
Предел прочности при изгибе, МПа	1,5–2,5	до 14,7

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Фонда содействия инновациям по программе «Старт» (договор №951ГС1/17743).

Список литературы

1. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы // Химия древесины. 1987. №5. С. 3–21.
2. Ефремов А.А., Кротова И.В. Комплексная переработка древесных отходов с использованием метода взрывного автогидролиза // Химия растительного сырья. 1999. №2. С. 19–39.

ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ ПЛАСТИКОВ БЕЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ БИОАКТИВИРОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО ПРЕСС-СЫРЬЯ

В.Г. Бурындин[1], А.В. Артёмов[1], А.В. Савиновских[1], П.С. Кривоногов[2]

[1]Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия), e-mail: vgb@usfeu.ru

[2]Уральский государственный аграрный университет, ул. Карла Либкнехта, 42, Екатеринбург, 620075 (Россия)

В целлюлозно-бумажном комплексе образуется большое количество древесных отходов, которые не находят полного и рационального использования. Одним из способов утилизации таких отходов является производство древесного пластика без добавления связующего (ДП-БС) [1, 2]. Изделия из данного пластика часто не уступают по физико-механическим свойствам изделиям, изготовленным на основе синтетических связующих. В свою очередь, использование синтетических связующих повышает стоимость изделий и ухудшает санитарно-гигиенические показатели готовой продукции, кроме того, производство древесных пластиков с добавлением связующих является экологически небезопасным.

Кроме того, федеральным законодательством регламентируются как один из принципов государственной политики в области охраны окружающей среды использование вторичных ресурсов и комплексная переработка материально-сырьевых ресурсов в целях уменьшения количества отходов [3].

Один из недостатков ДП-БС – это низкие показатели пластично-вязкостных свойств древесного пресс-сырья. Этот вопрос решается путем добавления в пресс-материал химических модифицирующих добавок. Тем не менее использование традиционных химических модификаторов приводит к удорожанию изделий из ДП-БС.

Проблема устранения низких показателей пластично-вязкостных свойств пресс-композиции ДП-БС без использования химических реагентов может быть решена с помощью предварительной биологической трансформации и частичной деструкции измельченной древесины – ее биоактивации. Из литературных источников установлена возможность биоактивации пресс-сырья – это использование различных микроорганизмов, таких как грибы-ксилотрофы, процессов гниения для биологической деструкции древесины [4, 5], а также использование процесса кавитации исходного пресс-сырья [6].

Однако использование традиционных методов биоактивации требует подготовки ферментативных жидкостей или времени для процессов гниения пресс-сырья.

В качестве решения данной проблемы в виде биоактивного модификатора предлагается использовать активный ил в виде иловой смеси, который является дешевым и доступным сырьем, одновременно разрешая сразу несколько экологических вопросов:

1) утилизация отходов производства (избыточный активный ил, древесные отходы);

2) удешевление получения изделий из ДП-БС с приемлемыми технологическими свойствами.

Биоактивированная обработка древесных отходов различными видами лигноразрушающими грибами, бактериями, в нашем случае активным илом, является перспективным для изготовления пресс-сырья для ДП-БС(Аи).

Первоначально были изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в закрытых тиглях закономерности процесса получения ДП-БС(Аи) на основе древесных отходов с использованием активного ила (рис. 1) с различным сроком биоактивации.

Эндотермический минимум отвечает процессу гидролизу лигнин-углеводного комплекса и легкогидрализуемой части целлюлозы (полисахаридов).

Экзотермический максимум соответствует процессам поликонденсации, которые и обусловливают процесс образования ДП-БС. Так как процесс катализируется кислотами, которые образуются при пиролизе древесины, а также за счет наличия смоляных кислот, содержащихся в составе экстрактивных веществ – это реакция n-го порядка с автокатализом.

При исследовании влияния технологических факторов биоактивации и изготовления на свойства ДП-БС(Аи) было установлено, что прочность при изгибе заметно увеличивается с увеличением температуры прессования. Увеличение продолжительности активации пресс-сырья активным илом (иловой смесью) увеличивают прочность при изгибе ДП-БС(Аи). Изменение влажности исходной пресс-композиции ДП-БС(Аи) в сторону увеличения незначительно увеличивает прочностные показатели.

С целью прогнозирования возможных сроков эксплуатации изделий на основе ДП-БС, биоактивированного иловой смесью (ДП-БС ил.см.) и модифицированного гидролизным лигнином (ДП-БС ил.см.+ГЛ), а также изучения влияния различной температуры и времени на эксплуатационные свойства данные образцы были подвергнуты тепловой обработке при температуре 50 °С в течение 400 ч.

Наличие гидролизного лигнина приводит к повышению прочности при изгибе образцов ДП-БС(ил.см.+ГЛ) в первые часы термообработки (до 150 ч) с 7,1 до 10,6 МПа (см. рис. 2а) за счет сшивки макромолекул. При выдержке более 150 ч наблюдается снижение данного показателя до 9 МПа, которое обусловлено разрывом связей лигнина. Для образцов ДП-БС (ил.см.+ГЛ) при первых 50 часах термообработки изменение показателя твердости не наблюдалось. При дальнейшей экспозиции происходит снижение твердости с 22,8 до 21,8 МПа. Снижение показателя твердости образцов ДП-БС (ил.см.+ГЛ) объясняется деструкцией фрагментов гидролизного лигнина и возможных других компонентов древесины (в основном легколетучих). Для образцов ДП-БС (ил.см.) показатель твердости за 400 часов термообработки наоборот увеличивается на 7%. Это объясняется тем, что в связи с отсутствием гидролизного лигнина, С-С связи обладают большей прочностью.

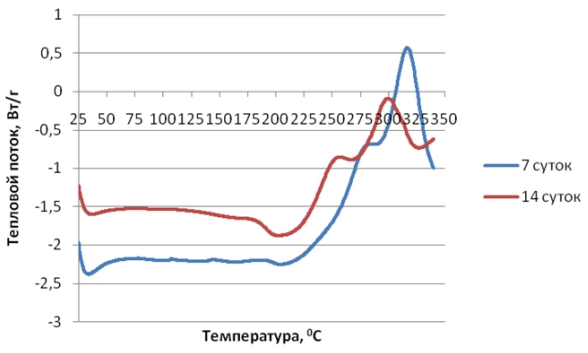
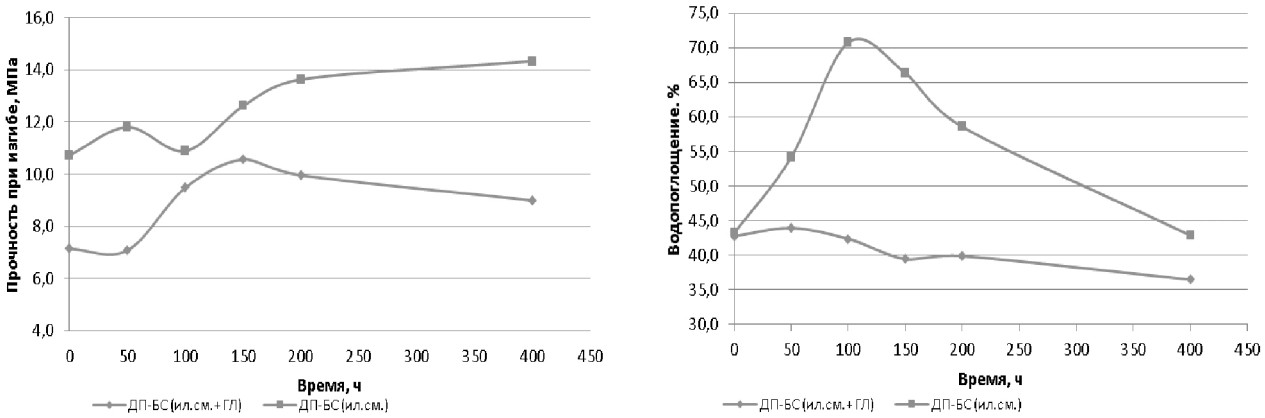


Рис. 1. Зависимость *w=f(T)* для отходов деревообработки (сосна, исходная влажность – 12%, расход активного ила 20%) в закрытых тиглях при скорости нагрева 20 К/мин



а) *б)*

Рис. 2. Изменение физико-механических свойств от времени выдержки при температуре 50 °С: *а*) прочности при изгибе, *б*) водопоглощение за 24 ч

Для образцов ДП-БС (ил.см.) в первые часы экспозиции (до 100 ч) наблюдается резкое увеличение показателя водопоглощения (до 70,8%), которое обусловлено усыханием образцов и как следствие возрастанием водопоглотительной способности материала (рис. 2б). После 100 ч обработки происходит резкое снижение данного показателя до первоначальных значений образцов, которые не прошли термообработку. Это можно объяснить тем, что при выдержке более 150 ч происходят поликонденсационные процессы в структуре пластика. Для образцов ДП-БС (ил.см.+ГЛ) на протяжении всего периода выдержки происходит снижение водопоглощения (с 43,2 до 36,5%). Это обусловливается наличием гидролизного лигнина, который является гидрофобным веществом.

Полученные зависимости прочности при изгибе и продолжительности термовыдержки (рис. 3) были аппроксимированы с помощью логарифмической функции (при построении графических зависимостей были исключены пики в первоначальное время термообработки, которые в первую очередь обусловлены продолжающимися процессами поликонденсации, а не процессами разрушения материала).

На основе экспериментальных данных были построены графические зависимости для каждого вида пластика, с помощью которых определялся порядок реакции, с последующим расчетом энергии активации. По полученным данным, был сделан вывод, что для ДП-БС (ил.см.) преимущественна реакция нулевого порядка, а для ДП-БС (ил.см.+ГЛ) – реакция третьего порядка.

По результатам теплового старения изделий выявлено, что предполагаемый срок эксплуатации изделий из ДП-БС (ил.см.) составляет 7,5 лет.

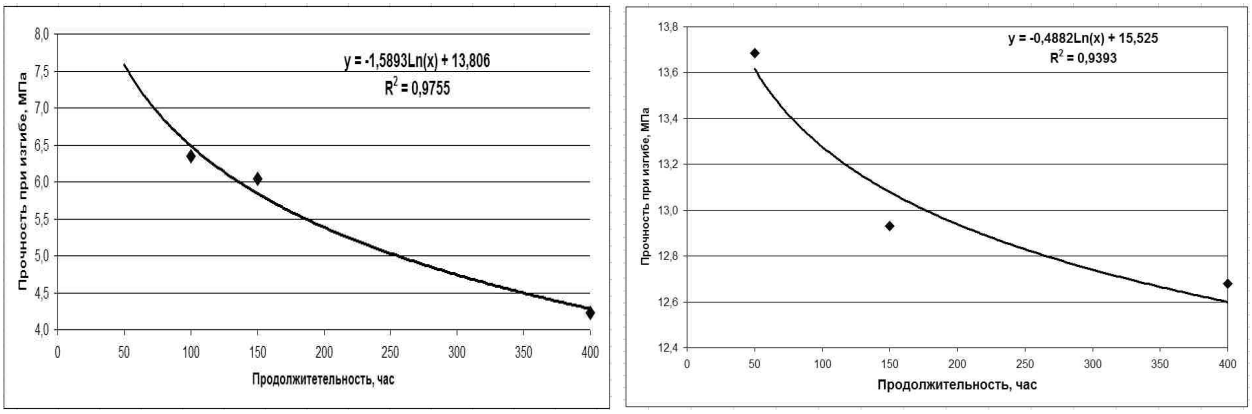


Рис. 3. Влияние температуры на прочность дисков при изгибе

Список литературы

1. Минин А.Н. Технология пьезотермопластиков. М., 1965.
2. Петри В.Н. и др. Плитные материалы и изделия из древесины и других одресневевших остатков без добавления связующих. М., 1976. 360 с.
3. Об отходах производства и потребления. Федеральный закон № 89-ФЗ от 24.06.1998.

4. Болобова А.В. Новая технология получения экологически чистых строительных материалов на основе ферментативной биодеструкции древесных отходов // Прикладная биохимия и микробиология. 1999. Т. 35, №5. С. 590–595.
5. Тютиков С.С., Петри В.Н. Лигноуглеводные древесные пластики из гниющих сосновых древесных частиц // Труды уральского лесотехнического института: сб. работ факультета механической технологии древесины и химико-технологического факультета. Свердловск. 1969. №20. С. 79–83.
6. Катраков И.Б., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Получение пресс-масс и плитных материалов на основе кавитированного растительного сырья // Известия Алтайского государственного университета. 2014. №3-1. С. 204–208.

ПЛИТНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ КОРЫ БЕРЕЗЫ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА

Ю.Г. Скурыдин[1], Е.М. Скурыдина[1], В.В. Коньшин[2], Юку Ногба Жан[2]

[1]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: skur@rambler.ru

[2]Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул, 656038, e-mail: vadandral@mail.ru

Накопление отходов растительного происхождения активизирует поиск эффективных и безопасных средств воздействия на материалы такого типа с целью их глубокой структурной трансформации. Конечной целью является не только уменьшение общего количества отходов, но и получение на их основе новых материалов с заданными свойствами, обеспечивающими применение в разных сферах деятельности человека. Рассматривая растительные отходы не только и даже не столько как проблему, но и как источник ценного сырья, возможна разработка технологий получения на их основе новых материалов, в том числе используемых в строительстве. Применение же для их обработки высокоэффективных методов воздействия позволяет получать вещества и материалы с уникальным комплексом характеристик – труднодостижимых либо вовсе недостижимых при использовании прочих методов.

В работе исследовались плитные композиционные материалы, полученные из коры березы после ее предобработки (активации) методом взрывного автогидролиза [1]. При получении материалов не использовались какие-либо связующие вещества помимо тех, которые образуются в составе коры при ее баротермической обработке. Традиционно гидролитическая предобработка древесной коры осуществляется с целью получения экстрактивных веществ. Соотношение компонентов, образующих материал коры березы, существенно отличается от соотношения компонентов древесины. Например, содержание целлюлозы в коре существенно ниже, чем в древесине, а лигнина – больше. Кроме того, кора содержит гораздо более значительные количества трудногидролизуемого лигнина, чем древесина. Однако несмотря на существенные различия, кора березы, подобно древесине, может быть подвергнута процессу активации гидролизом с образованием из имеющейся в ее составе гемицеллюлозной части структур с достаточно высокой реакционной способностью. Это и дает возможность использовать гидролизованную кору как основной компонент композитных материалов без добавления связующих веществ. Применение коры в качестве основного компонента композиционных материалов без предварительной активации не является практичным, так как подобные материалы характеризуются крайне низкими прочностными и гидрофобными свойствами и не могут использоваться в качестве конструкционных.

Цель работы – оценка прочностных свойств плитного композиционного материала, полученного из гидролизованной коры березы. Варьирование условиями баротермической обработки (температура, продолжительность) и прессования (температура, давление) позволяет получать композитный материал с весьма широким диапазоном физико-механических характеристик.

Определяющим условием получения волокнистой древесной массы при баротермической обработке является воздействие на материал температурно-временного фактора. Для оценки жесткости условий гидролитической обработки в работе использована предложенная Overend и Chornet зависимость, определяющая способ оценки интегрального коэффициента жесткости взрывного автогидролиза R_0 [2]:

$$R_O = \tau \exp\left(\frac{T-100}{14{,}75}\right).$$

Сводная информация о плотности и прочности композитного материала в зависимости от условий баротермической обработки и температуры прессования представлена в таблице.

Из таблицы следует, что исходный композитный материал, полученный из негидролизованной коры, имеет крайне низкие прочностные характеристики, обусловленные лишь механическим сцеплением компонентов без образования химических связей при прессовании. С увеличением температуры баротермической обработки наблюдается увеличение предела прочности, сопровождаемое умеренным увеличением плотности композита. Баротермическая обработка сопряжена с протеканием гидролитических процессов в структуре вещества, в результате которых из гемицеллюлозной части образуются компоненты, способные вступать в реакцию поликонденсации с образованием прочных полимерных связей при горячем прессовании [3, 4]. При этом прослеживается закономерность увеличения прочностного показателя с увеличением температуры и, соответственно, фактора жесткости гидролиза.

На увеличение прочностных характеристик влияет также увеличение температуры прессования гидролизованной коры. Следует предполагать, что увеличение температуры прессования сопровождается пропорциональным вовлечением в процесс поликонденсации большего числа реакционноспособных групп, вследствие чего увеличивается количество связей, прочность материала возрастает. В целом прослеживается корреляция между прочностью и плотностью материала – увеличение плотности пропорционально увеличению прочностных характеристик. Имеющиеся незначительные отклонения, возможно, обусловлены процессами высвобождения свободной воды в процессе прессования.

Зависимость характеристик композитного материала от условий баротермической обработки и температуры прессования

Условия баротермической обработки			Температура прессования (Т), °С	Характеристики композиционного материала	
				Предел прочности при статическом изгибе σ, МПа	Плотность ρ, кг/м^3
Температура (Т), °С	Продолжительность (τ), с	Фактор жесткости (R_0), мин			
0	0	0	140	1,6	841
170	600	1151	150	5,6/6,3	947/965
			160	7,9/9,4	968/985
180	600	2267	140	11,3/11,7	937/1013
			150	11,5/22,4	970/1040
			160	12,8/20,5	988/1066
190	600	4466	140	21,0/34,5	1107/1111
			150	21,9/40,8	1028/1148
			160	22,8/40,7	1057/1187

Примечание. Давление прессования во всех случаях составляло 53 кг/см^2; в числителе приведены данные для коры, в знаменателе – для щепы.

Для сравнения в таблице приведены данные по плитным материалам, полученным из щепы березы. Из представленных данных следует, что прочностные характеристики и плотность материалов, полученных из коры березы, уступает материалам, полученным из березовой щепы. В данном случае это обусловлено более низким содержанием углеводной части в коре, по сравнению с древесиной, что приводит к образованию меньшего количества легкогидролизуемых полисахаридов и редуцирующих веществ, участвующих в химических реакциях поликонденсации с ароматической частью древесного комплекса. Несмотря на это, из коры березы удается получать композиционные материалы строительного назначения, не уступающие по прочностным характеристикам стандартным плитным материалам типа ДВП и ДСП.

Проведенный эксперимент показал принципиальную возможность получения плитных композитных материалов из гидролизованной коры березы без использования связующих веществ. При получении композитных материалов могут быть использованы варианты оптимизации технологических режимов баротермической обработки и горячего прессования с целью получения материалов с заданными характеристиками.

Список литературы

1. Скурыдин Ю.Г. Строение и свойства композиционных материалов, полученных из отходов древесины после взрывного гидролиза : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Барнаул, 2000.
2. Overend R.P., Chornet E. Fractionation of lignocellulo-sies by steam aqueous pretreatments // Philos. Trans. Roy. Soc. London. 1987. Vol. A 321, N1561. Pp. 523–536.
3. Li J., Henriksson G., Gellerstedt G. Carbohydrate reactions during high-temperature steam treatment of aspen wood // Applied Biochemi-stry and Biotechnology. 2005. Vol. 125, N3. Pp. 175–188.
4. Ширяев Д.В., Гурова В.С., Мусько Н.П. Изучение процесса изготовления пористых плитных материалов из соломы пшеницы // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, вып. 1. С. 134–137.

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ – АЛЬТЕРНАТИВА БЕСФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.Б. Катраков, В.И. Маркин, Д.О. Поляков

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: kib-22@yandex.ru

Плитные материалы типа MDF (ДВП-ВП) из растительного сырья традиционно изготавливают с использованием синтетических термореактивных смол – феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидных и др., имеющих ряд существенных недостатков. Процесс их изготовления и эксплуатации является токсичным, а также ограничен сроком применения. При эмиссии формальдегид оказывает раздражающее действие на кожу и нервную систему человека.

Для снижения эмиссии формальдегида на сегодняшний день применяют новые рецептуры смол – двухкомпонентные (для разных слоев древесного ковра), замена формальдегида на глиоксаль, замена фенола на карданол (фенольный продукт растительного происхождения), модификация феноло-формальдегидных смол лигнинами, модификация отвердителя и его замена [1–3]. Каждый из разработанных способов имеет свои достоинства и недостатки.

С 2018 г. в России вводится стандарт по эмиссии формальдегида Е0. Поэтому все технологии направлены на исключение его из связующих для плитных материалов. Для замены линейки таких связующих необходимо использовать соединения, способные образовывать трехмерную сетчатую структуру с основными компонентами растительного сырья – целлюлозой, лигнином и гемицеллюлозами, с образованием изделия с высокими эксплуатационными характеристиками. Для этой цели можно использовать различные нелетучие соединения, содержащие не менее двух функциональных групп или их комбинации. В качестве таких связующих можно использовать дикарбоновые кислоты, ангидриды дикарбоновых кислот, гликоли и комбинации гликолей с дикарбоновыми кислотами или их ангидридами.

На древесную массу наносят 5–10% ацетоновый раствор бифункционального связующего: малеиновая кислота, фталевый ангидрид, малеиновый ангидрид, этилегликоль, бутандиол-1,4, а также их комбинации (в эквимолярном соотношении) – фталевая кислота и этилегликоль, фталевая кислота и бутандиол-1,4, фталевый ангидрид и этилегликоль, фталевый ангидрид и бутандиол-1,4, малеиновая кислота и этилегликоль, малеиновая кислота и бутандиол-1,4, малеиновый ангидрид и этилегликоль, малеиновый ангидрид и бутандиол-1,4 [4]. Полученную пресс-массу высушивают и загружают в пресс-форму для горячего формования под давлением. После формования ковра проводилась теплая подпрессовка при 1 МПа, а затем осуществлялось горячее прессование при температуре 140–145 °С и удельном давлении 5 МПа в течение 1 мин/мм готовой плиты. После этого полученное изделие охлаждали до 50–60 °С без снятия давления. Общая продолжительность прессования составляет 40–50 мин. В результате получаются плитные материалы с прочностью на изгиб 11,0–30,1 МПа, водопоглащением за 24 ч – 13–115% и водоразбухание за 24 ч – 8–100% (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Физико-механические характеристики плитных материалов на основе древесины сосны с использованием различных связующих

Связующее	Концентрация связующего, %	Плотность, кг/м^3	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %	Водоразбухание по толщине за 24 ч, %
Фталевый ангидрид	5	980	11,0	115	100
	10	1190	25,1	75	50
Фталевая кислота	5	1140	13,2	52	38
	10	1230	23,0	10	8
Малеиновый ангидрид	5	1030	12,5	78	62
	10	1270	17,8	21	18
Малеиновая кислота	5	1225	12,4	23	18
	10	1240	13,5	13	16
Этиленгликоль	5	990	12,4	96	63
	10	1200	25,1	42	61
Бутандиол-1,4	5	1190	15,2	87	74
	10	1210	23,2	54	59

Таблица 2. Физико-механические характеристики плитных материалов на основе древесины сосны с использованием комбинаций различных связующих

Состав связующего	Концентрация связующего, %	Плотность, кг/м^3	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %	Водоразбухание по толщине за 24 ч, %
Фталевый ангидрид + этиленгликоль	5	1110	21,6	69	91
	10	1210	28,4	15	13
Фталевая кислота + этиленгликоль	5	1220	28,9	42	37
	10	1200	29,4	85	72
Фталевый ангидрид + бутандиол-1,4	5	1180	14,2	22	15
	10	1190	12,9	50	49
Фталевая кислота + бутандиол-1,4	5	1105	13,8	42	43
	10	1120	14,0	47	36
Малеиновый ангидрид + этиленгликоль	5	1205	27,6	15	14
	10	1210	30,1	13	17

Таким образом, при определенных условиях формования в точках контакта древесных пресс-масс с бифункциональными синтетическими связующими кроме воссоздающихся лигноуглеводных связей, аналогичных по типу и свойствам природным связям в исходной древесине, появляются новые углерод-углеродные и кислород-углеродные связи, вследствие этого могут быть получены полимерные вещества с высокими физико-механическими характеристиками (в таблицах 1 и 2 выделены серым цветом).

Список литературы

1. Леонович А.А. Физико-химические основы образования древесных плит. СПб., 2003. 192 с.
2. Катраков И.Б. Древесные композиционные материалы без синтетических связующих: монография. Барнаул, 2012. 164 с.
3. Варфоломеев А.А., Синегибская А.Д., Гоготов А.Ф., Гизетдинова Н.А. Фенолоформальдегидные смолы, модифицированные лигнинами. Братск, 2012. 272 с.
4. Заявка на патент 2016150203 (РФ). Способ получения плитных материалов на основе растительного сырья и бифункциональных синтетических связующих / И.Б. Катраков, В.И. Маркин. 19.12.2016.

КАВИТИРОВАННАЯ ДРЕВЕСИНА С СИНТЕТИЧЕСКИМИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ – НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗЭМИССИОННЫХ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.Б. Катраков, В.И. Маркин, К.С. Проскурин

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: kib-22@yandex.ru

В 2018 г. российские производители плитных материалов (ДВП, ДСтП, МДФ, ОСП и др.) должны перейти на новый стандарт по эмиссии формальдегида Е0 – бесформальдегидное производство. Для замены линейки формальдегидосодержащих связующих необходимо либо полностью избавиться от них, используя в качестве связующего диизоцианаты (по одно- и двухстадийному способу), термопластичные производные растительного сырья (бензилированные и ацилированные) или синтетические полимеры (ПЭ-, ПП-, ПВХ-древесно-полимерные композиции), либо применять безсвязующие технологии, активируя любым способом лигноуглеводные материалы с последующим горячим формованием [1].

Известны различные способы получения плитных материалов из измельченной древесины без применения связующих веществ и они подробно описаны в монографиях и обзорах: одностадийный способ получения пьезотермопластиков; двухстадийный способ получения пластиков из гидролизованных опилок; технология получения лигноуглеводных древесных пластиков [2]; технология парового взрыва [3], биопластиков [4, 5], получение пресс-масс из кавитированного растительного сырья [1]. Основными недостатками этих способов является использование высоких давлений (до 20–30 МПа) и температуры (170–225 °С), т.е. высокая материало- и энергоемкость, а в некоторых случаях – и необходимость нейтрализации и регенерации продукта, что ухудшает экологическую ситуацию.

В последние 15 лет имеется интерес к такому способу активации растительного сырья, как кавитация. Недостатком описанного способа является то, что свойства изделий, получаемых данным способом, сильно зависят от продолжительности кавитационного воздействия на применяемое сырье. В результате получаются плитки с недостаточно высокими физико-механическими показателями по водопоглощению и набуханию по тол-

щине за 24 ч, которые бы удовлетворяли требованиям ГОСТов и евростандартов. Поэтому дальнейшее совершенствование внедрения кавитации навело нас на мысль об использовании бифункциональных синтетических бесформальдегидных производных для получения плитные материлов [6, 7].

Растительное сырье (древесина или солома злаковых) подвергается кавитационному воздействию в течение 30 мин в присутствии гидролизующего агента в количестве 1 мас. ч. на 100 мас. ч. Полученные пресс-массы подсушиваются до влажности 7–9% и с 5–15%-ными добавками – этиленгликолем, бутандиолом-1,4, фталевой и малеиновой кислотой и их ангидридными производными, подвергают горячему формованию при температуре 160–165 °С и давлении 10 МПа в течение 1 мин на 1 мм готового изделия [8].

Химический и функциональный анализ древесной массы, подвергнутой кавитационной обработке [1], свидетельствует о том, что в ней содержится достаточное количество веществ, имеющих высокореакционные функциональные группы, которые способны вступать в реакции поликонденсации с бифункциональными связующими и образовывать прочную трехмерную структуру с высокими прочностными и гидрофобными свойствами.

В таблице 1 и 2 приведены примеры изготовления плитных материалов с использованием связующих и их комбинаций при различной концентрации и их физико-механические показатели.

Таким образом, при выбранных условиях формования из полученной при кавитации пресс-массы получаются безэмиссионные плитные материалы с бифункциональными синтетическими связующими с высокими экологическими и физико-механическими показателями (в таблицах 1 и 2 выделены серым цветом).

Таблица 1. Физико-механических характеристики древесных композиционных материалов на основе кавитированной древесины сосны с использованием различных связующих

Связующее	Концентрация связующего, %	Плотность, кг/м^3	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %	Водоразбухание по толщине за 24 ч, %
Фталевый ангидрид	5	1140	13,0	112	97
	10	1400	35,6	65	34
	15	1300	38,0	65	32
Этиленгликоль	5	1380	19,0	86	53
	10	1290	35,7	37	16
	15	1400	34,0	37	21
Бутандиол-1,4	5	1290	23,9	–	–
	10	1370	26,1	74	75
	15	1200	38,1	50	41
Фталевая кислота	5	1390	13,2	34	22
	10	1460	33,5	19	17
Малеиновый ангидрид	5	1320	14,9	66	58
	10	1320	19,7	11	8
Малеиновая кислота	5	1290	17,2	1	21
	10	1350	24,4	50	36

Таблица 2. Физико-механических характеристики древесных композиционных материалов на основе кавитированной древесины сосны с использованием комбинаций различных связующих

Состав связующего	Концентрация связующего, %	Плотность, кг/м^3	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %	Водоразбухание по толщине за 24 ч, %
Фталевый ангидрид + этиленгликоль	5	1390	38,2	59	81
	10	1430	32,0	18	33
Фталевая кислота + этиленгликоль	5	1370	33,0	58	58
	10	1110	23,9	98	57
Фталевый ангидрид + бутандиол-1,4	5	1420	14,9	28	34
	10	1420	13,1	29	32
Фталевая кислота + бутандиол-1,4	5	1340	21,5	72	64
	10	1270	16,0	–	96
Малеиновый ангидрид + этиленгликоль	5	1350	30,2	10	9
	10	1390	24,5	7	10
Малеиновый ангидрид + бутандиол-1,4	5	1390	32,3	9	8
	10	1400	26,8	10	12
Малеиновая кислота + этиленгликоль	5	1380	31,3	9	9
	10	1390	30,0	10	3
Малеиновая кислота + бутандиол-1,4	5	1390	28,9	12	10
	10	1400	23,6	11	13

Список литературы

1. Катраков И.Б. Древесные композиционные материалы без синтетических связующих: монография. Барнаул, 2012. 164 с.
2. Щербаков А.С., Гамова И.А., Мельникова Л.В. Технология композиционных древесных материалов: учеб. пособие для вузов. М., 1992. 192 с.
3. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы: (Обзор) // Химия древесины. 1987. №5. С. 3–21.
4. Болобова А.В., Аскадский А.А., Кондращенко В.И., Рабинович М.Л. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов: в 2 кн. Кн. II. Ферменты, модели, процессы. М., 2002. 343 с.
5. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов: учеб. пособие. М., 1995. 224 с.
6. Патент 2381244 (РФ). Пресс-масса, способ ее получения и способ получения плитных материалов на ее основе / И.Б. Катраков, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин. 09.01.2008.
7. Катраков И.Б., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Получение пресс-масс и плитных материалов на основе кавитированного растительного сырья // Известия Алтайского государственного университета. 2014. №3-1. С. 204–208.
8. Заявка на патент 2016145029 (РФ). Способ получения плитных материалов на основе кавитированного растительного сырья и синтетических связующих / И.Б. Катраков, В.И. Маркин. 16.11.2016.

ЗНАЧЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ «ВОЛОКНО-ВОДА» ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.Н. Ковернинский, Е.В. Дубовый

НК НПК «Бумага и картон», Москва, 127591 (Россия), e-mail: kovern@list.ru

В технологическом потоке бумажная масса из первичного волокна представляет собой композицию из одного или нескольких видов волокна из имеющегося ассортимента ЦВП, суспендированных в воде [1–3]. Макулатурная масса всегда состоит из нескольких видов целлюлозного волокна.

Фактический состав бумажной массы по агрегатному состоянию соответствует дисперсной гетерогенной системе типа ТВ (твердая фаза)/Ж (жидкая фаза). Характерной особенностью системы является наличие неоднородной по размерам, морфологическому строению и химическому составу гетерогенной дисперсной фазы и гомогенной дисперсионной среды, являющейся водой с молекулярно растворенными в ней природными и синтетическими полимерами, а также мономерами:

а) гетерогенная дисперсная фаза составляет 2,5–3,5% и включает:

– волокна, их фрагменты (95–97%) с размерами по длине 5,0–0,2 мм ($5\cdot10^{-3}$–$2\cdot10^{-4}$ м), по ширине 0,01–0,05 мм ($1\cdot10^{2}$–$5\cdot10^{4}$ нм);

– макрофибриллы, микрофибриллы и фибриллы волокна (1–2%) с размерами в поперечнике, соответственно, 3,5 до 400 нм;

– коллоидные частицы (1–2%) с размерами (10^{2}–10^{4} нм);

б) гомогенная дисперсионная среда составляет 97,5–96,5% и включает:

– воду;

– молекулярно растворенные полимеры, мономеры и иные вещества (2,0–2,5 %) с размерами <100 нм.

Более однородной по свойствам и размерным характеристикам является бумажная масса из минерального, в частности, стеклянного волокна.

Таким образом, бумажная масса отличается неоднородностью дисперсной фазы, а следовательно, сложностью межфазного взаимодействия, протекающего одновременно во всем диапазоне дисперсности – на химическом (молекулярном) уровне, коллоидно-химическом уровне и на уровне волокна. Межфазное взаимодействие определяется многими факторами, но, прежде всего, реакционной активностью межфазных поверхностей. Основной межфазной поверхностью бумажной массы является поверхность волокна, и соответственно, интенсивность и глубина протекающих поверхностных процессов определяется морфологическими особенностями поверхности и ее функциональными группами.

Основными межфазными процессами в бумажной массе являются гидрофильное, гидрофобное и электрохимическое взаимодействие.

Работами Р.Э. Рейзиньша [4] и П.А. Ребиндера с учениками [5–7] обосновано межфазное взаимодействие в тонкой прослойке воды межволоконных контактов коагуляционного типа (гидратные контакты). Электрохимическое взаимодействие изучил и обосновал М.В. Фролов [8–9]. Физическое межфазное взаимодействие проявляется различным по величине эффектом смачивания или несмачивания поверхности. Смачивание – это

взаимодействие между функциональными группами контактирующих жидкой и твердой фазы (адсорбция, хемосорбция, гидратация), а растекание – это увеличение площади контакта между фазами. Увеличение этой площади может обусловливаться как смачиванием, так и охватыванием водой несмачиваемой поверхности (участков). На смачиваемых (гидрофильных) поверхностях протекают процессы гидрофильной гидратации, а на несмачиваемых (гидрофобных) – физико-химические процессы, относящиеся к гидрофобным взаимодействиям воды и поверхности (гидрофобной гидратации). Степень смачивания поверхности определяется гидрофильно-гидрофобным состоянием поверхности (соотношением гидрофильности и гидрофобности) [10–11].

При внесении в воду гидрофобных центров, лишенных свойства образовывать с молекулами воды водородные связи, система водородных связей воды нарушается. Диполи воды «вынуждены» ориентироваться и уплотняться с образованием вокруг них упорядоченной гидратной оболочки (плотность воды достигает 1150 кг/м^3). Взаимное отталкивание гидрофобных центров и молекул воды способствует объединению гидрофобных центров. Гидрофобные центры при их достаточном количестве образуют ассоциаты посредством сил Ван-дер-Ваальса. Движущей силой гидрофобного взаимодействия является энергия гидрофильного межмолекулярного взаимодействия воды, значительно превосходящая энергию взаимодействия гидрофобных центров поверхности с водой [12–13]. Явление «выталкивания» и объединения гидрофобных поверхностей (частиц) с уменьшением свободной поверхности в водных системах известно как коагуляция (слипание твердых частиц), коалесценция (слияние жидких частиц). Энергия гидрофобного взаимодействия (выталкивания) составляет 4–8 кДж/моль [14–15].

Следует учитывать происхождение гидрофобной поверхности. Гидрофобность, как правило, обусловлена для первичного волокна поверхностными неполярными группами, адсорбцией воздуха. Для макулатурного волокна к указанным факторам неизбежно добавляется влияние предыдущей переработки – это конденсированные структуры на поверхности волокна из примененных в технологии химикатов (клея, адгезивов и др.), адсорбированные и осажденные искусственно неомыляемые (липкие) загрязнения, ороговение волокна. Общими приемами повышения прироста межволоконной связи с участием гидрофильных и гидрофобных поверхностей являются: фибриллирующий размол волокна, деаэрация массы, добавление адгезивов (крахмала, полимерных смол), повышение эффективности работы оборудования.

Электрохимическое межфазное взаимодействие волокна и воды приводит к образованию ДЭС с главными, особо подчеркнем, измеряемыми характеристиками – термодинамическим и ζ-потенциалом. Они являются функцией многих факторов, особенно заметному влиянию факторов подвержен ζ-потенциал. Это его свойство позволяет управлять величиной и знаком заряда поверхности волокна и иных частиц бумажной массы, посредством добавок ХВВ.

Величина ζ-потенциала существенно зависит от интенсивности протекания химических и физико-химических процессов на границе раздела фаз. Применение методов активации поверхности, фибриллирование, увеличение доступных действию воды функциональных групп и гидрофилизация должны сместить процесс в сторону увеличения ζ-потенциала в той мере, в которой удастся активировать поверхность доступными средствами.

В целом, рассмотренные межфазные процессы существенны для образования межволоконной связи, а следовательно, важны для управления механической прочностью бумаги как из растительного, так и минерального волокна.

Особенно пристальный научный и практический интерес представляют межфазные процессы в минеральноволокнистых гидросуспензиях для получения их них бумаги по бумагоделательной технологии. Учитывая большую потребность в производстве нового поколения капиллярно-пористого материала – минеральноволокнистой бумаги для элементов воздухоохлаждения в аппаратах косвенно-испарительного охлаждения, это направление интенсивно развивается.

Список литературы

1. Иванов С.Н. Технология бумаги. М., 1970. 696 с.
2. Фляте Д.М. Свойства бумаги. М., 1986. 680 с.
3. Ковернинский И.Н., Комаров В.И., Третьяков С.И., Богданович Н.И., Соколов О.М., Кутакова Н.А., Селянина Л.И., Дьякова Е.В. Комплексная химическая переработка древесины. Архангельск, 2006. 374 с.
4. Рейзиньш Р.Э. Структурообразование в суспензиях целлюлозных волокон. Рига, 1987. 208 с.
5. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М., 1966. 158 с.
6. Михайлов Н.В., Ребиндер П.А. О структурно-механических дисперсных и высокомолекулярных системах // Коллоид. журн. 1955. Т. 17, №2. С. 107–109.
7. Ребиндер П.А. Современные проблемы коллоидной химии // Коллоид. журн. 1958. Т. 20, №5. С. 527–538.
8. Фролов М.В. О природе межволоконных связей в бумаге // Бумажная промышленность. 1980. №3. С. 15–17.
9. Фролов М.В. Роль электростатических сил в механизме прочности бумаги // Бумажная промышленность. 1979. №4. С. 3–6; №5. С. 5–7; №8. С. 17–18.
10. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., 1975. 155 с.
11. Сумм Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976. 232 с.

12. Комаров В.И., Галкина Л.А., Лаптев Л.Н., Савицкий Е.Е., Ковернинский И.Н. и др. Технология целлюлозно-бумажного производства. Т. 2. Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона. СПб., 2012. 420 с.
13. Пчелин В.А. Гидрофобное взаимодействие в дисперсных системах. М., 1976. 64 с.
14. Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия: в 2 т. Т. 1. М., 2007. 479 с.
15. Милиховски М. О механизме взаимодействий в бумагообразующих гидрофильных системах // Химия древесины. 1990. №1. С. 69–77.

О ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СУШКЕ

М.А. Агеев

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия), e-mail: m-ageev@yandex.ru

Известно, что при сушке бумажных материалов (бумаги, картона, литых изделий) возникают усадочные напряжения, величина которых определяет их структуру.

Усадочные напряжения F_σ, возникающие в высыхающих гидрофильных системах, к которым относят бумагу и картон, являются суммарной величиной ряда напряжений, отнесенных к соответствующей площади поперечного сечения абсолютно сухого вещества твердой фазы, образующей структуру [1]

$$F_\sigma = \left(\sigma L + F_{\sigma 0} - F_S + F_k\right)/S_0, \qquad (1)$$

где $\sigma L/S_0$ – сжимающее напряжение, обусловленное только поверхностным натяжением σ жидкости на периметре L поперечного сечения испытуемого образца; $F_{\sigma 0}/S_0$ – напряжение капиллярных сил, действующих в плоскости поперечного сечения на линии пересечения всех встречающихся менисков; F_S/S_0 – напряжение упругого сопротивления структуры; F_k/S_0 – напряжение когезионного и адгезионного взаимодействия в точках вторичных контактов, возникающих при сближении элементов структуры в процессе высыхания.

Процесс сушки картона начинается при его влагосодержании порядка 60–65%. При такой влажности никаких существенных напряжений в структуре картона не возникает, кроме касательных напряжений, вызванных силами трения между волокнами. Это объясняется тем, что при указанной влажности не возникает сил поверхностного натяжения, вызывающих составляющие усадочных напряжений $\sigma L/S_0$ и $F_{\sigma 0}/S_0$ (1), так как в соответствии с расчетами отсутствует трехфазный периметр смачивания ,и даже при сухости 65–70% поры картонного полотна заполнены водой, картонный лист представляет собой двухфазную систему. Силы поверхностного натяжения воды действуют только в поверхностном слое волокон. Макро- и микрофибриллы, выступающие над поверхностью наружных волокон в виде микроскопического ворса, прижимаются к волокнам, уплотняя внешнюю поверхность картона. Такая точка зрения подтверждается работами В. Брехта [2] и нашими экспериментальными исследованиями (рис. 1) сушки бумажной массы из целлюлозных волокон. Отсутствие s-образных переходов на кривых, представленных на рисунках 1 и 2 (исследования В. Брехта), указывает на отсутствие структурных изменений в образце в виде деформаций волокон и возникновение в них усадочных напряжений до сухости 65–70%.

При дальнейшей сушке по мере испарения жидкости из поверхностных слоев полотна в межволоконном пространстве, представляющем собой капиллярно-пористую структуру, начинают проявлять действие силы поверхностного натяжения испаряющейся жидкости, стягивая волокна между собой $\sigma L/S_0$ (1), в результате чего расстояние между волокнами уменьшается, что приводит к уплотнению структуры картона. В соответствии с законом Лапласа, в порах начинает возрастать гидростатическое (капиллярное) давление

$$F_{\sigma 0} = 2\sigma/R, \qquad (2)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости; R – радиус капилляра (поры).

Действие капиллярных сил вызывает перемещение жидкости из внутренних слоев картона к внешним слоям, а также приводит к дальнейшему сжатию (уменьшению радиуса) пор. Уменьшение радиуса пор приводит, в свою очередь, к дальнейшему возрастанию величины составляющей сжимающих напряжений $F_{\sigma 0}/S_0$ (1).

Ранее проведенные нами исследования [3] показали, что средний радиус пор в высушенном образце, изготовленном из сульфатной небеленой целлюлозы, составляет порядка $2{,}44 \cdot 10^{-9}$ м. Таким образом, рассчитанная по уравнению (2) величина усадочных напряжений, вызванных действием капиллярных сил, составляет 54,25 МПа, что приводит к значительной усадке поверхностных слоев картона (рисунок 3, 3Б). Но при этом видно (рис. 3 3А), что внутренние слои остаются рыхлыми.

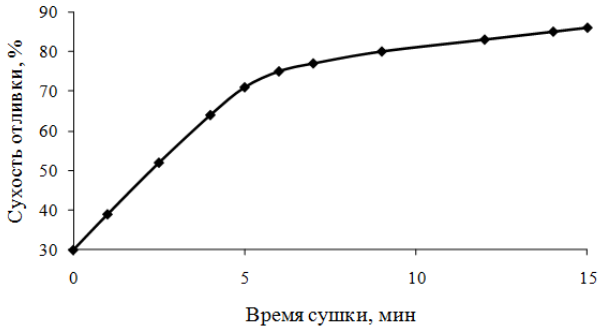


Рис. 1. Кинетика сушки целлюлозного образца



Рис. 2. Усадка волокна при сушке [2]

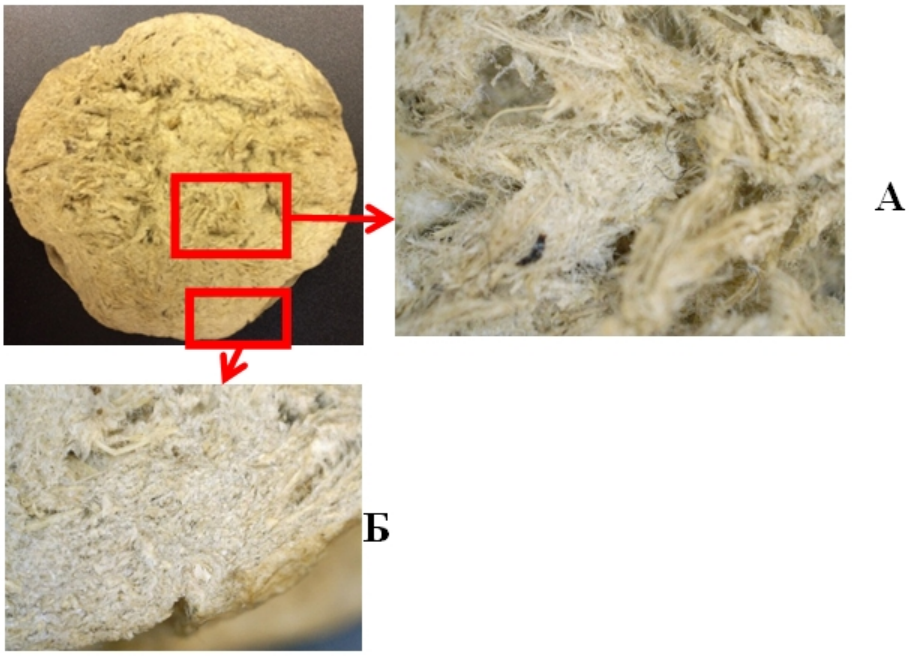


Рис. 3. Структура высушенного образца картона: внутренний слой (А), наружный слой (Б)

Усадка поверхности образца картона приводит к общей усадке, проявляющейся в уменьшении линейных размеров образца картона. За счет поверхностной усадки происходит сближение волокон внутренних слоев. Однако при этом в волокнах, наряду со скольжением друг относительно друга, начинают возникать упругие деформации, препятствующие уплотнению. Что в соответствии с [1] может быть объяснено напряжением упругого сопротивления структуры F_S / S_0 (1). Поэтому к концу сушки (свободная влага полностью удалена), напряжения упругого сопротивления существенно возрастают, и внутренняя структура картона получается рыхлой с большим содержанием пор и низкой прочностью из-за снижения количества контактов между волокнами.

По данным В.И. Комарова, для сульфатной целлюлозы модуль упругости волокон во влажном состоянии равен $E = 5 \cdot 10^3$ МПа. Таким образом, напряжения, препятствующие действию усадочных напряжений, вызванных поверхностным натяжением, составляют: $\sigma = \varepsilon \cdot E = 0{,}03 \times 5 \cdot 10^3 = 150$ МПа, здесь ε – относительная деформация (усадка) картона при сушке (3%).

Расчеты, приведенные выше, показали, что величина напряжений упругого сопротивления структуры (150 МПа) значительно превышает величину усадочных напряжений (54,25 МПа), что и может являться объяснением сохранения рыхлой внутренней структуры сформированного образца картона.

Список литературы

1. Рецкер А.М., Остриков М.С. Влияние помола на развитие сил капиллярной контракции, действующих при формировании структуры бумаги // Проблемы физико-химической механической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига, 1975. С. 257–262.
2. Брехт В. Размол и гигростабильность бумаги // Основные представления о волокнах, применяемых в бумажной промышленности. М., 1962. 236 с.
3. Агеев М.А., Шаклеин А.С., Беляков А.С. Влияние пористой структуры картонно-бумажной упаковки на ее качество // Химия. Технология. Качество. Состояние, проблемы и перспективы развития: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Магнитогорск, 2012. С. 102–107.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БУМАГИ

И.В. Лебедев, Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин, К.А. Романенко

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: mr.ivan.lebedev@mail.ru

Величина удельной поверхности является критерием, применяющимся для количественной характеристики изменения состояния и структуры поверхности целлюлозных волокон. Установлено, что она увеличивается в результате делигнификации и в большей степени при механическом воздействии – размоле. Изменение удельной поверхности волокон оказывает влияние на силы взаимодействия волокон как между собой, так и с другими компонентами технической целлюлозы; на процесс формирования бумажного полотна и различные свойства бумаги, в том числе деформационно-прочностные. Цель данной работы – проанализировать взаимосвязи между деформационным поведением при растяжении лабораторных образцов технической целлюлозы и определяющим критерием, т.е. величиной удельной поверхности.

Для анализа изменения деформационно-прочностных свойств использовались стандартные отливки из небеленой хвойной сульфатной целлюлозы со степенью делигнификации 25,4 и 51,9 ед. Каппа; небеленой лиственной целлюлозы со степенью делигнификации 118 и 14,1 ед. Каппа; беленой технической целлюлозы, размолотых на мельнице Йокро[1] до 16, 20, 30 и 60 °ШР. Для исследования поверхности от отливок во влажном состоянии отрезались пробы, покрытые фильтровальным картоном, замораживались в термосе с жидким азотом и затем высушивались методом лиофильной сушки на установке Labconco (FreeZone 2,5 L) [1, 2].

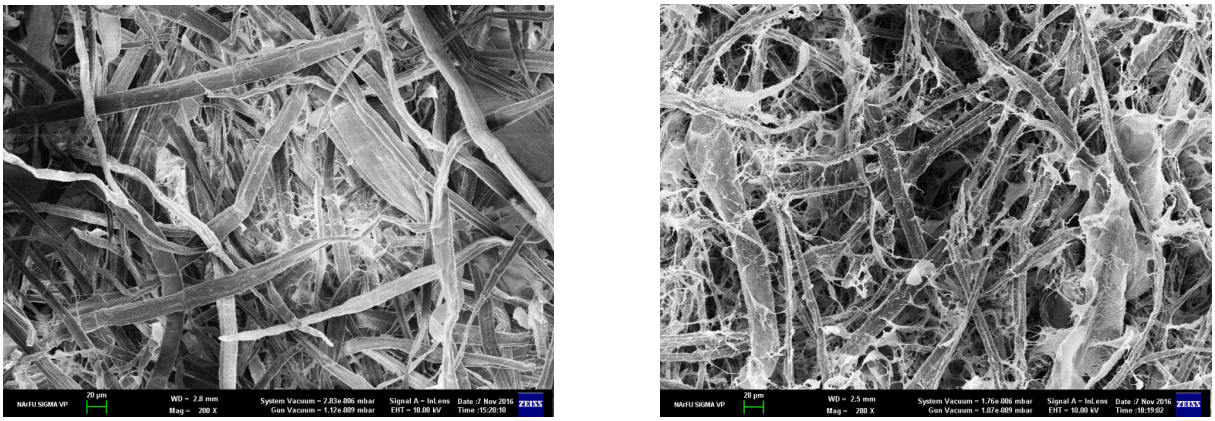
Для оценки изменения поверхности волокон в процессе размола использовался автоматический анализатор величины удельной поверхности и пористости ASAP 2020mp. Расчет величины удельной поверхности был произведен тремя методами: Single point surface area; по уравнению Ленгмюра и по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [3].

Визуальные исследования поверхности образцов проводили с применением сканирующего электронного микроскопа ZEISS «SIGMA VP»[2] (детектор InLens, ускоряющее напряжение 10 кВ). Для улучшения качества снимков образцы покрывали золотопалладиевым слоем толщиной 5 нм с помощью напылительной установки Q150T ES (Quorum)[2].

Полученные микрофотографии (рис. 1) свидетельствуют о том, что при лиофильном высушивании волокна сохраняют свою объемную структуру, что позволяет отчетливо проследить изменение их поверхности в процессе делигнификации и размола.

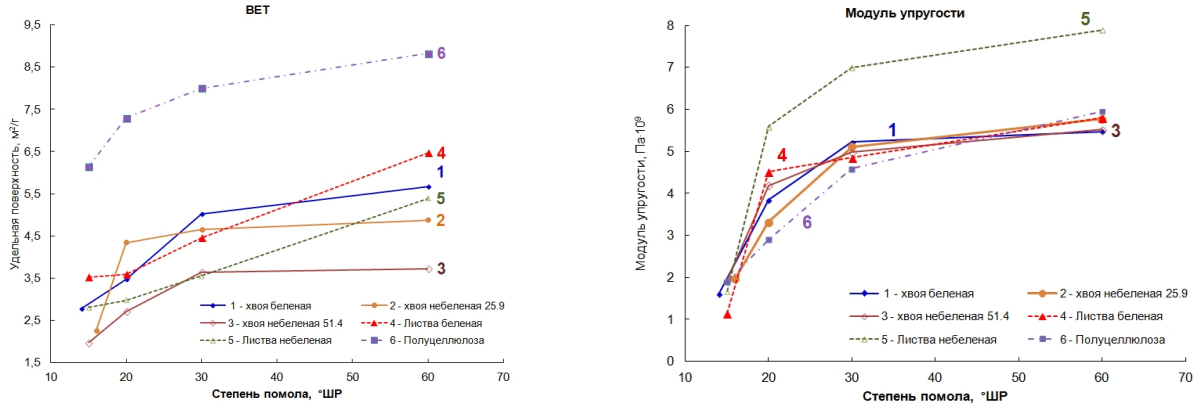
В процессе размола наблюдается закономерный рост величины удельной поверхности (рис. 2а), а проведенные также физико-механические испытания рассматриваемых видов целлюлозы показывают, что зависимости изменения поверхности волокон соответствуют изменению величины межволоконных сил связи (по Иванову) и другим свойствам, которые во многом определяют упругие и деформационные свойства технической целлюлозы и подтверждают существование тесной зависимости между величиной поверхности волокон и упругими свойствами материала (рис. 2б).

Во многих исследованиях для оценки изменения бумагообразующих свойств используется подход, в котором главным индикатором состояния структуры исследуемого материала является кривая зависимости «напряжение-деформация», получаемая при растяжении образца целлюлозы с постоянной скоростью, так как любые изменения структуры приводят к изменению хода кривой и, следовательно, деформационно-прочностных свойств. Математическая обработка этих кривых дает возможность получить целый спектр деформационных и прочностных характеристик материала за одно проведенное испытание на растяжение [4, 5]. Полученные кривые представлены на рисунке 3.



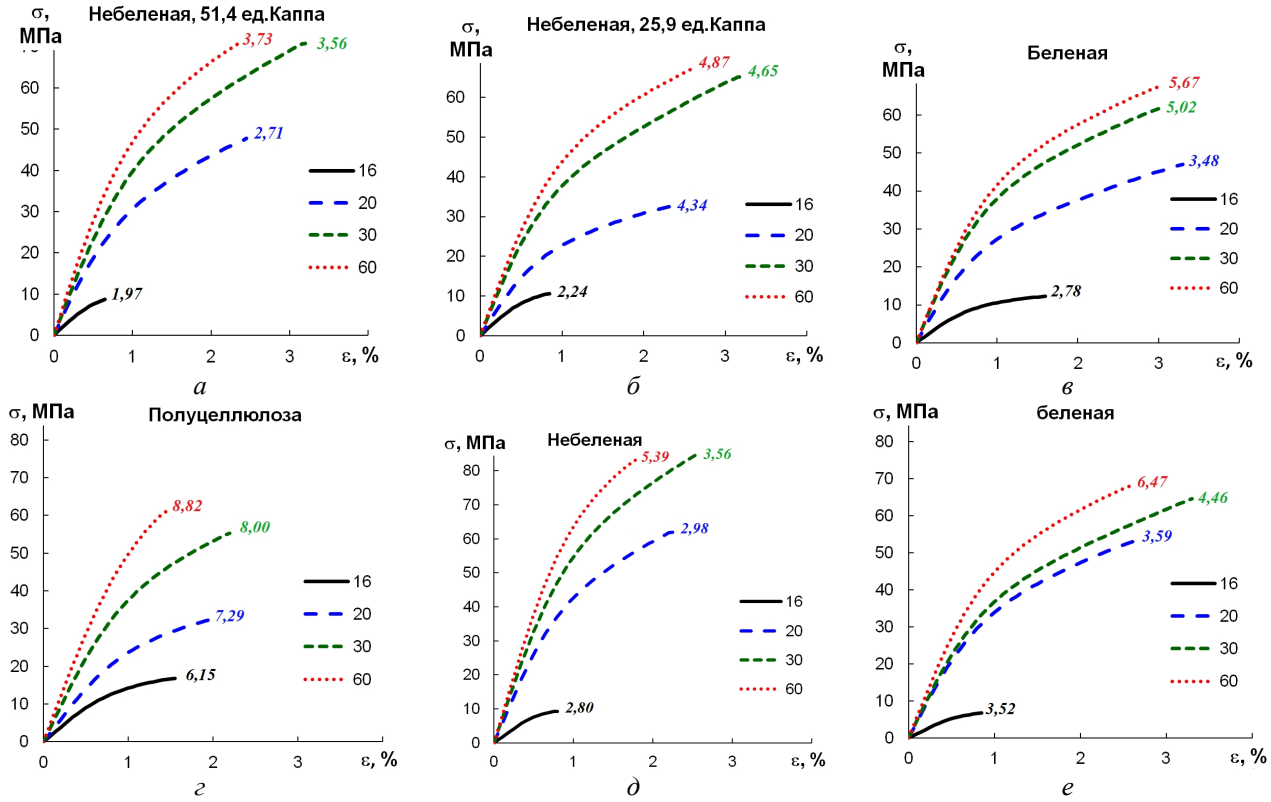
а *б*

Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов (получены на электронном микроскопе Zeiss SIGMA VP2) беленой лиственной целлюлозы: а – 13 °ШР; б – 60 °ШР



а *б*

Рис. 2. Изменение свойств образцов хвойной и лиственной целлюлозы в процессе размола: а – межволоконные силы связи; б – модуль упругости



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. 3. Влияние величины удельной поверхности ($м^2/г$) хвойной (*а* – *в*) и лиственной (*г* – *е*) целлюлозы на кривые «напряжение-деформация»

Приведенные кривые подтверждают тесную взаимосвязь бумагообразующих и деформационно-прочностных свойств с удельной поверхностью волокон, изменяющейся в процессе размола. Кривые образцов с большей величиной поверхности идут более круто и располагаются выше, что свидетельствует о повышенной жесткости структуры. Этот эффект не зависит от вида волокна и содержания лигнина в нем. Как ранее было выявлено [2], рост удельной поверхности волокон приводит к росту межволоконных сил связи, который замедляется после прохождения точки 30°ШР. В свою очередь, возрастание межволоконных сил связи на начальном этапе ведет к улучшению деформационных, например модуль упругости, и прочностных, например разрушающего напряжения, свойств. Растяжимость образцов возрастает до точки 30°ШР и далее носит убывающий характер. Это вызвано влиянием укорачивания волокон в процессе размола. Наилучшими деформационно-прочностными свойствами обладают образцы именно со степенью помола 30°ШР (образцы под номером 3), дальнейшая же разработка волокна не приводит к улучшению деформационно-прочностных свойств.

Таким образом, проведенный эксперимент показал, что деформационное поведение и свойства целлюлозно-бумажных материалов во многом определяется величиной удельной поверхности, развивающейся в процессе делигнификации и размола.

Работа выполнена в инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России»

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Уникальный идентификатор работ RFMEFI59414X0004)

Список литературы

1. Казаков Я.В., Чухчин Д.Г. Изучение формирования структуры целлюлозных волокнистых материалов с применением криофиксации и лиофилизации // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы II Междунар. науч.-техн. конф. Архангельск, 2013. С. 56–63.
2. Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Лебедев И.В. Визуальный анализ развития поверхности целлюлозных волокон при размоле полуфабрикатов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всеросс. конф. Барнаул, 2014. С. 27–29.
3. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов: метод. разработка МГУ. М., 2011. 65 с.
4. Комаров В.И., Казаков Я.В. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки // Лесной вестник МГУЛ. 2000. №3 (12). С. 52–62.
5. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2001610526 (РФ). Программное обеспечение лабораторного испытательного комплекса для оценки деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов (KOMPLEX) / Я.В. Казаков, В.И. Комаров. 10.05.2001.

СПОСОБ МЕЛОВАНИЯ ПРИ АЭРОДИНАМИЧЕСКОМ ФОРМОВАНИИ БУМАГИ

Г.К. Малиновская, Л.В. Литвинова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна.
Высшая школа технологии и энергетики, ул. Ивана Черных, 4,
Санкт-Петербург (Россия), e-mail: m-gk@mail.ru

Формование бумажного полотна аэродинамическим методом (АДФ) осуществляется осаждением на сетке волокон и компонентов бумаги из потока воздуха [1, 2]. Воздух играет роль технологической среды, переносящей компоненты бумаги в формующем оборудовании. На стадии подготовки аэровзвеси отдельных волокон в состав формуемой бумаги можно вводить минеральный наполнитель, гидрофобизатор и химические упрочняющие компоненты в тех же количествах, как и в традиционной технологии формования бумаги.

Размер и форма частиц наполнителя определяют степень его удержания в бумажном полотне при формовании полотна на сетке. Если средний размер частиц наполнителя больше среднего размера межволоконных пор, наполнитель задерживается структурой волокнистого слоя чисто механически. Степень механического удержания наполнителя существенно возрастает с увеличением внешней фибрилляции волокон [3, с. 235]. При отсутствии развитой внешней фибрилляции (степень помола менее 30 °ШР) размер межволоконных пор определяется средней шириной волокон.

Величина среднего диаметра межволоконных пор оценивается по теории статистической структуры бумаги [4]. Среднестатистическая величина диаметра межволоконных пор при отсутствии внешней фибрилляции определяется уравнением

$$D_{por} = \frac{H_{fiber}}{\sin\left(\frac{\pi}{4}\right)} \times \frac{2q_o \cdot \frac{H_{fiber}}{\delta_f} \cdot \exp\left(-q_o \cdot \frac{H_{fiber}}{\delta_f}\right)}{1-\left(1+q_o \cdot \frac{H_{fiber}}{\delta_f}\right) \cdot \exp\left(-q_o \cdot \frac{H_{fiber}}{\delta_f}\right)}, \quad (1)$$

где D_{por} – диаметр межволоконных пор; H_{fiber} – средняя ширина волокон (м), δ_f – средняя толщина волокон (м), q_o – вес бумажного полотна (г/м^2).

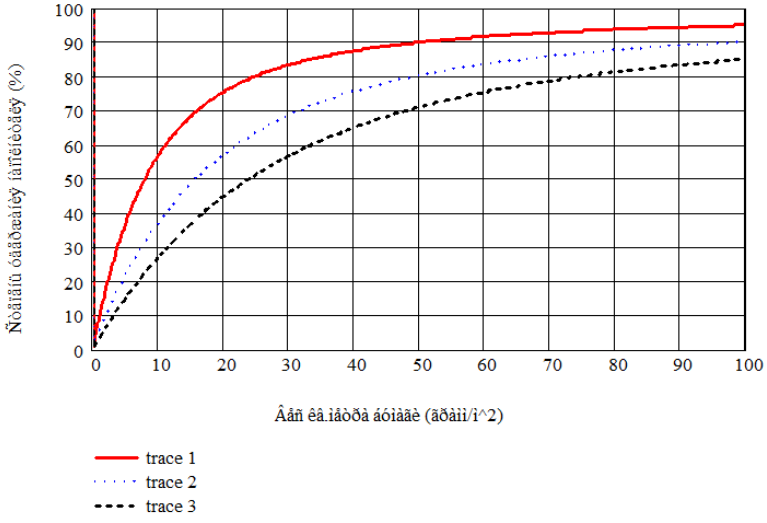
Если диаметр частиц наполнителя меньше среднего диаметра межволоконных пор, степень уноса частиц при формовании бумажного полотна определяется площадью сквозных пор, а степень удержания наполнителя (ψ_{filler}) вычисляется по уравнению

$$\psi_{filler} = \left(1 - \frac{1-\exp\left(-q_o \frac{H_{fiber}}{\delta_f}\right)}{q_o \cdot \frac{H_{fiber}}{\delta_f}}\right) \cdot 100. \quad (2)$$

На рисунке представлены расчетные значения степени удержания высокодисперсного наполнителя в слое волокон в зависимости от удельного веса волокнистого слоя.

Основным фактором, определяющим величину удержания наполнителя в объеме формуемого бумажного полотна, является соотношение среднего диаметра частиц наполнителя и диаметра сквозных межволоконных пор. В зависимости от массы волокнистого слоя и грубости волокон линейный размер сквозных межволоконных пор формуемой бумаги становится меньше диаметра частиц наполнителя, что позволяет удерживать частицы наполнителя на поверхности волокнистого слоя и проводить поверхностное мелование бумаги [5]. По уравнению 1 рассчитаны величины диаметров межволоконных пор для бумаги из хвойной и лиственной целлюлозы (табл. 1). В работе принято, что грубость волокон лиственных пород древесины составляет ≈20 мг/100м, хвойных пород древесины ≈30 мг/100 м [6].

В процессе аэродинамического формования аморфные структуры элементов целлюлозы находятся в высокоэластическом состоянии, поскольку влажность волокон сохраняется по всей технологической линии аэроформования на уровне 30% и выше. Это обусловливает возможность межмолекулярного взаимодействия между волокнами целлюлозы и полимерными компонентами мелованного покрытия. Композиционная устойчивость материала определяется адгезией полимерных покрытий к бумаге-основе и обеспечивается за счет реализации нескольких механизмов адгезии с преобладающим вкладом механического закрепления мелованного слоя в волокнистой структуре бумажного листа [7].



Степень удержания высокодисперсного наполнителя слоем волокон в зависимости от удельного веса волокнистого слоя волокнистого слоя при «грубости» волокон: trace 1 – 10 мг/100 м; trace 2 –20 мг/100; trace 3 – 30 мг/100 м

Таблица 1. Размер межволоконных пор в зависимости от массы волокнистого слоя

Грубость волокон, мг/100м / Масса бумаги, г/м^2	Размер межволоконных пор, мкм			
	40	50	60	70
20 (лиственная целлюлоза)	4,8	2,0	0,9	0,4
30 (хвойная целлюлоза)	16	8,0	4,8	2,7

В качестве наполнителя использован химически осажденный мел с узким распределением частиц по размеру (4,5−5,5 мкм), обработанный водным раствором натриевой соли карбокси-метилцеллюлозы (NaКМЦ). Напыление модифицированного мела на поверхность образца осуществляли для лиственной и хвойной целлюлозы при массе волокнистого слоя не менее 40 и 60 г/м^2 соответственно. После формования волокнистого слоя на сетке и напыления на его поверхность модифицированного наполнителя проводили увлажнение образцов бумаги водорастворимым связующим (использован катионный крахмал марки Б-140), что обеспечи-ло высокую адгезию покрытия к основе. Результаты испытаний образцов бумаги АД Ф, полученных на лабораторной установке, при введении наполнителя в массу (№7–9) и на поверхность образцов (№1–3, 4–7) представлены в таблице 2.

Таким образом, предлагаемый способ введения наполнителя напылением его частиц, обработанных раствором NaКМЦ, на сформованный волокнистый слой позволяет получать образцы бумаги с высокими показателями белизны и непрозрачности. Степень удержания наполнителя при меловании бумаги из хвойной целлюлозы повысилась на 18% по сравнению с введением наполнителя в объем образца (табл. 2). Образцы бумаги АДФ характеризуются высокими значениями показателя воздухопроницаемости, что обусловлено особенностью технологии аэродинамического формования (плотность волокнистого слоя на сетке составляет 20 кг/м^3). Однако наблюдается снижение показателя воздухопроницаемости, определенного по методу Бендтсена, для образцов хвойной целлюлозы с поверхностным мелованием по сравнению с введением наполнителя в объем бумаги (табл. 2, №4–6 и 7–9).

Таблица 2. Результаты испытаний опытных образцов бумаги

№	Вид целлюлозы	Зольность бумаги, %	Непрозрачность, %	Белизна, %	Удержание наполнителя, %	Воздухопроницаемость, см^3/мин
1	Лиственная	10	98,3	70,0	100	1650
2		20	99,9	73,6	100	1100
3		30	99,9	70,5	100	1080
4	Хвойная	10	100	67,9	100	2130
5		20	100	71,1	100	1870
6		30	100	76,1	100	1330
7	Хвойная	10	98,0	58,9	84	2650
8		20	98,0	60,0	82	2100
9		30	99,0	64,0	82	1900

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания №10.6052.2017/БЧ.

Список литературы

1. Дробосюк В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом. СПб., 2011. 56 с.
2. Патент 2100508 (РФ). Способ аэродинамического изготовления картона, писчей или печат-ной бумаги / О.А. Терентьев, В.М. Дробосюк. 27.12.1997.
3. Иванов С.И. Технология бумаги. М., 1970. 696 с.
4. Deng M., Dodson C.T.J. Paper an engineered stochastic structure, Atlanta, GA. 1994, TAPPI PRESS. Pp. 81–95.
5. Заявка изобретение №2016137440. Способ введения наполнителя при аэродинамическом формовании бумаги. 19.09.2016.
6. Кларк Дж. Технология целлюлозы. М., 1983. 446 с.
7. Бенда А.Ф., Кондратов А.П., Садыков В.Ф. Нанотехнологии в производстве высококачественной мелованной бумаги // Мир печати. 2011. №1. С. 1–10.

ВЛИЯНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ФОРМОВАНИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРТОНА

В.В. Гораздова, Е.В. Дернова

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: v.gorazdova@narfu.ru; e.dernova@narfu.ru

Сокращение лесных ресурсов и рост стоимости древесного сырья являются основными причинами широкого использования в ЦБП низкокачественной древесины, древесины лиственных пород, а также макулатуры. Изменения в волокнистом сырье в наибольшей степени коснулись производства картона, что в значительной степени способствовало широкому распространению многослойного формования.

Многослойное формование улучшает прочностные свойства картона без повышения 1 м^2 за счет получения более пухлого внутреннего слоя листа с уплотненными, прочными наружными слоями. Такой картон приобретает повышенную прочность, жесткость его не уступает жесткости однослойного картона с более высокой массой 1 м^2. Экономия волокна при многослойном формовании может составить порядка 10% [1–3].

В настоящей работе исследовали влияние количества и качества слоев картона на его характеристики прочности, деформативности и трещиностойкости.

С этой целью в лабораторных условиях моделировали изготовление многослойных образцов картона с использованием следующих полуфабрикатов:

– хвойной целлюлозы высокого выхода (ЦВВ) при степени помола 18 °ШР;

– лиственной полуцеллюлозы (ПЦ) при степени помола 24 °ШР;

– макулатуры (М) при степени помола 30 °ШР.

Указанные значения степени помола полуфабрикатов выбраны исходя из традиционных условий производства картона [4, 5]. Размол массы проводили на лабораторной мельнице Йокро. Для оценки влияния многослойного формования на уровень физико-механических характеристик изготавливали модельные одно- и многослойные образцы картона на листоотливном аппарате типа *«Rapid-Köthen» BBS-2 Estanit*. При этом использовали два варианта композиции отдельных слоев картона по волокну:

– ПЦ : ЦВВ = (70 : 30)%;

– М = 100%.

Общая масса образцов, вне зависимости от количества элементарных слоев структуры, составляла 100 г/м^2. Следовательно, при моделировании двухслойных образцов масса каждого элементарного слоя составляла 50 г, трехслойных – 33,3 г, четырехслойных – 25 г.

При моделировании многослойных образцов картона использовали как одно-, так и двухкомпонентные образцы (с точки зрения формирования отдельных слоев). То есть при формировании двухслойных образцов нижний (основной) слой отливали из макулатуры, а верхний (покровный) слой – из первичных волокон. При формировании трех- и четырехслойных образцов, соответственно, внутренние слои (один – для трехслойных и два – для четырехслойных образцов) отливали из макулатуры, а внешние – из смеси первичных волокон (лиственной полуцеллюлозы и хвойной целлюлозы высокого входа в соотношении 70:30 соответственно).

После изготовления образцы подвергали кондиционированию в стандартных условиях и физико-механическим испытаниям с определением таких показателей, как сопротивление продавливанию (*П*), сопротивление торцевому сжатию (*CCT*), разрушающее усилие при сжатии кольца (*RCT*), сопротивление сжатию на коротком расстоянии (*SCT*), разрывная длина (*L*), деформация и работа разрушения (ε_p и A_p), сопротивление излому (*N*), трещиностойкость (*FT*). Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические показатели лабораторных образцов тарного картона

Образец	Кол-во слоев	*δ*, *мкм*	*П*, *кПа*	*CCT*, *кН/м*	*RCT*, *Н*	*SCT*, *кН/м*	*L*, *м*	ε_p, *%*	A_p, *мДж*	*N*, *ч.д.п.*	*FT*, *Дж/м*
ПЦ : ЦВВ	1	139	383	1,30	82	3,31	7650	2,53	163	72	0,314
	2	142	402	1,27	93	3,27	7950	2,67	175	71	0,331
	3	142	397	1,19	82	2,92	8000	2,85	184	86	0,372
	4	145	380	0,89	78	3,12	7250	2,69	180	80	0,300
ПЦ : ЦВВ / М	1	148	326	1,29	109	2,82	5300	2,18	106	55	0,374
	2	148	348	1,09	76	2,82	6250	2,66	140	93	0,324
	3	148	332	1,03	90	2,64	7200	2,82	151	57	0,322
	4	154	306	1,31	92	2,26	6800	2,84	138	51	0,286
М	1	148	326	1,29	109	2,82	5300	2,18	106	55	0,374
	2	147	299	1,06	76	2,63	5700	2,26	110	53	0,373
	3	145	300	1,01	87	2,56	5750	2,32	117	56	0,341
	4	147	299	0,90	61	2,54	5900	2,18	109	61	0,329

Установлено, что увеличение количества слоев в образцах картона, изготовленных только из первичных волокон, благоприятно влияет на характеристики прочности ($П$, L, A_p), деформативности (ε_p) и трещиностойкости (FT).

Как известно, с увеличением до определенного предела количества слоев в материале обеспечивается повышение равномерности просвета за счет наложения друг на друга слабых участков и выравнивания полотна по массе. Следовательно, картон становится более равномерным по плотности, с высокими прочностными характеристиками.

Так, в условиях проведенного лабораторного эксперимента переход от одно- к трехслойным образцам привел к повышению разрывной длины и сопротивления продавливанию на 5%, работы и деформации разрушения – на 13%, а трещиностойкости и сопротивления излому – на 18 и 19% соответственно. Таким образом, оптимальными с точки зрения комплекса указанных характеристик являются трехслойные образцы картона.

В то же время дальнейшее увеличение количества элементарных слоев до четырех напротив, приводит к снижению как прочностных, так и деформационных характеристик. Данный факт, по-видимому, обусловлен двумя причинами. Во-первых, в данном случае при увеличении многослойности картона начинает преобладать влияние снижения межслоевых контактов. Во-вторых, необходимо учитывать, что в условиях лабораторного отлива образцов (по сравнению с промышленными условиями формования на КДМ) соединение слоев происходит при более высокой сухости, а прессование производится при низком нерегулируемом давлении.

Также обнаружено, что характеристики сопротивления сжатию, такие как *SCT*, *CCT*, *RCT*, при переходе от одно- к трехслойной структуре образцов снижаются на 8–12%. Основная причина заключается в том, что при приложении сжимающих нагрузок на образец, на его торцевых плоскостях возникают концентрации напряжений, которые, в совокупности с увеличением межслоевых контактов при многослойном формовании, приводят к снижению значений показателей.

Анализ одно- и многослойных образцов картона, изготовленных из 100% макулатуры, позволил отметить следующие факты:

– значения характеристик сопротивления сжатию многослойных образцов с увеличением количества элементарных слоев существенно снижаются: *SCT* – на 10%, *CCT* – на 30%, *RCT* – на 44%. Меньшее отрицательное влияние ослабления структуры за счет увеличения количества межслоевых контактов, обнаруженное для показателя *SCT*, объясняется малой базой испытания, которая составляет 0,70 мм и сопоставима с толщиной материала. В этом случае предотвращается бифуркация образца, и деформация происходит в результате именно сжатия, а не из-за потери устойчивости или влияния краевых эффектов;

– получение многослойных образцов картона приводит к повышению характеристик прочности и деформативности на 6–11%. Исключение составляет только сопротивление продавливанию, для которого отмечена тенденция к снижению значений (на 8%) при увеличении количества элементарных слоев в структуре материала;

– трещиностойкость однослойных образцов картона из макулатуры на 20% выше, чем аналогичных образцов из первичных полуфабрикатов. Повышение *FT* при переходе к трехслойной структуре образцов из первичных волокон лишь приближает значения данной характеристики к их начальному уровню макулатурных образцов. Данный факт обусловлен повышенной грубостью первичных волокон полуфабрикатов высокого выхода по сравнению с более равномерными и разработанными вторичными волокнами макулатуры. Следовательно, при изготовлении образцов картона из вторичного макулатурного сырья количество потенциальных локальных источников зарождения дефектов в структуре минимизируется. Вместе с тем повышение количества элементарных макулатурных слоев в образцах приводит к планомерному снижению их трещиностойкости.

При рассмотрении смешанной композиции слоев в образцах картона отмечены промежуточные значения характеристик прочности и деформативности между монокомпозициями картона из первичных и макулатурных слоев.

Таким образом, показано, что многослойное формование позволяет регулировать качество картона при увеличении использования в композиции более дешевых видов материалов (макулатуры) без повышения массы 1 м^2 продукции.

Список литературы

1. Дулькин Д.А. Развитие научных основ и совершенствование процессов технологии бумаги и картона из макулатуры : дис. ... докт. техн. наук. Архангельск, 2008. 382 с.
2. Хованский В.В., Дубовый В.К., Кейзер П.М. Технология бумаги и картона / под ред. проф. А.С. Смолина: учеб. пособие. СПб., 2010. 98 с.
3. Комаров В.И., Гурьев А.В., Елькин В.П. Механика деформирования целлюлозных тароупаковочных материалов: учеб. пособие. Архангельск, 2002. 171 с.
4. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, 2002. 440 с.
5. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. 2. Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона. СПб., 2005. 423 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГАРНИТУРЫ С КРИВОЛИНЕЙНОЙ ФОРМОЙ НОЖЕЙ

В.И. Шуркина, О.Н. Федорова, Р.А. Марченко, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (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 машин и аппаратов промышленных технологий СибГАУ 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, выбрали 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.

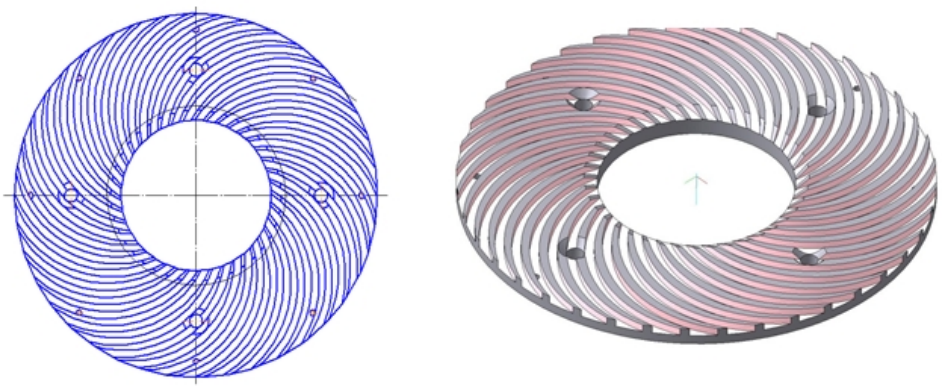


Рис. 1. Ножевая гарнитура для размола волокнистых полуфабрикатов с криволинейной формой ножей

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 представлены основные бумагообразующие показатели волокнистой массы при использовании гарнитур различной конструкции.

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 и рисунка 2 следует, что наименьшие затраты времени на размол были получены на гарнитуре с криволинейной формой ножей, а наибольший по продолжительности размол был проведен на традиционной гарнитуре.

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

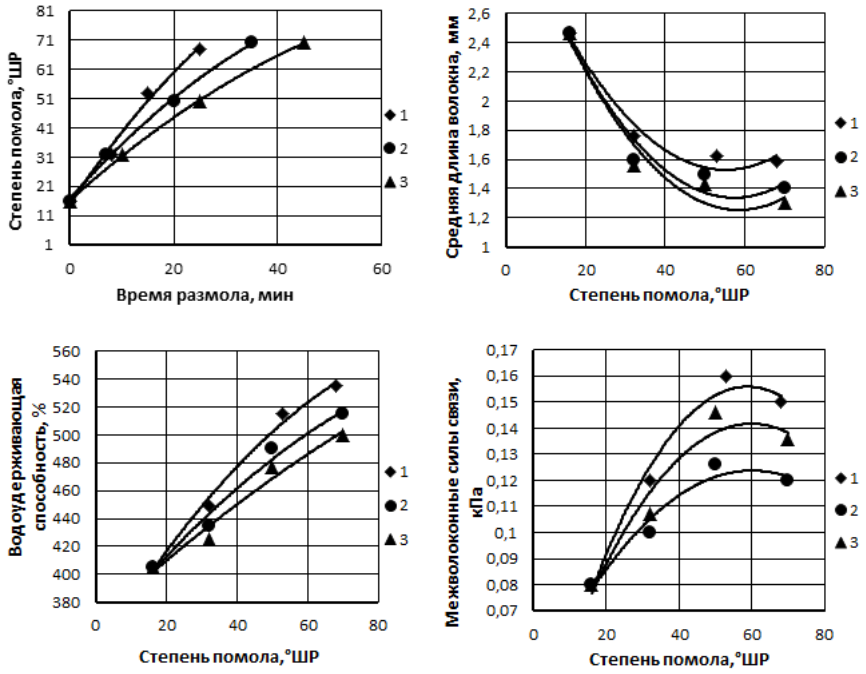


Рис. 2. Основные бумагообразующие показатели волокнистой массы при использовании гарнитур различной конструкции

Также из рисунка следует, 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.

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 длины 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, независимо 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 и рисунка 2 следует, 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 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. Developments in paper making technology with special emphasis on fine paper / Karlsson Markku, Malashenko Alex // 86th Annual Meeting of PAPTAC (Pulp and Paper Technical Association of Canada). Montreal, 2000. Pp. 273–280.
2. Патент 2307883 (РФ). Размалывающая гарнитура / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.Ф. Харин, А.П. Мухачев. 10.10.2007.
3. Набиева А.А. Оценка влияния и совершенствования основных технологических параметров ножевых размалывающих машин : дисс. … канд. техн. наук. Красноярск, 2004. 182 с.
4. Кожухов В.А. Размол волокнистых полуфабрикатов в размольных ножевых машинах при ударном воздействии на волокно : дисс. … канд. техн. наук. Красноярск, 2015. 161 с.
5. Иванов С.Н. Технология бумаги. М., 2006. 696 с.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЬНЯНОЙ КОСТРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Л.В. Чендылова, Н.В. Каретникова, Р.А. Марченко, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева,
пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия),
e-mail: mapt@sibgtu.ru

По литературным данным [1] в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) для производства различных видов бумаги может быть использована волокнистая часть льна в виде бракованной соломы льна-долгунца либо отходов его очистки и сортирования, так называемое льнокороткое волокно. На льноперерабатывающих заводах РФ образуется порядка 110 тыс. т костры ежегодно [2]. Отходы льна являются легковозобновляемым ресурсом. При этом по химическому составу льняная костра близка к составу древесины. Вышеперечисленные факторы дают основания для изучения возможности использования льняной костры как волокносодержащего сырья для предприятий целлюлозно-бумажной промышленности.

Переработка волокносодержащего сырья в ЦБП механическим способом позволяет получить волокнистые полуфабрикаты с выходом от 80 до 98%, требует простого оборудования, практически не загрязняет окружающую среду. Полуфабрикат, который получают механическим путем, в ЦБП принято называть механической (древесной) массой. Информации о получении волокнистого полуфабриката механическим путем из льняной костры найти не удалось.

Цель данного исследования – изучение возможности получения волокнистого полуфабриката механическим способом из костры льна и использование его для получения бумаги.

В качестве сырья использовалась льняная костра, образующаяся как отходы в производстве пакли и утеплителя. Место произрастания льна – Новосибирская область РФ. Материал состоит из частиц, размер которых колеблется от 1 до 10 мм по длине, толщиной от 0,3 до 1,5 мм с небольшими включениями волокнистой части льна.

В лабораторных условиях оказалось возможным организовать получение полуфабрикат, близкого по технологии к рафинерной механической древесной массе, которая включает в себя увлажнение сырья и его размол на дисковой мельнице при атмосферном давлении.

На первом этапе эксперимента путем размола на полупромышленной дисковой мельнице льняной костры, пшеничной соломы и макулатуры были изготовлены три волокнистых полуфабриката со степенью помола 45 °ШР.

На втором этапе эксперимента провели изучение бумагообразующих свойств волокнистых полуфабрикатов. Для этого из полученных волокнистых полуфабрикатов изготовили отливки массой 75 г/м^2 на аппарате типа Рапид-Кетен. Варьирование долей компонентов в композиции отливок осуществлялось согласно симплекс-центроидному плану (табл. 1).

Переменные факторы эксперимента: X_1 – массовая доля соломенной массы (СМ), X_2 – массовая доля макулатурной массы (ММ), X_3 – массовая доля льняной массы (ЛМ). Результаты эксперимента характеризовали следующими показателями: Y_1 – разрушающее усилие, Н; Y_2 – разрывная длина, м; Y_3 – сопротивление продавливанию, кПа; Y_4 – сопротивление излому (число двойных перегибов); Y_5 – капиллярная впитываемость, мм.

Таблица 1. План и результаты эксперимента

План эксперимента			Соотношения компонентов смеси в натуральных единицах (доли)			Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
X_1	X_2	X_3	Соломенная масса	Макулатурная масса	Льняная масса					
1	0	0	0,8	0,2	0	4,21	382	0	0	77
0	1	0	0	1	0	21,84	1970	148	27	30
0	0	1	0	0,2	0,8	1,07	100	0	0	78
1/2	1/2	0	0,4	0,6	0	10,72	1025	62	1	47,5
1/2	0	1/2	0,4	0,2	0,4	1,76	158	0	0	65
0	1/2	1/2	0	0,6	0,4	9,87	973	49	0	60
1/3	1/3	1/3	0,267	0,467	0,266	6,27	549	0	0	67

Зависимости каждого из показателей Y_1–Y_5 от состава смеси аппроксимировали уравнениями регрессии следующего вида:

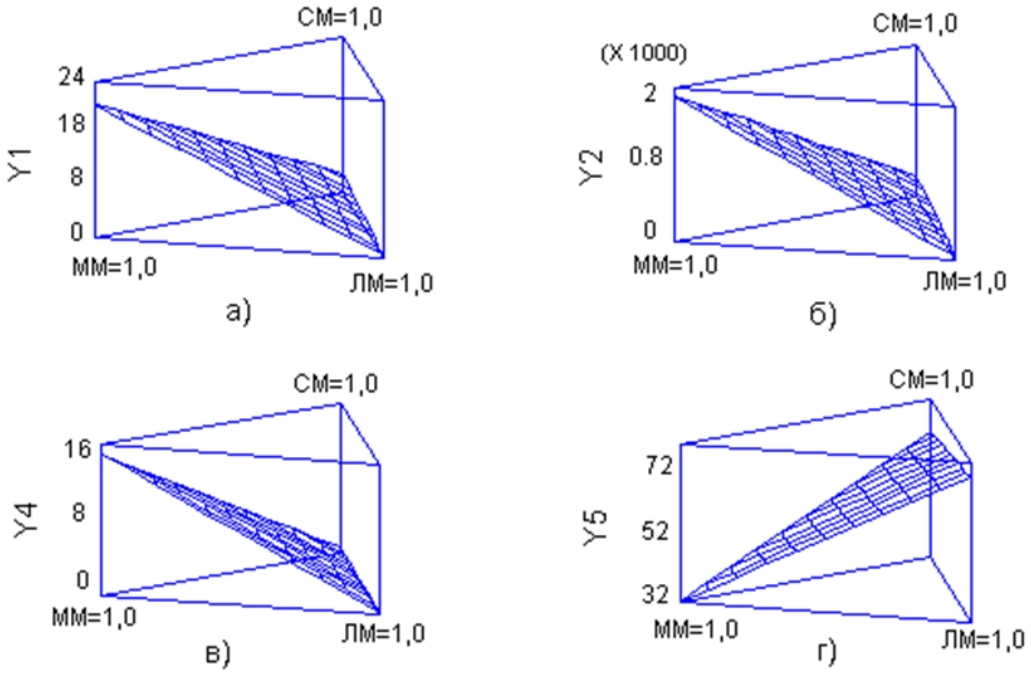
$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3. \quad (1)$$

где $\hat{Y}$ – прогнозируемое уравнением значение выходного параметра; b – коэффициенты регрессии, вычисляемые методом наименьших квадратов по результатам наблюдений; x – независимые переменные факторы.

Математическую обработку результатов эксперимента выполнили средствами блока Experimental Design в пакете прикладных программ Statgraphics Plus.

Полученные таким путем математические модели использовали для графического представления результатов в виде поверхностей отклика на диаграммах «состав-свойство» и их анализа (рис.).

Математическая обработка результатов показала, что с доверительной вероятностью 95% зависимости всех выходных параметров от состава смеси статистически значимы и линейны.



Зависимость выходных параметров от композиционного состава: *а* – разрушающее усилие; *б* – разрывная длина; *в* – сопротивление излому; *г* – капиллярная впитываемость

Предположительно льняная масса может быть использована для производства бумаг с невысокими показателями механической прочности, например для бумаг бытового и санитарно-гигиенического назначения и только в композиции с более прочными волокнистыми полуфабрикатами.

Согласно ГОСТ Р 52354-2005, изделия бытового и санитарно-гигиенического назначения характеризуются разрушающим усилием во влажном и сухом состоянии, а также капиллярной и поверхностной впитываемостью [3]. Для туалетной однослойной бумаги разрушающее усилие должно быть не менее 2,5 Н, а капиллярная впитываемость – не менее 22 мм.

Соотношение компонентов 60% макулатуры и 40% массы из растительных волокон уже позволяют получать результат, соответствующий требованиям ГОСТ Р как для соломы, так и для льна. Соответственно, для соломы – 10,72 Н и 47,5 мм, для льна – 9,87 Н и 60 мм. Совместное использование всех трех компонентов позволяет получить разрушающее усилие 6,27 Н и капилярную впитываемость 67 мм.

По литературным данным, бумага санитарно-бытового назначения имеет массу от 10 до 30 г/м^2 [4]. Изучение образцов, представленных в торговых сетях г. Красноярска, показало, что масса однослойной туалетной бумаги промышленного производства составляет около 34 г/м^2. Поэтому на четвертом этапе эксперимента попытались изготовить и испытать отливки массой 34 г/м^2.

В таблице 2 приведены результаты испытаний образцов массой 34 и 43 г/м^2. Получить отливку массой 34 г/м^2 из льняной массы при композиции 60% макулатурной массы и 40% льняной массы не удалось. Такая масса 1 м^2 из льняной массы может быть получена только при соотношении 70% макулатуры и 30% льна.

Использование всех трех компонентов при массе 34 г/м^2 возможно только при соотношении 20% соломенной, 60% макулатурной и 20% льняной масс.

Таблица 2. Результаты испытаний образцов

Композиционный состав, %			Масса 1 м^2, г	Разрушающее усилие, Н	Капиллярная впитываемость, мм
Соломенная масса	Макулатурная масса	Льняная масса			
40	60	0	34	3,1	78
0	70	30	34	3,4	83
20	60	20	34	2,8	73
26,7	60	26,6	34	1,37	74
0	60	40	43	4,0	79

Выводы

– из льняной костры и пшеничной соломы возможно получить полуфабрикат по технологии, аналогичной рафинерной механической массе/рафинерной древесной массе (РММ/РДМ);

– данные полуфабрикаты имеют низкие прочностные показатели и могут быть использованы для производства бумаги только в композиции с более прочными полуфабрикатами (макулатура, древесная целлюлоза);

– возможно использование полуфабрикатов из льняной костры и соломы для производства однослойной туалетной бумаги с массой 34 г/м^2 при следующих композициях: 40% – соломенная масса и 60% –макулатурная масса, 30% – льняная масса и 70% – макулатурная масса.

Список литературы

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. СПб., 2002. Ч. 1. 420 с.
2. Живетин В.В. Лен и его комплексное использование. М., 2002. 400 с.
3. ГОСТ Р 52354-2005. Изделия из бумаги бытового и санитарно-гигиенического назначения. Общие технические условия. М., 2005 12 с.
4. Горбушин В.А. Производство санитарно-бытовых видов бумаги. М., 1986. 240 с.

ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ СТУПЕНЕЙ

А.В. Кустов, Я.С. Гончарова, Ю.Т. Сергиякова, И.С. Федорченко

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия), e-mai: alexkust@rambler.ru

В статье рассматривается вопрос исследования гидравлического сопротивления вихревых контактных ступеней для ректификационного оборудования, применяемого при переработке растительного сырья. Ректификация широко используется в технологиях комплексной переработки древесины; в лесохимической промышленности при получении продуктов потребления; при восстановлении экстракционных растворов в процессах извлечения биологически активных веществ из растительного сырья; в технологии химической переработки древесины при производстве этанола; при переработке нарастающих природных отходов газификацией и использования синтез-газа для получения биополимера на стадии регенерации растворителей (хлористый метилен, гипохлорит натрия, гексан и т.д.), где также востребованы высокоэффективные и производительные ректификационные колонны. Анализ возможных путей интенсификации масоопередачи (то есть переноса газа в жидкость) 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 жидкости, за счет действия силы инерции.

Исследования проводились на контактных ступенях с тангенциальными завихрителями, фотографии которых представлены на рисунке 1.

Коэффициент сопротивления контактной ступени рассчитывался согласно:

$$\xi = \frac{2 \cdot \Delta P_{сух}}{u^2 \cdot \rho_г}, \qquad (1)$$

где $\Delta P_{сух}$ – гидравлическое сопротивление контактного устройства, Па; u – скорость газа в каналах завихрителя, м/с.

Гидравлическое сопротивление является важной гидродинамической характеристикой контактных ступеней, которая характеризует затраты энергии газового потока на проведение процесса массообмена и обусловливает область его применения на практике. Знание величины гидравлических потерь в аппарате необходимо также при расчете технологических параметров.

Результаты исследований гидравлического сопротивления вихревых аппаратов показывают, что величина гидравлических потерь на ступени возрастает в зависимости от угловой скорости.

Данные по сопротивлению вихревых аппаратов показывают, что гидравлические потери сухого аппарата подчиняются квадратичной зависимости от скорости газового потока, а коэффициенты гидравлического сопротивления орошаемых аппаратов определяются соотношением нагрузок по фазам. Особенность зависимости коэффициента сопротивления аппарата от удельной нагрузки по жидкой фазе состоит в том, что при малых значениях нагрузки коэффициент сопротивления вихревого аппарата сначала резко убывает и становится меньше коэффициента сопротивления сухого аппарата, а затем, с увеличением нагрузки, возрастает, асимптотически приближаясь к прямой. С увеличением расхода жидкости в аппарате распределение энергии газового потока в энергию вращательного движения жидкости уменьшается, раскрутка газового потока замедляется, что приводит к увеличению общего сопротивления аппарата [1–3].

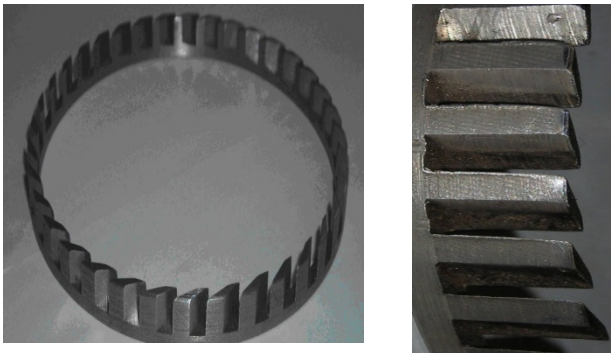


Рис. 1. Фотографии исследованных тангенциальных завихрителей

Сопротивление контактной ступени определялось по зависимости

$$\Delta P = \Delta P_{сух} + \Delta P_{м}. \qquad (2)$$

Сопротивление сухой ступени рассчитывалось по соотношению (1). Сопротивление орошаемой ступени определялось как

$$\Delta P_{м} = \rho g H(1-\varphi) + \Delta P_{\lambda}, \qquad (3)$$

где ΔP_{λ} – потери напора, вызванные касательными напряжениями на межфазной поверхности, Па; H – высота газожидкостного слоя, м; φ – газосодержание.

Характерные значения гидравлического сопротивления сухой ступени представлены на рисунке 2.

Зависимости коэффициента сопротивления от скорости газа представлены на рисунке 3 [1, 2]. Для исследуемых ступеней с тангенциальным завихрителем гидравлическое сопротивление и коэффициент сопротивления ξ возрастает с увеличением количества каналов завихрителя и их ширины и при $Re > 1500$ слабо изменяется с увеличением скорости газа. Влияние ширины канала на коэффициент сопротивления связано с изменением масштаба турбулентности (размера вихрей) и лобового сопротивления струи.

Увеличение ξ с повышением количества каналов обусловлено турбулентностью потока и совместным влиянием струй на характер распределения вихрей. Как установлено экспериментально, коэффициент сопротивления тангенциального завихрителя $\xi \approx \alpha^{0,75}$, что согласуется с данными работы [3] и $\xi \approx R_з^{-2,5}$. Конструктивные параметры завихрителя α и $R_з$ определяют величину крутящего момента, вызванного вращательным движением газа, который с увеличением радиуса вращения и уменьшением угла наклона каналов возрастает, что приводит к дроблению вихрей и снижению их масштаба, а следовательно, и к уменьшению коэффициента сопротивления контактной ступени.

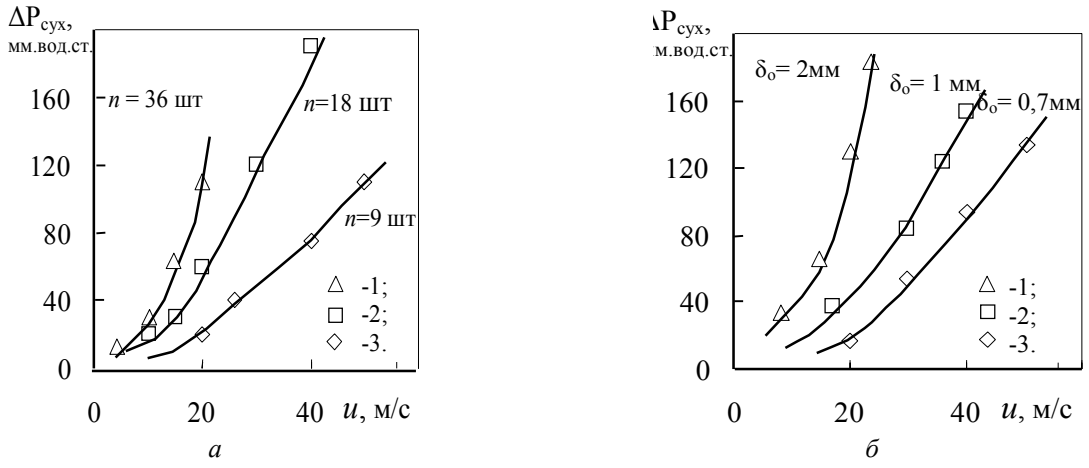


Рис. 2. Зависимость гидравлического сопротивления сухой тарелки с тангенциальным завихрителем от скорости газа в каналах. D_c = 120 мм, $R_з$ = 44 мм, l = 10 мм. *а* – δ_0 = 1 мм. Точки (1–3): 1 – n = 36 шт.; 2 – 18; 3 – 9. *б* – n = 18 шт. Точки (1–3): 1 – δ_o = 2 мм; 2 – 1; 3 – 0,7

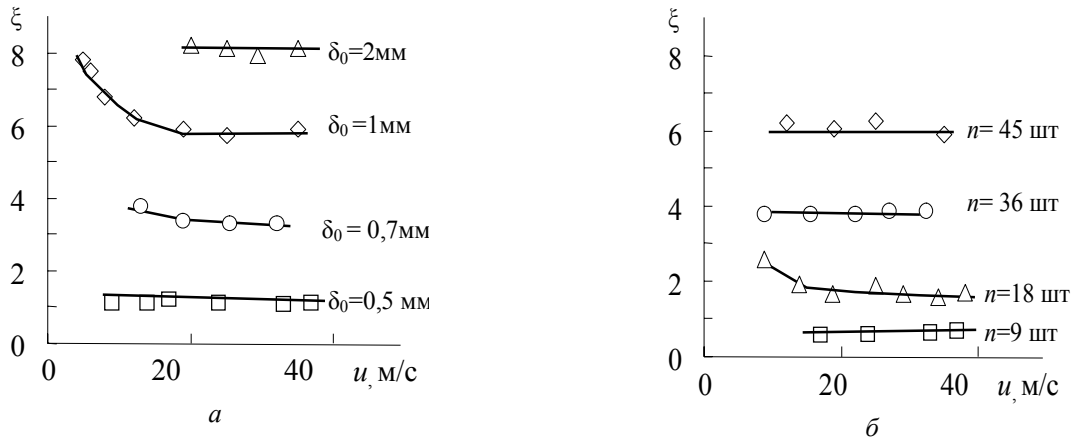


Рис. 3. Зависимость коэффициента сопротивления сухой ступени с тангенциальным завихрителем от скорости газа. D_c = 120 мм, $R_з$ = 44 мм, l = 8 мм, $\alpha = 23^o$. *а* – n = 45 шт, *б* – δ_0 = 1 мм

Обработка экспериментальных данных согласно зависимости

$$\xi = \xi_{вх} + \xi_{вых} + \xi_г + \xi_{тур}, \tag{4}$$

позволила получить выражение для расчета коэффициента сопротивления ступени, вызванного турбулентностью потока ($Re_г$ > 1500) в виде

$$\xi_{тур} = 1{,}36 \times 10^{-2} \alpha^{0,75} \delta_0^{1,3} \; n^{1,3} R^{-2,5}. \tag{5}$$

Величина коэффициента сопротивления, вызванная изменением направления движения потока газа, для завихрителя с параллельными каналами и плоской кромкой составила $\xi_г$ = 0,6, а для завихрителя с каналами, выполненными из пластин на конус, – $\xi_г$ = 0,2.

Список литературы

1. Овчинников А.А. Динамика двухфазных закрученных турбулентных течений в вихревых сепараторах. Казань, 2005. 288 с.
2. Кустов А.В., Артищева Н.А., Межов В.Г., Алашкевич Ю.Д. Исследование вихревых ректификационных ступеней // Химия растительного сырья. 2016. №3. С. 125–134.
3. Кустов А.В. Гидродинамика и массообмен на вихревых ректификационных ступенях при переработки растительного сырья : автореф. дисс. … канд. техн. наук. Красноярск, 2010. 22 с.

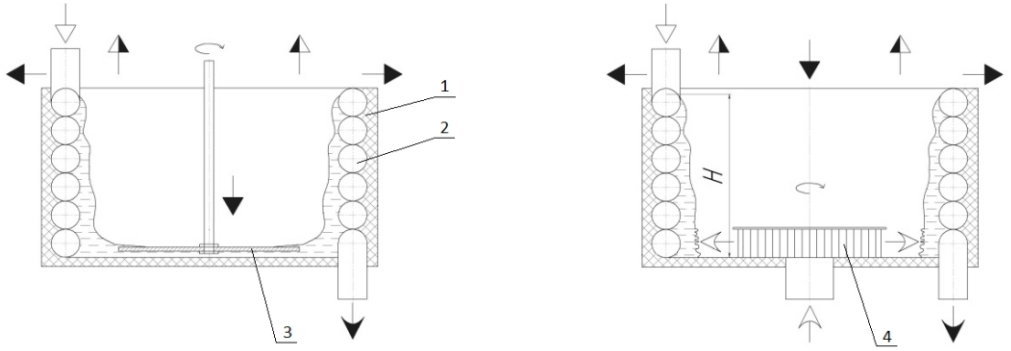
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КИПЕНИЯ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ ГАЗО-ЖИДКОСТНОМ СЛОЕ

Н.А. Войнов, О.П. Жукова, В.В. Гомануха

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева,
пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия),
e-mail: voynov@siberianet.ru

Теплосъем при кипении широко используется в технологиях при переработке растительного сырья, осуществляемый в парогенераторах, испарителях, выпарных аппаратах, дефлегматорах, конденсаторах. Для обеспечения устойчивого течения жидкости на теплопередающей поверхности, улучшения ее смачивания, повышения удельной тепловой нагрузки представляет интерес осуществлять теплообмен во вращающемся газожидкостном слое [1–3]. Наличие силы инерции обеспечивает смачиваемость поверхности, а вращение теплоносителя интенсифицирует процесс кипения.

В представленной работе вращение жидкости на теплопередающей поверхности обеспечивалось путем пропускания воздуха через тангенциальный завихритель, а также за счет подачи теплоносителя (воды) на поверхность горизонтально установленного вращающегося диска (рис. 1).



а *б*

Рис. 1. Схема установки. 1 – корпус; 2 – змеевик; 3 – диск; 4 – завихритель; → – вода; ⇒ –воздух ; → – конденсат; первичный пар; ⇢ – паро-воздушная смесь

Змеевик диаметром 0,18 м, входящий в экспериментальную установку, был выполнен из медной трубы диаметром 22×1 мм, в которую подавался насыщенный водяной пар под избыточным давлением 0,1–0,4 МПа. Диск диаметром 140 мм устанавливался на валу двигателя. При вращении диска на внутренней поверхности змеевика создавался вращающийся слой жидкости толщиной 10–25 мм в зависимости от массы жидкости (0,8–1,4 кг) и числа оборотов (900–2600 об/мин). Конструкции использованных завихрителей типа V8 представлены в работе [4]. Расчет величины коэффициента теплоотдачи осуществлялся согласно [5].

Значения коэффициента теплоотдачи при вращении жидкости воздухом, проходящим через завихритель, представлены на рисунке 2 точками 1–3, а при подаче жидкости на диск – точками 4 и 5. Величины коэффициентов теплоотдачи при гравитационном стекании пленки воды [5] по поверхности с искусственной шероховатостью показаны точками 6.

Как установлено, величина коэффициента теплоотдачи при кипении возрастает с увеличением удельного теплового потока и угловой скорости вращающегося слоя. При высоких значениях удельной тепловой нагрузки, когда влияние конвективной составляющей на процесс кипения несущественно, величина $\alpha_{кип}$ совпадает с данными, полученными при кипением в большом объеме.

При преобладании конвективного воздействия на процесс кипения во вращающемся слое (точки, расположенные левее пунктирной линии на рис. 2) для расчета величины коэффициента теплоотдачи получена зависимость в виде

$$\alpha_{кип} = A \cdot \left(\frac{\omega \cdot R_3^2}{\nu} \right)^{0,75},$$

где ω – угловая скорость, $с^{-1}$; ν – коэффициент кинематической вязкости жидкости, $м^2/с$; $R_з$ – радиус завихрителя, м; А – коэффициент, согласно [1].

На основании проведенных исследований разработан вихревой испаритель [3], схема трубчатой ячейки которого представлена на рисунке 3. Опытные значения коэффициента теплопередачи показаны на рисунке 4.

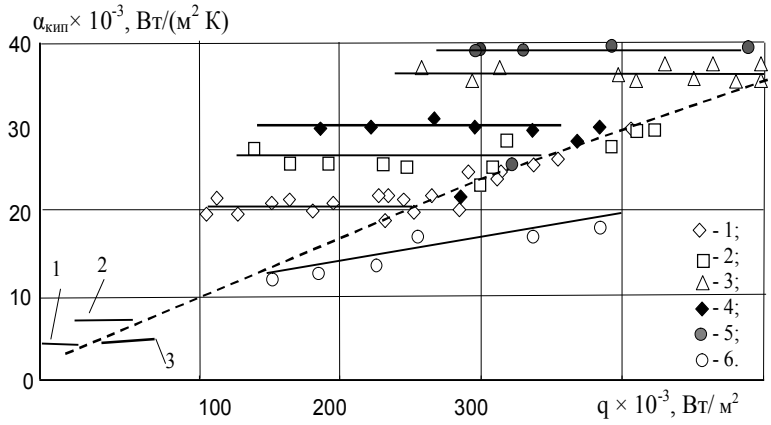


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплоотдачи при кипении от удельной тепловой нагрузки. Экспериментальные точки при расходе воздуха 0,019 м^3/с (1–3): 1 – угловая скорость вращения слоя ω=9 с$^{-1}$; 2– ω=12 с$^{-1}$, 3– ω=18 с$^{-1}$. Экспериментальные точки (4–5): при вращении жидкости диском: 4 – ω=11 с$^{-1}$; 5 – ω=15 с$^{-1}$. Линии (1–3): 1– гравитационное стекание пленки по гладкой поверхности [7]; 2 – [8]; 3 – [6]. Пунктирная линия – расчет при кипении в большом объеме [1]

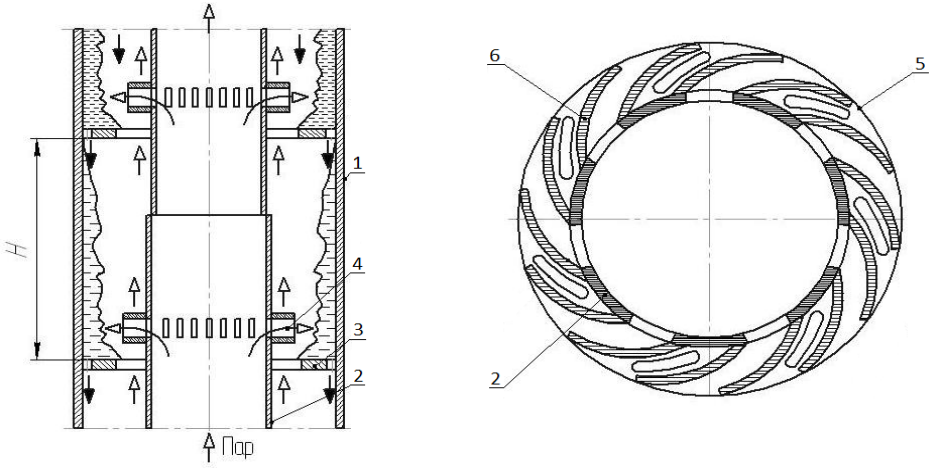


Рис. 3. Схема контактного элемента вихревого испарителя: 1 – теплообменная поверхность; 2 – труба для подачи воздуха (пара); 3 – опорная шайба; 4 – тангенциальный завихритель; 5 – каналы для прохода паро-газовой смеси; 6 – лопатки

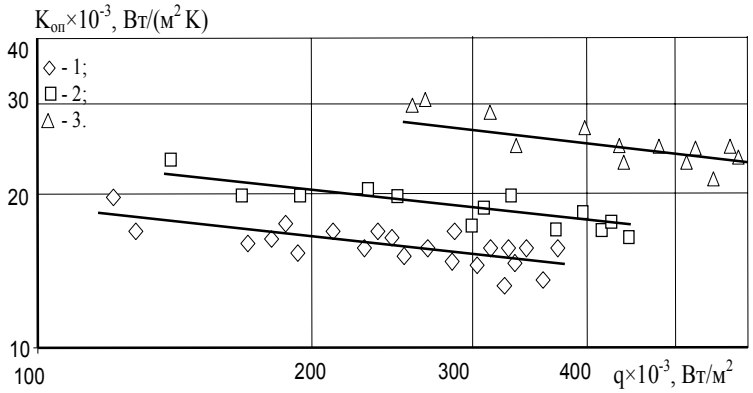


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопередачи при кипении от удельной тепловой нагрузки при вариации массы жидкости m. Расход воздуха 0,019 м3/с; 1 – m = 1 кг; 2 – m =0,8 кг; 3 – m =0,4 кг

Высокие значения коэффициента теплопередачи по сравнению с пленочным гравитационным течением показывают перспективность использования вихревых испарителей в промышленной практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности гидродинамических, химических и биохимических процессов в технологиях глубокой переработки растительного сырья и органического синтеза» № государственной регистрации НИР: 10.8196.2017/БЧ.

Список литературы

1. Войнов Н.А., Путинцева Н.А., Вырина Е.Е. Теплообмен в воздушном вихревом конденсаторе // Химическая промышленность. 2013. Т. 90, №6. С. 291–294.
2. Войнов Н.А., Ледник С.А., Жукова О.П. Вихревая контактная ступень для тепломассообменных процессов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2013. №9. С. 9–11.

3. Патент 2484876 (РФ). Вихревая контактная ступень для контактирования газа или пара с жидкостью / Н.А. Войнов, С.А. Ледник, О.П. Жукова. 20.06.2013.
4. Войнов Н.А., Ледник С.А. Гидродинамика и массообмен на ступени с профилированными тангенциальными каналами // Химическая промышленность. 2011. Т. 88, №5. С. 250–256.
5. Войнов Н.А., Жукова О.П., Николаев А.Н. Теплоотдача при конденсации и кипении в пленочном трубчатом испарителе // Теорет. основы хим. технол. 2012. Т. 46, №3. С. 1–9.
6. Войнов Н.А., Николаев А.Н. Теплосъем при пленочном течении жидкости. Казань, 2011. 224 с.
7. Слесаренко В.Н. Дистилляционные опреснительные установки. М., 1980, 248 с.
8. Гандзюк Ю.М., Григоренко И.П., Зубрий О.Г. и др. Уравнение для расчета средней толщины пленки жидкости, стекающей по наружной поверхности длинных труб // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 1982. №36. С. 49–57.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ УСТАНОВОК НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Н.А. Войнов, О.П. Жукова, Д.А. Земцов, И.В. Земцова

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева,
пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия),
e-mail: voynov@siberianet.ru

Процессы ректификации в технологиях переработки растительного сырья широко используются при получении этанола, скипидара, канифоли, талового масла, биотоплива, регенерации экстрактивных веществ и т.д. Исходные смеси в основном многокомпонентные, требуют большого количества ступеней разделения, подвергаются термическому распаду при длительном воздействии температуры, образуют на греющих поверхностях отложения. Кроме того, при ректификации возможно протекание химических процессов, оказывающих отрицательное влияние на выход и качество продукта, что требует проведения процесса при низкой температуре и давлении, высокой эффективности ступеней. В ряде случаев востребованы мобильные малогабаритные установки, перерабатывающие небольшое количество ценных веществ, обладающие низкими капитальными затратами и быстрым выходом на рабочий режим. В этой связи применение традиционной адиабатной ректификации не всегда оправдано и эффективно, что требует поиска новых способов ректификации и совершенствования на их основе ректификационного оборудования.

Нами исследовался способ неадиабатной термической ректификации, заключающийся в подводе или отводе теплового потока из замкнутой системы. Термическая ректификация известна давно, впервые применена при осуществлении дробной ректификации. В лесохимическом производстве используется в установках получения скипидара, талового масла. Однако вследствие недостаточной изученности процесса промышленные установки имеют низкую эффективность разделения и требуют совершенствования.

За основу исследования термической ректификации принят способ ректификации, запатентованный Н.А. Войновым [1, 2], заключающийся в том, что поднимающиеся пары смеси частично конденсируют на ступенях установки, а полученный при этом конденсат подвергают испарению до ввода его в основной поток стекающей флегмы, что позволяет влиять на процесс ректификации путем перераспределения температуры по ступеням и обеспечивать высокую эффективность. В рассматриваемом способе ректификации, помимо массообмена, на эффективность ступени оказывает влияние эффект, вызванный парциальной конденсацией, заключающийся в том, что в конденсат в большем количестве уходит высококипящий компонент. Кроме того, на эффективность оказывает влияние испарение полученной флегмы на каждой ступени.

Преимуществом термической ректификации является возможность создания установок с низким гидравлическим сопротивлением и высокой эффективностью, так как для интенсификации процесса разделения не требуется высокая турбулизация жидкости потоком пара, как при проведении адиабатной ректификации.

Рассматриваемый способ ректификации позволяет создавать ступени с небольшим объемом жидкости при малом времени контакта, что важно при переработке термолабильных, химически нестойких и ценных продуктов, а также обеспечивает быстрый выход ректификационного процесса на необходимый уровень.

При термической ректификации появляются дополнительные возможности активного управления процессом, так как воздействие на процесс можно осуществлять не только за счет массообмена, но и путем изменения температурного режима, например, регулированием количества и качества стекающей флегмы.

Создание строго контролируемого диапазона температур на внутренних поверхностях колонн, малого времени контакта фаз обеспечивает повышение эксплуатационной надежности, в ряде случаев приводит к устранению условий отложения загрязнений на внутренних полостях колонн.

Для создания высокопроизводительных колонн исследовались вихревые ступени с высоким массообменом и воздействием термических эффектов. В результате разработана колонна с 24 вихревыми контактными ступе-

нями для неадиабатной ректификации. Результаты исследования представлены в работе [3], согласно которым наибольшая эффективность разделения 0,6–1,2 достигается при кольцевом режиме течения и разности температур пара на верхней ступени и охлаждающей воды в конденсаторе этой ступени 8–25 °С.

Для создания установок с низким гидравлическим сопротивлением исследовались ступени, выполненные из горизонтально установленных профилированных пластин. Результаты исследований представлены нами в работах [4, 5]. В этом случае общая эффективность контактной ступени составила 0,4–0,6, а ее гидравлическое сопротивление не превышало 10 Па. Установлено, что эффективность контактной ступени зависит от удельного расхода флегмы и паровой смеси, поверхности конденсации и испарения, а также радиальной скорости пара между пластинами. С целью интенсификации процесса разделения осуществлено вращение флегмы на пластинах каждой ступени колонны путем их установки на вал электродвигателя. Показано, что вращение жидкости интенсифицирует процесс массообмена как в жидкой, так и в паровой фазе. В колонне при вращении флегмы на пластинах в условиях термической ректификации достигнуто увеличение общей эффективности ступени в 2 раза, до 0,8–1,0.

Исследована также термическая ректификация в пленочных аппаратах со стекающей пленкой. Это позволило интенсифицировать исчерпывание легколетучего компонента из жидкости не только за счет массообмена между фазами, но и путем целенаправленного воздействия на процесс термическими эффектами, вызванными испарением и конденсацией. Согласно полученным данным, наибольшая эффективность установки при исчерпывании этанола из пленки была достигнута при одновременном подводе насыщенных паров в межтрубное пространство колонны и осуществлении нагревания пленкообразующей стенки труб. В этом случае поток дополнительного пара приводит к снижению сопротивления массопереносу в жидкой фазе, что и интенсифицирует процесс исчерпывания.

Осуществление в колонне одновременно парциальной конденсации и неадиабатной ректификации позволило максимально интенсифицировать процесс укрепления.

Установленные параметры процесса неадиабатической ректификации позволили разработать исчерпывающую пленочную колонну, работающую на основе термических эффектов. При начальной концентрации этанола в бражке 2% об и производительности 80 м^3/час требуется колонна высотой 12 м. При начальной температуре бражки 60 °С, концентрация этанола в конденсате составила 25–30% об. При скорости пара по сечению аппарата 1,8 м/с диаметр колонны составил 1,5 м, а ее металлоемкость по сравнению с колпачковой бражной колонной снизилась на порядок.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности гидродинамических, химических и биохимических процессов в технологиях глубокой переработки растительного сырья и органического синтеза» № государственной регистрации НИР: 10.8196.2017/БЧ.

Список литературы

1. Патент 2437698 (РФ). Способ ректификации / Н.А. Войнов, В.А. Паньков, А.Н. Войнов. 27.12.2011.
2. Патент 2445996 (РФ). Ректификационная колонна / Н.А. Войнов, В.А. Паньков, А.Н. Войнов. 27.03.2012.
3. Войнов Н.А., Жукова О.П., Войнов А.Н., Земцов Д.А Эффективность вихревой ступени при термической ректификации // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. С. 525–531.
4. Войнов Н.А., Земцов Д.А., Жукова О.П. Исследование термической ректификации в колонне с низким массообменном на ступенях // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51, №2. С. 95–102.
5. Войнов Н.А., Земцов Д.А. Колонна с низким сопротивлением на основе термической ректификации // Химия растительного сырья. 2016. №2. С. 117–122.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ В РАБОЧИХ ОРГАНАХ РАЗМОЛЬНЫХ МАШИН

Ю.Д. Алашкевич, А.А. Ерофеева

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия), e-mail: alashkevichud@mail.sibsau.ru

В области производства целлюлозы, и особенно бумаги, реологические процессы являются преобладающими и практически распространяются на большинство основных технологических процессов, таких как размол, гидротранспорт и переработка целлюлозных суспензий в процессе гомогенизации и напуска массы на сетку, при формовании и обезвоживании бумажного полотна, прессовании, сушке, каландрировании и переработке

бумаги [1]. При конструировании и эксплуатации аппаратов, приборов и машин бумажной промышленности необходимо знание реологических свойств бумажной массы, в частности ее вязкости.

Серьезной теоретической, практической и экспериментальной проблемой остается влияние технологических факторов на состояние структуры волокнистых суспензий, без решения которой не гарантируется правомочность и полезность сопоставления результатов измерения на разных системах. Можно отметить, что, несмотря на большой объем накопленного экспериментального материала, практически отсутствуют данные, пригодные для сопоставления с теорией.

Важным, на наш взгляд, является исследование зависимости значения коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий, от отдельных факторов технологических процессов целлюлозно-бумажной промышленности, в частности процесса размола волокнистых полуфабрикатов, который представляет собой крупную технико-экономическую проблему.

Было бы целесообразно найти комплексный параметр, обеспечивающий взаимосвязь физического состояния волокнистых суспензий с качественными показателями процесса размола волокнистой массы и прочностными характеристиками готовых изделий (отливок). Таким обобщающим параметром может являться коэффициент динамической вязкости.

Для использования коэффициента динамической вязкости в технологических процессах целлюлозно-бумажного производства, особенно при размоле волокнистых полуфабрикатов низкой концентрации, необходимо определить значения этого коэффициента.

Использование значений коэффициента динамической вязкости, определенных экспериментально, позволяет спрогнозировать конструктивные параметры рабочих органов размольных машин, что может быть использовано при их проектировании, изготовлении и эксплуатации.

В связи с этим очевидна актуальность работ, посвященных исследованию коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажной промышленности, влиянию его на качественные показатели в процессе размола, разработке оптимальных режимов работы размольных установок с целью получения продукции, отвечающей требованиям стандартов и потребителей, снижению энергозатрат и повышению производительности размольных установок.

При определении численного значения вязкости волокнистой суспензии в первую очередь возникает вопрос о том, чем проводить измерение. И сразу появляются немалые трудности. Существует огромное количество способов определения вязкости дисперсных систем.

К сожалению, системного подхода к решению подобной задачи для суспензий различных концентраций и вида сырья волокнистого материала в ходе информационного поиска обнаружено не было. В связи с этим можно предположить, что для решения поставленной задачи можно идти двумя путями:

1. Использование специального вискозиметра, позволяющего определить коэффициент динамической вязкости для вышеуказанных суспензий. Этот путь позволяет решить частные задачи [2, 3].

2. Определение коэффициента динамической вязкости, заключающегося в использовании закона Ньютона, связывающего между собой динамическую вязкость и скоростные характеристики потока жидкости:

$$\mu = \frac{F_{сд} \cdot (r_2 - r_1)}{(\upsilon_1 - \upsilon_2) \cdot s}, \qquad (1)$$

где μ – коэффициент динамической вязкости, Па·с; $F_{сд}$ – сила сдвига, Н; $(r_2 - r_1)$ – расстояние между слоями жидкости, м; $(\upsilon_1 - \upsilon_2)$ – разность скоростей движения соседних слоев жидкости, м/с; s – площадь сдвига слоев, м^2.

С учетом вышеизложенных недостатков приборов и рекомендаций по их применению наиболее подходящий способ определения вязкости волокнистых суспензий, на наш взгляд, изложен в работе [4]. Он основан на определении времени истечения фиксированного объема жидкости, причем человеческий фактор с использованием секундомера исключен. В данном случае время истечения замеряется скоростной видеокамерой с последующей обработкой полученных результатов с помощью программы AVI MPEG ASF WMV Splitter. Данная программа позволяет замерить время истечения с точностью до 0,001 с.

Принципиальная технологическая схема работы предложенного вискозиметра представлена на рисунке 1.

Вывод предлагаемой формулы базируется на законе Ньютона, который является основополагающим:

$$\mu = \frac{\mu_в \cdot (\upsilon_2^в - \upsilon_1^в)^4}{(\upsilon_2^c - \upsilon_1^c)^4}, \qquad (2)$$

где $\mu_в$ – коэффициент динамической вязкости воды, Па·с; $(\upsilon_2^в - \upsilon_1^в)$ – разность скоростей движения соседних слоев воды, м/с; $(\upsilon_2^c - \upsilon_1^c)$ – разность скоростей движения соседних слоев суспензии, м/с.

На рисунке 2 представлена схема распределения скоростей волокнистых суспензий в поперечном сечении полости рабочего цилиндра.

С целью определения указанных параметров был использован специально разработанный в лаборатории кафедры МАПТ вискозиметр [5]. Прибор также позволяет регулировать скоростные характеристики волокнистых суспензий. Как известно, в вискозиметрах, принцип действия которых основан на замере времени истечения исследуемой жидкости, меняется объем при ее свободном истечении. Этот недостаток устранен, так как в данном вискозиметре обеспечивается принудительное движение жидкости с постоянной заданной скоростью.

На основании экспериментальных исследований по определению значений коэффициента динамической вязкости, с использованием вновь разработанного вискозиметра, получены результаты для различных волокнистых суспензий, которые хорошо согласуются с данными других исследователей [3, 6].

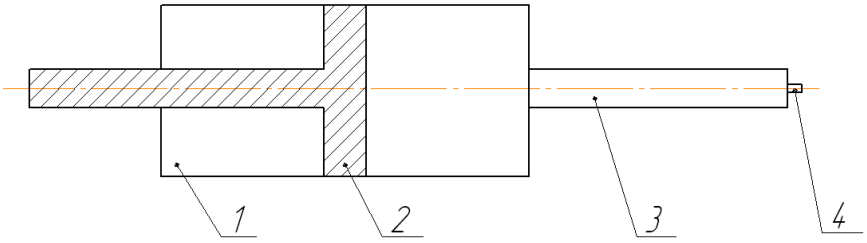


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема вискозиметра. 1 – рабочий цилиндр; 2 – поршень; 3 – удлинитель; 4 – насадка

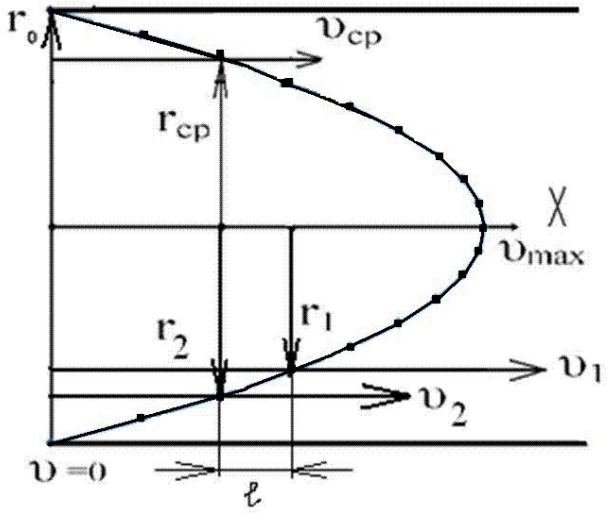


Рис. 2. Схема распределения скоростей жидкости в поперечном сечении полости рабочего цилиндра. υ_{max} – максимальная скорость потока м/с; $\upsilon_{ср}$ – средняя скорость потока, м/с; r_0 – радиус полости рабочего канала, м; $l = (\upsilon_1 - \upsilon_2)$ – разница скоростей соседних слоев, м/с; r_i – расстояние от оси полости рабочего канала до какой-либо точки живого сечения (соответствующей скорости), м

Список литературы

1. Бабурин С.В., Киприанов А.И. Реологические основы процессов целлюлозно-бумажного производства: Лесная промышленность. М., 1983. 192 с.
2. Терентьев О.А., Куров В.С. Реология и гидродинамика бумажной массы. Л., 1986. 81 с.
3. Реусов А.В., Кизин М.Г., Богословский В.Е. Вискозиметр для волокнистых суспензий // Бумажная промышленность. 1968. №9. С. 11–12.
4. Ерофеева А.А., Решетова Н.С., Ковалев В.И., Алашкевич Ю.Д. Определение коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 177–182.
5. Патент 2441217 (РФ). Способ измерения вязкости неньютоновских жидкостей / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, А.А. Ерофеева. 2012.
6. Апсит С.О., Килипенко А.В. Бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов. М., 1972. 88 с.

УДЕЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ ПРИ РАЗМОЛЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА РАЗМОЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНЕРЦИОННЫХ ТЕЛ

И.А. Воронин[1], Ю.Д. Алашкевич[2], Н.С. Решетова[1]

[1]Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия), e-mail: ivan_voronin@list.ru

[2]Институт химии и химической технологии СО РАН, пр. К. Маркса, 42., Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: chem@icct.ru

Размол бумажной массы является исключительно важным этапом технологии производства бумаги, в процессе которого стремятся придать волокнистому материалу необходимый фракционный состав с тем, чтобы обеспечить при отливе на бумагоделательной машине требуемую структуру и плотность бумажного листа [1].

Для обработки волокнистых полуфабрикатов применяется размольный аппарат с инерционным движением размольных тел (рис. 1).

Размол волокнистого материала в таком аппарате производится путем перекатывания инерционного тела по внутренней стенке размольного барабана под действием центробежной силы и силы трения, возникающей при вращении размольного стакана вокруг центрального вала и собственной оси.

Волокна обрабатываются между двумя рабочими поверхностями. Первая поверхность представляет собой инерционное тело, имеющие на боковой поверхности соответствующий зубчатый профиль, вторая – стенка барабана, имеющая наклонную накатку – насечку.

На экспериментальную установку получен патент на изобретение [2].

Общий вид установки представлен на рисунке 1.

Эффект размола в установке с инерционным движением размольных тел достигается за счет сил инерции; касательных сил сдвига при контакте ножей инерционного тела с ножами барабана; удельного давления в месте контакта ножей рабочего тела с ножами барабана при воздействии инерционных сил. В данной работе рассмотрим один из них.

Удельное давление при размоле волокнистых материалов в ножевых размалывающих машинах является одним из основных регулируемых факторов процесса размола. Высокое удельное давление при размоле приводит к преимущественной рубке волокон, низкое удельное давление – к их преимущественному фибриллированию [3].

Аналогичную картину можно предвидеть и в исследуемой размольной установке с использованием инерционных тел. Дело в том, что в качестве рабочих органов, непосредственно контактирующих друг с другом в процессе размола волокнистых материалов, выступают ножи инерционного тела и ножи внутренней боковой поверхности барабана в виде насечки.

Удельное давление в зоне контакта ножей p, Па, запишется:

$$\mathrm{p} = \frac{P_1}{F}, \qquad (1)$$

где P_1 – усилие, приходящееся в месте контакта инерционного тела с внутренней поверхностью барабана, Н; F – площадь перекрытия ножей инерционного тела с ножами внутренней боковой поверхности барабана, м^2.

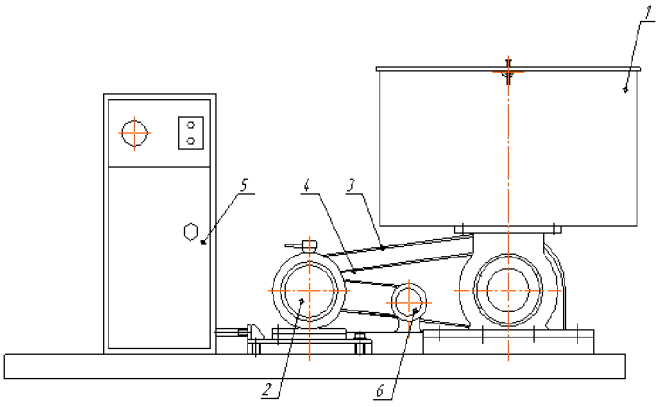


Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки с инерционным движением размольных тел: *1* – корпус; *2* – двигатель; *3* – кожух; *4* – ременная передача; *5* – блок управления; *6* – тахогенератор

Из формулы 1 следует, что удельное давление в зоне контакта ножей зависит от величины P_1, которая растет с увеличением окружной скорости вращения инерционных тел и площади контакта ножей инерционного тела с ножами барабана в зоне контакта «АБ» (рис. 2).

Для определения площади перекрытия ножей инерционного тела с ножами внутренней боковой поверхности барабана построим расчетную схему воздействия инерционного тела с внутренней поверхности барабана (рис. 2).

По данной схеме определим длину контакта поверхности инерционного тела с внутренней поверхностью барабана.

Длина дуги АБ, описываемой концом радиуса, пропорциональна величине центрального угла α.

Дуга АБ (длина контакта) определяется по формуле

$$АБ = \frac{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \alpha}{360} = \frac{\pi \cdot r \cdot \alpha}{180}, \quad (2)$$

где r – радиус инерционного тела равен 0,045 м; α – центральный угол дуги равен 13°.

При постоянной длине дуги контакта ножей АБ площадь их контакта зависит от угла расположения ножей на боковой поверхности инерционного тела относительно вертикальной оси (рис. 3).

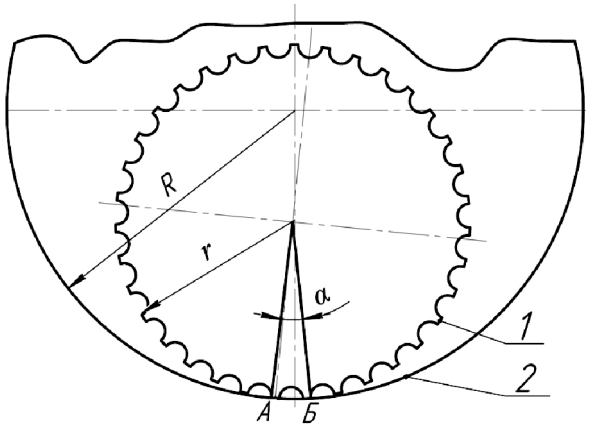


Рис. 2. Схема определения длины дуги контакта инерционного тела с внутренней поверхностью барабана: 1 – инерционное тело; 2 – барабан

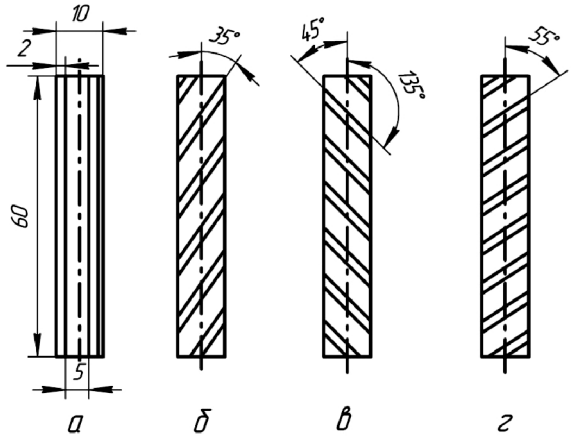


Рис. 4. Схемы отпечатков ножей инерционных тел при контакте с поверхностью барабана. Углы установки ножей инерционного тела относительно оси: *а* – 0°; *б* – 35°; *в* – 45° (135°); *г* – 55°

Геометрические фигуры, полученные после перекрытия ножей инерционного тела с ножами барабана, имеют вид трапеций и параллелограммов. Площади этих фигур определяются по известным формулам.

Площадь перекрытия ножей инерционного тела с ножами барабана F, м^2, определяется по формуле

$$F = \Sigma F_{трап} + \Sigma F_{пара-ма}, \quad (3)$$

где $F_{трап}$ – площадь трапеции, м^2; $F_{пара-ма}$ – площадь параллелограмма, м^2.

Результаты расчета удельного давления р, усилий в месте контакта с поверхностью барабана P_1 и площади размола представлены в таблице.

Расчетные значения основных факторов процесса размола

Площадь размола F, м^2	Частота вращения тела n, об/мин	Усилие P_1, Н	Давление p, Па
Угол установки ножей на инерционном теле относительно оси 0°			
0,00037	114	16,72	45189
	228	78,63	212514
Угол установки ножей на инерционном теле относительно оси 35°			
0,00051	114	16,72	32784
	228	78,63	154176
Угол установки ножей на инерционном теле относительно оси 45°(135º)			
0,00036	114	16,72	46444
	228	78,63	218417
Угол установки ножей на инерционном теле относительно оси 55°			
0,00044	114	16,72	38000
	228	78,63	178705

Из таблицы следует, что наибольшая поверхность перекрытия наблюдается у инерционного тела с углом установки ножей к оси равным 35°. При этом с уменьшением площади размола увеличивается удельное давление, приходящееся на эту площадь размола.

Вывод. Удельное давление в зоне контакта ножей зависит от величины силы, приходящейся в месте контакта инерционного тела с внутренней поверхностью барабана P_1, которая растет с увеличением окружной скорости вращения инерционных тел и площади контакта ножей инерционного тела с ножами барабана.

При постоянной длине дуги контакта ножей площадь их контакта зависит от угла расположения ножей на боковой поверхности инерционного тела относительно вертикальной оси.

Список литературы

1. Пашинский В.Ф. Машины для размола волокнистой массы. М., 1972. 160 с.
2. Патент 2314381 (РФ). Центробежный размалывающий аппарат / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, И.А. Воронин, В. Г. Васютин. 20.09.2009.
3. Фляте Д.М. Технология бумаги. М., 1986. 680 с.

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИИ НОЖА НА ПРОЦЕСС РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ В ЦБП

В.А. Кожухов, А.И. Ларионова, Н.Ю. Кожухова, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия), e-mail: vkozhukhov@mail.ru

Главная цель размола заключается в подготовке поверхности целлюлозных волокон к образованию межволоконных сил связей, приданию волокнам способности связываться между собой в прочный бумажный лист. Наибольший эффект воздействия на флокулярную массу происходит при движении волокнистой массы в стесненном межножевом пространстве размалывающих машин. При этом силовые воздействия могут развиваться по двум направлениям: во-первых, путем резания флокена острыми кромками скрещивающихся ножей, когда основная часть волокон не попадает в межножевой зазор, и, во-вторых, путем вязко-пластичной деформации флокена между рабочими поверхностями ножей [1].

Процесс механического разрезания флокена, сопровождающийся рубкой волокон, легко осуществляется на ножевой гарнитуре и не требует больших затрат энергии. Провести обработку массы с доминированием фибриллирующих воздействий значительно сложнее.

Удельная нагрузка на кромки ножей зависит от многих факторов, среди которых немаловажную роль играют конструктивные особенности ножевой гарнитуры. В частности, углы скрещивания ножей ротора и статора в процессе размола, их геометрические параметры. Для увеличения внешней удельной поверхности волокна и прочности межволоконных связей следует создавать нагрузки, работающие на растяжение волокон, и уменьшать режущее воздействие ножевой гарнитуры [2].

Снижение энергоемкости процесса размола происходит за счет изменения соотношения между нормальными и касательными составляющими нагрузки, действующей в зазоре рафинера. Соотношение сил менялось путем осуществления скоса рабочей поверхности ножа гарнитуры ротора дисковой мельницы. Скос рабочей

поверхности ножей ротора дисковой мельницы приводит к понижению коэффициента трения и позволяет более равномерно распределять нагрузку по ширине ножей, что и обусловливает более эффективную разработку волокон и снижение энергоемкости [1].

В ножевых размалывающих машинах доля рубленого волокна и волокна, подверженного ударным нагрузкам, может регулироваться рядом технологических факторов процесса размола, в числе которых общепризнанные факторы: время обработки, вид обрабатываемого материала, концентрация суспензии, удельное давление в зазоре между ножами или величина зазора и др. Но основным фактором, влияющим на качество помола в ножевых размалывающих машинах, кроме перечисленных выше, являются характер распределения усилия, как на кромках ножевой гарнитуры, так и на поверхностях сопряжения при скрещивании ножей ротора с ножами статора. Характер распределения этих усилий зависит, в первую очередь, от расположения ножей ротора и статора относительно друг друга. Для обеспечения основных ударных воздействий при контакте ножей необходимо создать условия, при которых угол скрещивания пересекающимися ножами при набегании рабочих поверхностей ротора на рабочие поверхности ножей статора приближался бы к нулю.

Цель исследований – повышение эффективности процесса размола волокнистых растительных полуфабрикатов в ножевой размольной установке, за счет создания конструктивных особенностей размольной гарнитуры, обеспечивающей ударный эффект воздействия на волокно, при контакте набегающих ножей ротора, с ножами статора, кромки которых имеют фаски с различными углами скосов.

В размольной установке (рис. 1) подвергалась размолу небеленая бисульфитная целлюлоза – полуфабрикат ООО «Енисейский ЦБК», с начальной степенью помола 18 °ШР (Шоппер-Риглера). Эксперимент проводился при концентрации от 1 до 3%, при частоте вращения ротора от 1000 до 2000 об/мин [4].

Для исследования гарнитуры с радиальным расположением ножей и имеющие скос фасок были спроектированы и изготовлены следующие виды размольных гарнитур дисковой мельницы (рис. 2) [3]. Для оценки полученных данных результаты приведены в сравнении с данными, полученными при размоле на традиционной восьмисекторной ножевой гарнитуре с углом скрещивания ножей 45°.

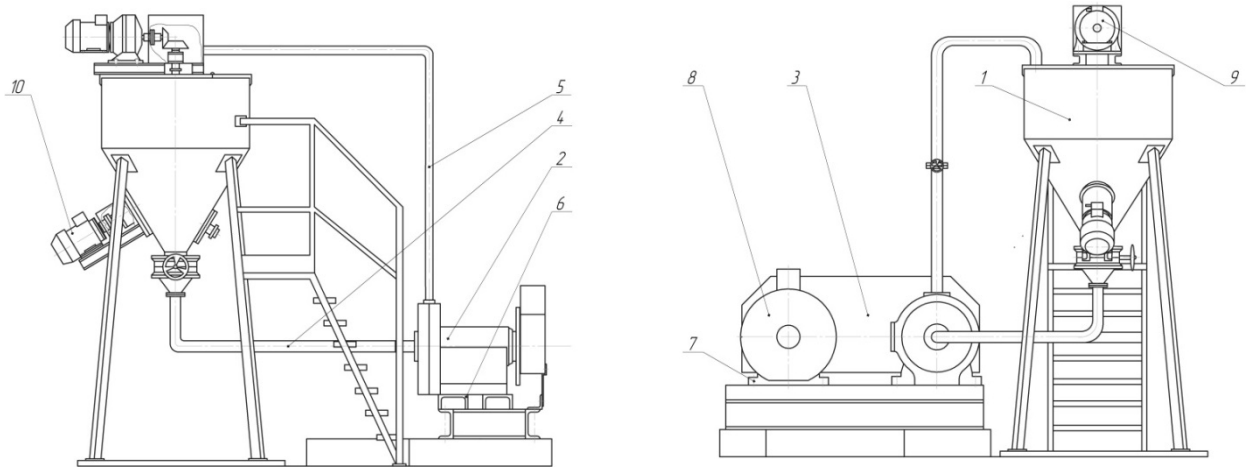


Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки: 1 – гидроразбиватель; 2 – дисковая мельница; 3 – ременная передача; 4 – труба нагнетательная; 5 – труба циркуляционная; 6 – рама; 7 – крепление; 8, 9, 10 – электродвигатель

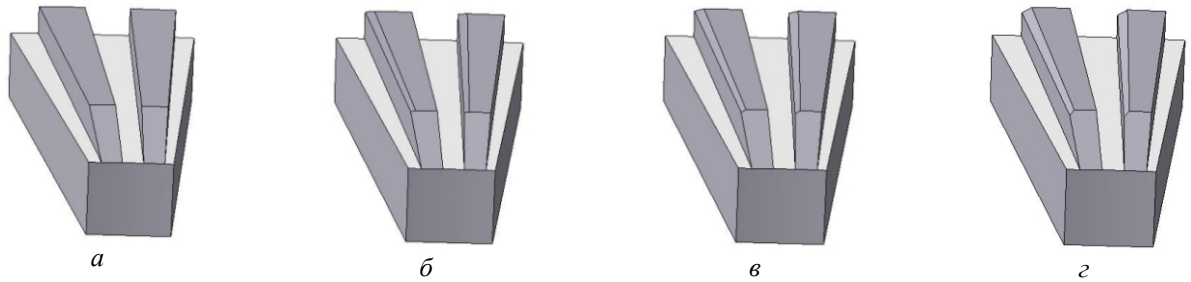


Рис. 2. Элементы ножевых гарнитур для размола волокнистых полуфабрикатов с радиальным расположением ножей: а – без скоса фаски, б – со скосом фаски 5°, в – со скосом фаски 15°, г – со скосом фаски 30°

Большой интерес вызывает исследование влияния прироста степени помола °ШР от времени для различных значений частоты вращения ротора. Из рисунка 3 следует, что наблюдается тенденция прироста степени помола с увеличением частоты вращения ротора, одновременно с этим нужно отметить, что прирост степени помола на гарнитуре с ударным эффектом несколько выше, чем для традиционной ножевой гарнитуры.

Тот факт, что для размола до определенного степени помола на гарнитуре с ударным эффектом требуется затратить меньшее время, положительно сказывается на удельном расходе электроэнергии. Вместе с тем в исследуемой гарнитуре наблюдается повышение большинства физико-механических характеристик.

Показанная на рисунке 4 зависимость средней длины волокна от степени помола °ШР, показывает, что наблюдается тенденция уменьшения средней длины волокна с увеличением степени помола. Вместе с тем изменение средней длины волокна при достижении определенной степени помола имеет меньшее значение по абсолютной величине, чем для гарнитуры, имеющей угол скрещивания между ножами.

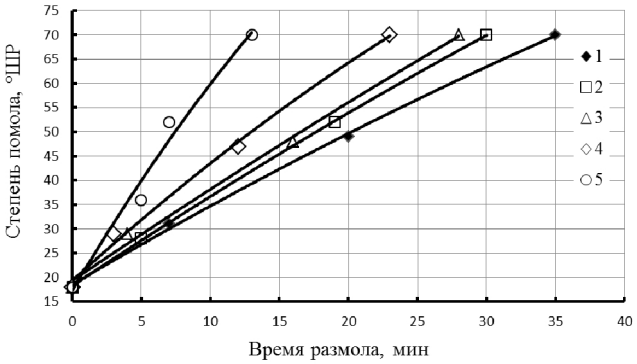


Рис. 3. Зависимость степени помола от времени размола: 1 – традиционная гарнитура; 2 – ударная гарнитура без скоса фаски; 3 – ударная гарнитура с фаской 5°; 4 – ударная гарнитура с фаской 15°; 5 – ударная гарнитура с фаской 30°

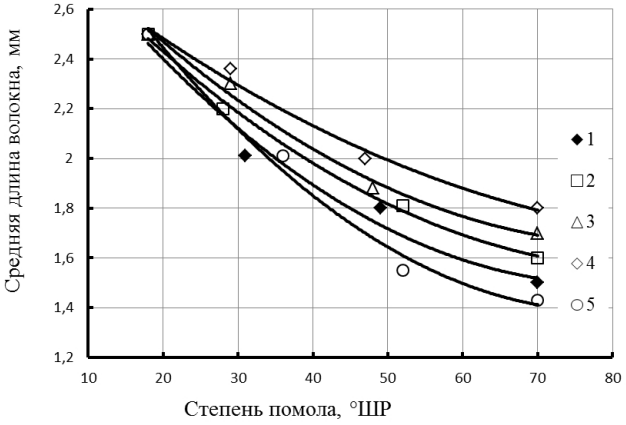


Рис. 4. Зависимость средней длины волокна от степени помола: 1 – традиционная гарнитура; 2 – ударная гарнитура без скоса фаски; 3 – ударная гарнитура с фаской 5°; 4 – ударная гарнитура с фаской 15°; 5 – ударная гарнитура с фаской 30°

Из данных рисунка 4 прослеживается меньшая тенденция укорачивания волокна с ростом степени помола на гарнитуре с ударным эффектом, в сравнении с традиционной гарнитурой. Объясняется это следующим: масса, попадая в зазор между ножами ротора и статора, испытывает ударную нагрузку кромок гарнитуры, так как между встречающимися ножами угол скрещивания равен нулю и подвергается в большей степени фибриллирующему воздействию, что положительно сказывается на сохранении исходной длины волокна.

Выводы. Интенсивность прироста степени помола увеличивается по мере увеличения углов скоса фасок ножей радиальной гарнитуры с ударным эффектом. Вместе с тем наиболее качественные показатели готовой продукции получены на гарнитуре со скосом фаски 15°.

Список литературы

1. Гончаров В.Н. Теоретические основы размола волокнистых материалов в ножевых машинах : дисс. ... докт. техн. наук. Л., 1990 433 с.
2. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: дисс. … докт. техн. наук. Красноярск, 1986. 370 с.
3. Патент 2314379 (РФ). Размалывающая гарнитура для дисковой мельницы / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.А. Кожухов. 10.01.2008.
4. Кожухов В.А. Размол волокнистых полуфабрикатов в размольных ножевых машинах при ударном воздействии на волокно: дисс. … канд. техн. наук. Красноярск, 2015. 162 с.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИСКОВОЙ РАЗМОЛЬНОЙ ГАРНИТУРЫ ОТ УГЛОВ СКРЕЩИВАНИЯ НОЖЕЙ РОТОРА И СТАТОРА

А.Ю. Вититнев, Ю.Д. Алашкевич, Н.Г. Чистова

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева,
пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия),
e-mail: Sanekvititnev@yandex.ru

Существует большое множество рисунков размольной гарнитуры для подготовки целлюлозного и макулатурного волокна, однако рисунки для подготовки древесного волокна на протяжении всех лет с момента их создания являются однотипными.

Основными технологическими параметрами, характеризующими эффективность размольной дисковой гарнитуры, используемой в быстроходных ножевых размалывающих установках, являются:

– количество точек пересечения (t) режущих кромок ножей ротора с ножами статора, участвующие в образовании секундной режущей длины (Ls) размольной гарнитуры в пределах единичного сектора [1];

– секундная режущая длина (Ls) ножевой гарнитуры, позволяющая оценить общую длину пересечения режущих кромок ножей ротора с ножами статора за одну секунду и характеризующая количество одновременно обрабатываемых волокон [1];

– циклическая элементарная длина (Lω.эл.), характеризующая среднюю длину волокна, «отрезаемую» за один оборот ротора в процессе контакта всех его ножей с ножами статора [1], и позволяющая определять эффективность процесса размола в сторону укорочения волокна или получения волокна длинноволокнистой фракции с наличием фибриллирования.

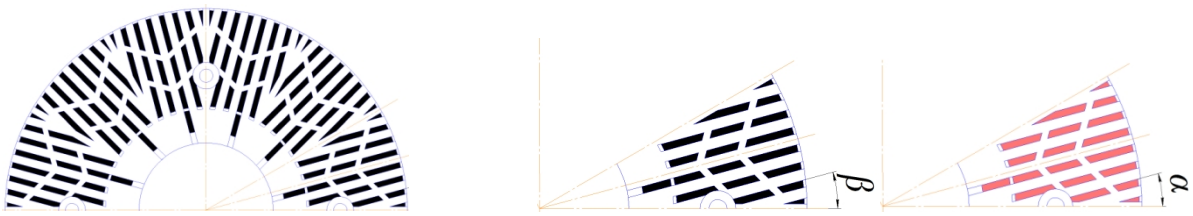
Кроме технологических параметров, на наш взгляд, значительное влияние на эффективность процесса размола оказывают такие геометрические особенности размольной гарнитуры, как отношение ширины межножевой канавки к высоте ножа, ширина ножа, ширина канавки, углы установки ножей ротора α и статора β относительно образующей единичного сектора и т.д.

Формирование основных технологических и конструктивных параметров (рис. 1) размольной гарнитуры, согласно результатам исследований авторов [1–3], зависят от углов скрещивания $\alpha_{скр}$, образующихся в результате набегания ножей ротора на ножи статора в процессе размола. При малых значениях углов скрещивания преобладает фибриллирующее воздействие, при больших значениях – преобладает укорачивающее воздействие на волокнистый полуфабрикат.

С целью оценки эффективности размольной гарнитуры для подготовки древесного волокна определены углы скрещивания ножей и их влияние на формирование технологических параметров, для чего, согласно методикам [3], в системе КОМПАС-3D V16 были выполнены прозрачные модели размольной гарнитуры, которые представлены на рисунке 2а-е при различном угле поворота ротора относительно статора. На рисунке 1 изображен общий вид размольной гарнитуры и ее единичного сектора статора и ротора.

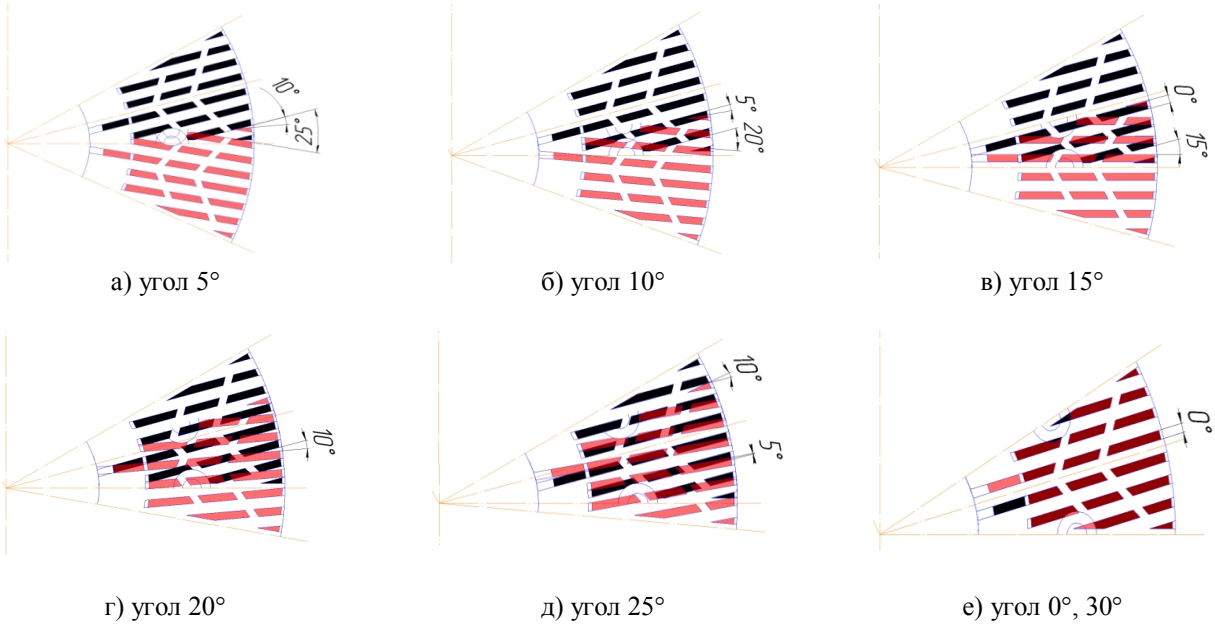
Используя пакет прикладных программ КОМПАС-3D V16, графоаналитическим методом [2] были определены углы скрещивания ножей, а также при помощи инструментальной панели системы, найдена рабочая поверхность размольной гарнитуры при угле поворота ротора от 0 до 30°. Результаты измерений сведены в таблицу.

Как следует из таблицы, для данного рисунка гарнитуры при повороте ротора относительно статора величина значений углов скрещивания ножей изменялась от 0 до 25°, формируя при этом различную по площади поверхность размола, наибольшая из которых была зафиксирована при угле скрещивания $\alpha_{скр}$ = 0°, наименьшая – при $\alpha_{скр}$ = 10°.



статор ротор

Рис. 1. Общий вид размольной гарнитуры и ее единичного сектора статора и ротора



а) угол 5° б) угол 10° в) угол 15°

г) угол 20° д) угол 25° е) угол 0°, 30°

Рис. 2. Прозрачные модели единичных секторов размольной гарнитуры в рабочем состоянии при угле поворота ротора относительно статора

Измеренные углы скрещивания ножей гарнитуры и образуемая при этом поверхность размола

Угол поворота ротора относительно статора, ω, °	Площадь перекрытия ножами ротора ножей статора, %								Поверхность размола, F, м^2
	Угол скрещивания ножей ротора с ножами статора, $\alpha_{скр}$, °						Угол трения волокнистого материала о кромки ножей, φ, °		
	0°	5°	10°	15°	20°	25°	$\alpha_{скр} \le 2\varphi$	$\alpha_{скр} \succ 2\varphi$	
0°, 30°	100%	–	–	–	–	–	100%	–	0,016
5°, 25°	–	85%	5%	–	–	10%	90%	10%	0,007
10°, 20°	–	5%	65%	–	30%	–	70%	30%	0,005
15°	5%	–	–	95%	–	–	5%	95%	0,006

Основные технологические параметры размольной гарнитуры были определены согласно разработанным методикам для оценки эффективности размольных гарнитур, при использовании современного пакета программ Matlab [1], с учетом всех нагрузок и конструктивных параметров гарнитуры для полученных углов скрещивания. На рисунке 3 представлены зависимости секундной режущей длины (Ls) и количества точек пересечения (t) от угла поворота размольной гарнитуры ротора относительно статора в пределах единичного сектора.

Анализируя графические зависимости, представленные на рисунке 3, можно отметить, что при повороте ножевой гарнитуры ротора относительно статора от 0 до 2° и от 25 до 30° образуется минимальное количество точек пересечения (t), соответственно, равно 2 и 6 шт., при этом секундная режущая длина (Ls) размольной гарнитуры достигает максимальных значений до $4{,}2503 \cdot 10^7$ мм/с. При угле поворота ножевой гарнитуры ротора от 5 до 23°, количество t составляет до 12 шт., а Ls при этом возрастает до $1{,}0652 \cdot 10^7$ мм/с.

Значения основных технологических показателей для размольной гарнитуры, используемой в производственных условиях на сегодняшний день, составляют: t – 150 шт., Ls – 3480 м/с, Lω.эл. – 1,42 м.

Результаты расчетов основных технологических параметров принципиально новой размольной гарнитуры для подготовки древесного волокна в быстроходных дисковых мельницах сведены в таблице 2.

Анализируя полученные результаты исследования, можно отметить, что изменение углов скрещивания ножей ротора относительно ножей статора в значительной степени влияют на значения технологических параметров размольной гарнитуры. Чем меньше углы скрещивания ножей ротора и статора, тем меньше количество точек пересечения (t) и больше значения секундной режущей длины и, соответственно, циклической элементарной длины, что обеспечивает высокую эффективность процесса подготовки древесного волокна в дисковых размольных установках.

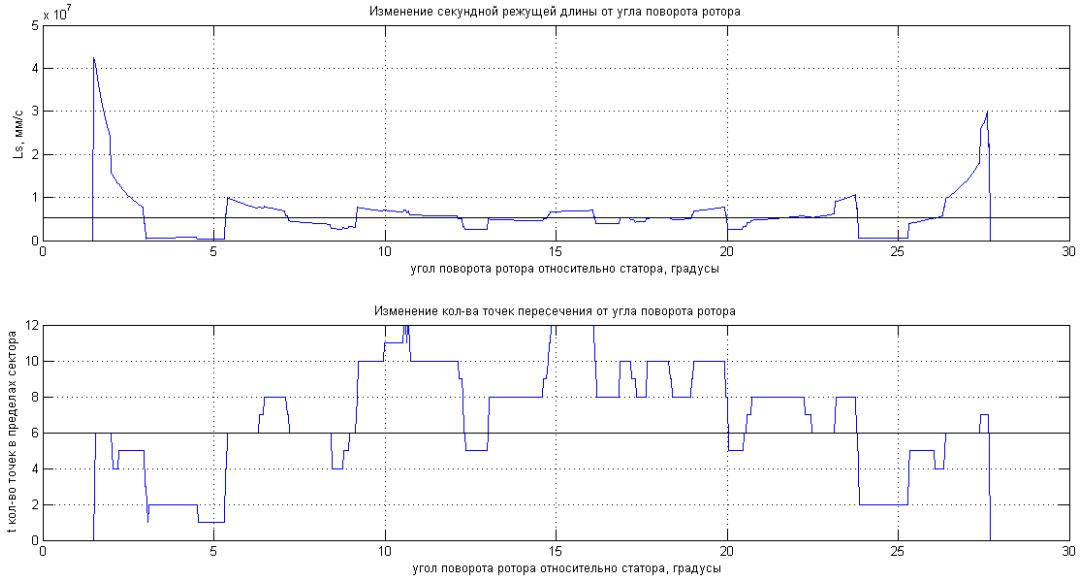


Рис. 3. Зависимости секундной режущей длины и количества точек пересечения от угла поворота размольной гарнитуры ротора относительно статора

Таблица 2. Основные расчетные технологические и конструктивные показатели предлагаемой размольной гарнитуры

Угол, °			t, шт.	L_S, м/с	$L_{ω.эл}$, м	поверхность размола, F, м^2
α	β	γ				
15	15	0–25	70–72	5310–5325	4,31–4,55	0,005–0,016

Список литературы

1. Набиева А.А. Оценка влияния и совершенствования основных технологических параметров ножевых размалывающих машин : дисс. … канд. техн. наук. Красноярск, 2004. 182 с.
2. Ковалев В.И. Размол волокнистых полуфабрикатов при различном характере построения рисунка ножевой гарнитуры : дисс. … канд. техн. наук. Красноярск, 2007. 209 с.
3. Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И., Набиева А.А.. Влияние рисунка гарнитуры на процесс размола волокнистых полуфабрикатов: монография. Часть 1. Красноярск, 2010. 168 с.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ПАРАМЕТРА РАБОТЫ БЕЗНОЖЕВОЙ УСТАНОВКИ НА ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА

Р.А. Марченко, В.И. Шуркина, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева,
пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия),
e-mail: r.a.marchenko@mail.ru

Одним из экологически перспективных и экономически привлекательных путей наращивания производства бумаги является использование в ее композициях вторичных волокон (оборотный брак, макулатура). Использование вторичного волокнистого сырья для производства бумаги и картона приводит к расширению сырьевой базы и уменьшению зависимости промышленных предприятий от обеспечения первичным волокнистым сырьем.

В зависимости от способов производства волокнистых полуфабрикатов, исходного состояния сырья и с учетом переработки вторичного сырья применяются различные виды ножевого и безножевого размалывающего оборудования [1].

Безножевые способы обработки волокнистой массы еще недостаточно изучены. Поэтому при работе на аппаратах этого вида, наряду с получаемыми высокими физико-механическим показателями получаемой продукции, затраты электроэнергии на размол еще значительны.

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 [2].

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.

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 [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 [4].

Результаты экспериментальных исследований, проведенных в лаборатории кафедры МАПТ СибГАУ, подтвердили теоретические исследования по определению комплексного параметра эффективности процесса размола и влияние его на основные технологические параметры процесса размола. В частности, на комплексный параметр оказывает влияние скорость истечения волокнистой суспензии, скорость вращения приемного устройства и конструктивные параметры этого устройства, что, в конечном счете, оказывает влияние на процесс размола [4].

Для решения основных задач исследования использовалась экспериментальная установка «струя-преграда», а в качестве исследуемого волокнистого полуфабриката использовалась макулатура марки МС–1А, концентрацией 1%.

На рисунке 1 представлена зависимость продолжительности размола волокнистого полуфабриката от комплексного параметра при степени помола 50^0 ШР. Как следует из графика, с увеличением значения комплексного параметра наблюдается снижение продолжительности обработки волокнистой суспензии до определенного момента, а затем продолжительность размола увеличивается.

На наш взгляд, это объясняется тем, что с увеличением значения комплексного параметра возрастает число контактов струи суспензии с лопатками, что в свою очередь повышает кавитационный эффект и уменьшает продолжительность размола. Однако дальнейшее повышение комплексного параметра приводит к перекрыванию лопастей подвижной преграды друг другом и приводит к затоплению струи, величина силы удара струи о преграду сводится к минимуму, что приводит к уменьшению скорости вращения подвижной преграды, это в свою очередь сказывается на числе контактов струи волокнистой суспензии с элементами подвижной преграды, что резко снижает прирост градуса помола.

На рисунке 2 представлен график зависимости удельного расхода электроэнергии от комплексного параметра для разработки волокнистого полуфабриката до степени помола 50 ^{o}ШР. На графике видно, что удельный расход электроэнергии с увеличением значения комплексного параметра имеет тенденцию снижения, а затем начинает расти. На наш взгляд, это объясняется тем, что на значение комплексного параметра эффективности процесса размола существенное влияние оказывает изменение количества лопастей на подвижной преграде, а их количество влияет на продолжительность обработки, что в свою очередь сказывается на удельном расходе электроэнергии.

Для сравнения качества размола волокнистой массы в зависимости от комплексного параметра определялись бумагообразующие показатели разработанной массы и физико-механические показатели готового продукта при степени помола 50 °ШР (рис. 3).

Как следует из графика, с увеличением значения комплексного параметра наблюдается увеличение бумагообразующих показателей до определенного момента, а затем они снижаются.

На наш взгляд, это объясняется тем, что с увеличением значения комплексного параметра продолжительность воздействия на волокнистую суспензию уменьшается до определенного момента, а затем продолжительность обработки растет. Более продолжительное воздействие на волокнистый материал оказывает негативное влияние на бумагообразующие показатели разработанной массы, которые, как известно, влияют на процесс листообразования бумажного полотна, а качество последнего, в свою очередь, определяется физико-механическими характеристиками.

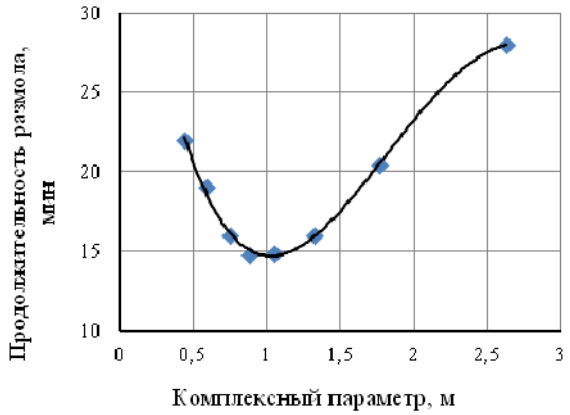


Рис. 1. Зависимость продолжительности размола от комплексного параметра

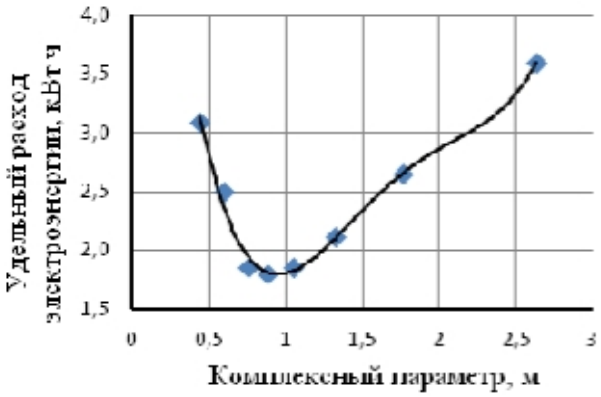
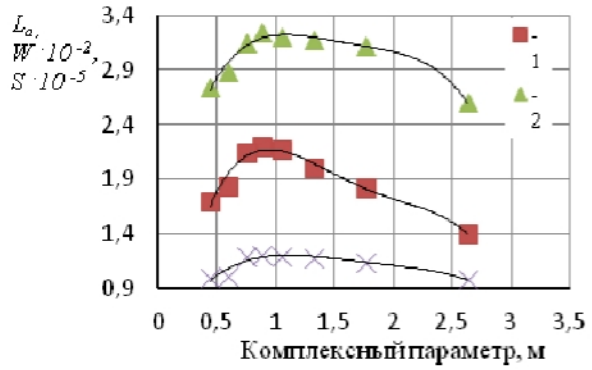
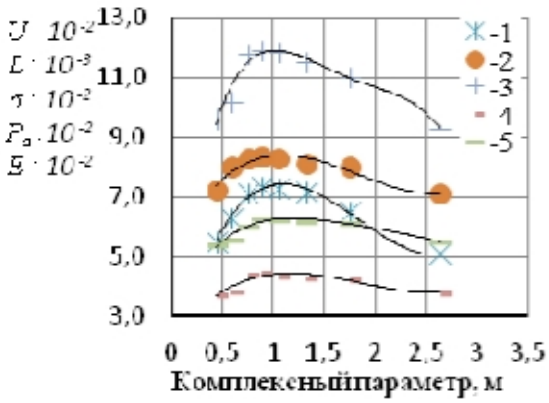


Рис. 2. Зависимость удельного расхода электроэнергии от комплексного параметра



а



б

Рис. 3. Основные бумагообразующие показатели волокнистой массы (а) и физико-механические характеристики готовой продукции (б) в зависимости от комплексного параметра: а) 1 – среднеарифметическая длина волокна, мм; 2 – водоудерживающая способность (по Джайме), %; 3 – внешняя удельная поверхность, $м^2/кг$; б) 1 – сопротивление излому (число двойных перегибов), ч. дв. пер; 2 – разрывная длина, м; 3 – межволоконные силы связи, $Н/мм^2$; 4 – сопротивление продавливанию, кПа; 5 – сопротивление раздиранию, Н

Список литературы

1. Марченко Р.А., Шуркина В.И., Алашкевич Ю.Д. Сравнительный анализ качественных показателей вторичного волокнистого материала от способа размола // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 2015. С. 424–428.
2. Алашкевич Ю.Д., Решетова Н.С., Невзоров А.И., Барановский А.П. Гидродинамические явления при безножевой обработке волокнистых материалов: монография. Красноярск, 2004. 80 с.
3. 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.
4. Марченко Р.А., Шуркина В.И., Лошкарева Т.А., Решетова Н.С. Интенсивность процесса размола вторичного волокнистого сырья при использовании безножевой установки // Решетневские чтения: материалы XX Юбилейной междунар. науч.-практ. конф., посвящ. памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева. Красноярск, 2016. Ч. 2. С. 316–318.

IV. БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

АЭРОБНАЯ БИОКОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛЛИГНИНА ДРЕВЕСИНЫ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ

И.П. Иванов, М.И. Теремова, А.О. Еремина, В.В. Головина, Н.В. Чесноков

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

Одним из способов переработки отходов лесозаготовительных и деревообрабатывающих предприятий является микробиологическая деградация растительных материалов, важная составная часть которых – лигнин (высокомолекулярный нерастворимый неупорядоченный ароматический полимер) [1]. По сравнению с другими растительными компонентами деструкция лигнина протекает наиболее трудно [2, 3]. Биологическими агентами, разрушающими структуру лигнина, могут служить некоторые бактерии, микроорганизмы почвы и воды, дереворазрушающие грибы [4-6].

Цель данной работы – сопоставление состава твердых продуктов биоконверсии этаноллигнина (ЭЛ) пихты сибирской смешанными культурами микроорганизмов: древесноразрушающими микроскопическими грибами, бактериями, низшими грибами, актиномицетами и бактериями.

В качестве исходного сырья для проведения аэробной биоконверсии использовали ЭЛ, полученный автоклавным методом из опилок пихты сибирской при температуре 200 °С (скорости нагрева 8°С/мин), продолжительности выдержки при заданной температуре 180 мин., загрузке 100 г а.с. опилок и 1 л 60% об. раствора этанола. Выделение ЭЛ из реакционной смеси проводили по методике, описанной в [7].

Образцы для выделения микроорганизмов были отобраны из разложившихся древесных отходов и почвопокровного слоя; в работе также применяли культуру штамма бактерий *Acinetobacter calcoaceticus ВКПМ В-4833.*

Эксперименты по биотехнологической переработке ЭЛ проводили в ферментерах объемом 2 л с постоянным перемешиванием и аэрацией воздухом, поддерживали температуру от 32 до 35 °С; pH среды 6,5–7,0. В ферментер вносили 400 мл солевой среды; 200 мл инокулята; 5 г ЭЛ; 0,1 г пептона; 0,5 г крахмала. Состав солевой среды (г/л): $(NH_4)_2SO_4$ – 2,0; KH_2PO_4 – 1,0; $MgSO_4$ – 0,2; 5 мл раствора микроэлементов (состав в г/л): $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ – 5,4; $ZnSO_4$ – 1,44; $MnSO_4$ – 1,11; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 0,25; $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,28; pH среды 6,7–7,0.

В качестве инокулята были использованы следующие варианты смешанных культур микроорганизмов: *Penicillium + Aspergillus*; *Pseudomonas sp.*; *Pseudomonas sp. + Agrobacterium sp.*; Pseudomonas *sp. + Actinomicetus*; *Pseudomonas sp. + Bacillus subtilis + Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833; *Pseudomonas sp. + Agrobacterium sp. + Penicillium*. Инокулят для работы выращивали при перемешивании в течение 5 суток на колбах объемом 500 мл с добавлением 1 г ЭЛ, 10 г глюкозы и 0,1 г танина.

Продолжительность биопереработки составляла 8 сут. Исключением являются эксперименты по биопереработке в присутствии смешанной культуры бактерий, состоящей из бактерий рода *Pseudomonas*, *Bacillus subtilis* и штамма *Acinetobacter calcoaceticus ВКПМ В-4833*: продолжительность процесса варьировали от 24 до 60 ч. После выгрузки из ферментера продукты биомодификации ЭЛ сушили в сушильном шкафу камерного типа с принудительной вентиляцией при температуре 50°С до постоянной массы.

Проведенными исследованиями (табл. 1) было показано, что в результате воздействия микроскопических грибов *Penicillium + Aspergillus* (1) и смешанной культуры бактерий и грибов *Pseudomonas+ Agrobacterium + Penicillium* (2) степень превращения ЭЛ не превышает 15,0–18,8%.

Под действием бактерий и их смесей (образцы 3–5) степень биоконверсии лигнина возрастает и достигает своего максимального значения (32,6%) в присутствии бактерий рода *Pseudomonas* (3). Сопоставимая степень биоконверсии лигнина (32,4–32,5%) наблюдалась и в случае воздействия смешанной культуры бактерий *Pseudomonas sp. + Bacillus subtilis + Acinetobacter calcoaceticus ВКПМ В-4833* (6-8), но при уменьшении продолжительности процесса от 8 сут. до 24–60 ч. Причем скорость конверсии ЭЛ в присутствии вышеуказанных микроорганизмов достигает своего максимального значения ($67{,}5 \cdot 10^{-3}$ г/ч) в первые 24 ч, при дальнейшем увеличении продолжительности процесса степень превращения ЭЛ (32,4–32,5%) практически не изменяется.

Полученные микрофотографии начального и конечного периода аэробной переработки ЭЛ вышеуказанной смешанной культурой бактерий наглядно показывают, что в процессе жизнедеятельности микроорганизмов (высокая их плотность) идет активная биоконверсия ЭЛ (появление мелкодисперсной фракции ЭЛ), одновременно с которой происходит рост количества белковой массы.

Таблица 1. Конверсия этаноллигнина под действием микроорганизмов (8 суток)

№, п/п	Образец микроорганизмов (номер образца)	Степень конверсии ЭЛ, %	Скорость конверсии ЭЛ, г/ч×10^{-3}
1	*Penicillium* + *Aspergillus* (1)	15,00	3,9
2	*Pseudomonas sp.*+ *Agrobacterium* + *Penicillium* (2)	18,80	4,9
3	*Pseudomonas* (3)	32,64	8,9
4	*Pseudomonas* + *Actinomicetus* (4)	32,20	8,4
5	*Pseudomonas* + *Agrobacterium* (5)	25,30	6,6
6*	*Pseudomonas sp.* + *Bacillus subtilis* + *Acinetobacter calcoaceticus*	32,40	67,5
7*	*ВКПМ В-4833*	32,50	33,8
8*		32,50	27,1

* Продолжительность процесса: 6 – 24 ч; 7 – 48 ч; 8 – 60 ч.

Установлено, что наибольшее содержание углерода (70,8% мас.) отмечено для продукта (табл. 2), обработанного смесью микроскопических грибов *Penicillium* + *Aspergillus* (1). Для указанного образца наблюдалась также и наименьшее значение конверсии ГПВ (11,6%; рисунок). В результате воздействия бактерий (*Pseudomonas; Pseudomonas* + *Agrobacterium; Pseudomonas* + *Actinomicetus*; 3–5), а также смеси грибов и бактерий (*Pseudomonas* + *Agrobacterium* + *Penicillium*, 2) отмечено снижение содержания углерода на 1–23% отн. Наиболее значительное уменьшение содержания углерода – в образце 4 (*Pseudomonas* + *Actinomicetus*), для которого характерен и меньший выход ГПВ (61,6% мас.), но при самом большом содержании кислородсодержащих веществ: атомное соотношение O/C достигает величины 1,34.

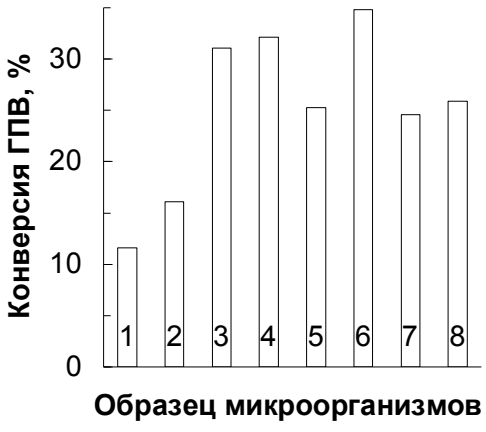
Для образца 6 (*Pseudomonas sp.*+*Bacillus subtilis* + *Acinetobacter calcoaceticus ВКПМ В-4833*, 24 ч) также характерно достаточно высокое содержание кислородсодержащих соединений (атомное соотношение O/C 1,27), но ГПВ претерпели более существенные изменения: степень их конверсии составила 34,7% мас. (рис.). Дальнейшее увеличение продолжительности переработки до 48 и 60 ч сопровождается уменьшением содержания кислородсодержащих соединений (атомное соотношение O/C 0,40 и 0,34, соответственно), но при этом отмечается увеличение выхода ГПВ до 67,3–68,5% мас. (59,2% мас. при 24 ч), что, по-видимому, свидетельствует о деструкции ГПВ на более мелкие фрагменты.

Таким образом, максимальная конверсия этаноллигнина пихты сибирской (32,6%) достигнута при проведении его аэробной биомодификации бактериями рода *Pseudomonas* (при продолжительности процесса 8 суток). При практически той же величине деструкции этаноллигнина (32,4%) применение смешанной культуры бактерий *Pseudomonas sp.* +*Bacillus subtilis* + *Acinetobacter calcoaceticus ВКПМ В-4833* позволяет существенно снизить (в 8 раз) продолжительность процесса.

Таблица 2. Основные характеристики продуктов аэробной биопереработки этаноллигнина

Образец микроорганизмов (номер образца)		C, %	H, %	Атомные соотношения		Выход ГПВ, % на а.с.
				H/C	O/C	
Penicillium + *Aspergillus* (1)		70,8	3,8	0,64	0,27	80,3
Pseudomonas sp.+ *Agrobacterium sp.* + *Penicillium* (2)		64,9	5,7	1,05	0,34	76,2
Pseudomonas (3)		57,3	6,1	1,28	0,48	62,6
Pseudomonas sp. + *Actinomicetus* (4)		51,8	5,8	1,34	0,62	61,6
Pseudomonas sp. + *Agrobacterium sp.*(5)		67,1	6,1	1,09	0,30	67,9
Pseudomonas +*Bacillus subtilis* + *Acinetobacter calcoaceticus ВКПМ В-4833*	(6)*	58,8	6,2	1,27	0,45	59,2
	(7)*	61,2	5,9	1,16	0,40	68,5
	(8)*	64,7	6,2	1,15	0,34	67,3

*Продолжительность процесса: 6 – 24 ч; 7 – 48 ч; 8 – 60 ч



Влияние микроорганизмов на конверсию гуминоподобных веществ (ГПВ) в образцах биообработанного этаноллигнина пихты сибирской (нумерация образцов – как в табл. 1, 2)

Список литературы

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 2010. 624 с.
2. Рабинович М.Л., Болобова А.В., Кондращенко В.И. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов. Кн. 1. Древесина и разрушающие ее грибы. М., 2001. 264 с.
3. Bholay A.D., Bokhataria Bravna V., Jadhad Priyanka U. et al. Bacterial lignin peroxidase: A tool for biobleaching and biodegradation of industrial effluents // Univ. J. Environ. Res. Technol. 2012. Vol. 2, N1. Pp. 58–64.
4. Грушников О.П., Антропова О.Н. Микробиологическая деградация лигнина // Успехи химии. 1975. Т. XLIV, вып. 5. С. 935–967.
5. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Лунева Т.А. Воздействие гриба рода *Trichoderma* на лигнин коры древесных пород // Катализ в промышленности. 2014. №6. С. 64–70.
6. Kersten P., Cullen D. Extracellular oxidative systems of the lignin-degrading *Basiodiomycete Phanerochaete chrysosporium* // Fungal Genetics and Biology. 2007. Vol. 44. Pp. 77–87.
7. Wildschut J., Smit A., Reith J., Huijgen W.J. Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose // Bioresource Technology. 2013. Vol. 135, N5. Pp. 58–66.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ЕГО БИОКОНВЕРСИЮ КУЛЬТУРАМИ *PLEUROTUS*

В.В. Тарнопольская, Е.В. Алаудинова, П.В. Миронов, А.С. Саволайнен

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия), e-mail: veronichkat@mail.ru

На деревообрабатывающих предприятиях Красноярского края наибольшую долю отходов составляют опилки сосны, что связано с широким распространением этой породы в регионе, относительно простой механической обработкой ее древесины, эстетическими и экологическими свойствами; объем опилок может достигать 20% от объема обрабатываемого сырья [1]. При этом до сегодняшнего дня опилки в основном складируются, превращаясь в неутилизируемый отход производства, который зачастую представляет, кроме экологической, еще и пожарную опасность. Помимо древесных отходов в регионе накапливаются многотоннажные отходы сельскохозяйственных растений, которые не находят эффективного применения. Например, у топинамбура перерабатываются лишь клубни. Однако учитывая его физиолого-биохимические характеристики, вегетативную часть топинамбура необходимо рассматривать как перспективное и ценное сырье для расширения кормовой базы животноводства.

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений утилизации растительных отходов является их микробиологическая конверсия, позволяющая не только в значительной мере расширить сырьевую базу промышленной биотехнологии, существенно уменьшить загрязнение окружающей среды, но и ликвидировать дефицит высококачественных, богатых белком кормовых продуктов, испытываемый сегодня сельским хозяйством.

Перспективными продуцентами при биоконверсии растительных отходов являются базидиомицеты рода *Pleurotus*, имеющие относительно высокую скорость роста, развитую мультиферментную систему, позволяющую им использовать в своем питании как целлюлозу и другие полисахариды, так и лигнин [2]. Эффективная подготовка растительного сырья методом гидродинамического размола повышает доступность его лигноцеллюлозного комплекса действию ферментов продуцента, увеличивает степень утилизации, выход продукта и сокращает продолжительность процесса.

В работе использовали штаммы *Pleurotus ostreatus* PO-4.1 и *Pleurotus djamor* PD-3.2, чистые культуры которых выделены из коммерческих плодовых тел. Штаммы культивировали в лабораторном биореакторе «CeCa» (Великобритания), условия культивирования описаны в [3]. Химический состав растительного сырья, глубинных культур и кормовых продуктов устанавливали с помощью принятых в химии и биохимии методов [4–7]. Гидродинамическую активацию растительного сырья (сосновые опилки и вегетативная часть топинамбура) проводили на кавитационном гидроударном диспергаторе [8] в водной среде в течение 30 мин (содержание сухих веществ в суспензии – до 10% по массе). Фракционный состав и размеры частиц сырья определяли с помощью набора сит и аналитической просеивающей машины Retsch AS 200 control (Германия).

Для оценки воздействия гидродинамической активации на свойства опилок и топинамбура исследован химический состав сырья до и после обработки на кавитаторе (табл. 1).

До предобработки в опилках доминировали трудногидролизуемые полисахариды (ТГП) и лигнин – общая доля 70%; в топинамбуре также преобладали ТГП и лигнин. Содержание легкодоступных углеводов – моносахаридов и легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП) – у топинамбура почти вдвое превышает таковое в опилках.

После гидродинамической активации и в опилках, и в топинамбуре содержание ЛГП повысилось почти на 10%. Столь значительное увеличение, вероятно, связано с частичным разрушением волокон целлюлозы, в первую очередь, более лабильной аморфной ее части под воздействием кавитации. Это подтверждается соответствующим снижением содержания ТГП. Уменьшилось содержание водорастворимых веществ (ВВ), в том числе моносахаридов – до ничтожно малого уровня, что связано с их экстракцией, протекавшей при гидродинамической активации.

Исследование фракционного состава показало, что в исходных опилках преобладала фракция более 2 мм, в топинамбуре – 1–2 мм. После обработки у того и другого сырья наибольшую долю составляла фракция менее 100 мкм (табл. 2).

Для получения посевного материала для микробиологической переработки растительного сырья проведено глубинно-твердофазное культивирование обоих штаммов на жидкой среде с добавлением 3% активированных опилок или топинамбура (табл. 3).

Таблица 1. Состав растительного сырья

Наименование	Содержание, % от а.с.м. сырья			
	опилки исходные	опилки активированные	топинамбур исходный	топинамбур активированный
Водорастворимые вещества, в т.ч.:	9,40	6,40	23,10	16,46
моносахариды	0,59	0,15	9,01	0,70
ЛГП	14,20	21,12	18,69	28,26
ТГП	40,20	31,96	26,32	20,36
Лигнин	32,10	35,10	18,91	22,29
Белок	–	–	3,61	3,24
Зола	3,42	3,20	3,07	3,02
Перевариваемость	21,85	25,60	33,68	39,82

Примечание. Приведены средние результаты трех параллельных экспериментов, относительная стандартная ошибка опыта не превышала 5%.

Таблица 2. Фракционный состав растительного сырья до и после гидродинамической активации

Разделение исходного сырья ситовым методом		
фракция, мм	опилки исходные, %	топинамбур исходный, %
0–1	12,00	16,50
1–2	35,50	58,25
более 2	52,50	25,25
Разделение гидродинамически активированного сырья на ситовой машине Retsch AS 200 control		
ячейка сетки, мкм	опилки активированные, %	топинамбур активированный, %
100	70,34	82,67
80	1,59	2,64
63	4,66	1,63
40	4,53	1,35
20	3,92	2,17
менее 20	14,95	9,54

Примечание. Приведены средние результаты трех параллельных экспериментов, относительная стандартная ошибка опыта не превышала 5%.

Таблица 3. Основные показатели процесса глубинно-твердофазного культивирования

Вид растительного субстрата	Продуцент			
	P. ostreatus PO-4.1		*P. djamor* PD-3.2	
	суммарный белок, % а.с.м. продукта	степень биоконверсии субстрата, % от исходного сырья	суммарный белок, % а.с.м. продукта	степень биоконверсии субстрата, % от исходного сырья
Опилки сосновые	6,51	31,22	5,27	27,18
Опилки сосновые активированные	9,82	43,14	8,61	34,14
Вегетативная часть топинамбура	10,57	59,82	12,04	64,01
Вегетативная часть топинамбура активированная	13,04	65,64	15,51	78,21

Примечание. Приведены средние результаты трех параллельных экспериментов, относительная стандартная ошибка опыта не превышала 5%.

Степень конверсии растительного сырья рассчитана с учетом убыли его массы и содержания белка в засевной глубинной культуре. Видно, что степень конверсии активированных опилок увеличивается примерно на 30% при культивировании *P. ostreatus* и на 20% – *P. djamor*. В случае топинамбура меньшее влияние гидродинамической обработки объясняется его изначально более благоприятным химическим составом (см. таблицу 1). Штамм *P. ostreatus* РО-4.1 лучше приспосабливается к субстрату, содержащему опилки: степень конверсии исходных опилок на 13% выше, чем у *P. djamor* PD-3.2, а активированных опилок – выше на 20%.

Итак, использование гидродинамической активации на стадии получения посевного материала является перспективным способом обработки растительного сырья перед его микробиологической конверсией, поскольку позволяет адаптировать штаммы-продуценты к сырью, активировать их мультиферментные комплексы и в дальнейшем провести процесс твердофазного культивирования на этих видах сырья в более короткий срок, наиболее полно утилизировать лигноуглеводный комплекс сырья и получить наибольший выход обогащенного белком продукта.

Список литературы

1. Баяндин М.А., Ермолин В.Н., Елисеев С.Г. Влияние механоактивации на аутогезионные свойства древесины // Хвойные бореальной зоны. 2013. Т. 31, №1-2. С. 159–163.
2. Биологические особенности лекарственных макромицетов в культуре: сборник научных трудов: в 2 т. / под ред. С.П. Вассера. Киев, 2011. Т. 1. 212 с.
3. Тарнопольская В.В. и др. Химический состав глубинной культуры ксилотрофных базидиомицетов рода *Pleurotus* // Хвойные бореальной зоны. 2014. №1-2. С. 78–80.
4. Бузун Г.А., Джемухадзе К.М., Мелешко Л.Ф. Определение белка в растениях с помощью амидо-черного // Физиология растений. М., 1982. С. 198–204.
5. Вознесенский В.А. и др. Определение сахаров по обесцвечиванию жидкости Фелинга // Физиология растений. 1962. Т. 9, вып. 2. С. 255–256.
6. Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. Химия древесины и синтетических полимеров: лабораторный практикум. Красноярск, 2008. 64 с.
7. Жуков А.П. и др. Метод определения перевариваемости кормов *in vitro* // Труды Саратовского зооветинститута. 1961. Т. 10. С. 109–124.
8. Патент 138045 (РФ). Кавитационный гидроударный диспергатор / В.Г. Мозговой. 27.02.2014.

ГЛУБИННОЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЕ МИЦЕЛИЯ БАЗИДИОМИЦЕТОВ: ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛКОВЫХ ПИЩЕВЫХ И КОРМОВЫХ ПРОДУКТОВ

П.В. Миронов, О.В. Киселева, В.В. Тарнопольская, Е.В. Алаудинова, А.Е. Васюк

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия), e-mail: veronichkat@mail.ru

В настоящее время традиционное сельскохозяйственное производство высококачественного белка в виде продукции животноводства и птицеводства практически достигло предела своих возможностей. В условиях быстрого роста численности населения планеты проблема дефицита и качества белковых продуктов обостряется. На сегодняшний день население многих стран мира в разной степени испытывает «белковое голодание». Известно, что дефицит белка в питании является одним из главных факторов снижения средней продолжительности жизни.

В этих условиях одним из перспективных путей увеличения производства белка и других биологически ценных веществ может стать крупнотоннажное биотехнологическое производство мицелия базидиальных грибов способом глубинного культивирования с использованием субстратов из растительного сырья. Получение грибной биомассы в условиях глубинного культивирования при оптимальных условиях выращивания может стать экономически целесообразным и доступным способом получения высококачественного белка пищевого и кормового назначения. Грибной белок, как правило, характеризуется относительно сбалансированным аминокислотным составом и высоким содержанием незаменимых аминокислот. Перспективным является также использование глубинного мицелия в качестве посевного материала для выращивания плодовых тел некоторых видов грибов. При этом следует отметить, что выращивание биомассы глубинным способом по скорости процесса более чем на порядок выше, чем традиционное получение плодовых тел.

Объектом исследования являлись ксилотрофные базидиомицеты, относящиеся к съедобным грибам. В частности, изучены особенности культивирования в глубинных условиях грибного мицелия штаммов *Laetiporus sulphureus* (серно-желтого трутовика), *Pleurotus ostreatus* и *Pleurotus djamor* (вешенки: обыкновенная и розовая) на крахмалсодержащих средах. Чистые культуры этих штаммов выделены из плодовых тел и хранятся в коллекции кафедры химической технологии древесины и биотехнологии СибГАУ им. ак. М.Ф. Решетнева.

Штамм серно-желтого трутовика под названием *Laetiporus sulphureus* Ls-06 в 2008 г. был депонирован во «Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов» (ВКПМ), ФГУП ГосНИИгенетика, коллекционный номер ВПКМ F-982. Область применения – биотехнология, пищевая промышленность.

Глубинное культивирование грибного мицелия проводили на среде с содержанием крахмала 3% с добавками минеральных солей в лабораторном биореакторе СеСа (Великобритания); V = 6 л, скоростью перемешивания – 400 об/мин, подача воздуха – 100 л/ч на 1 л среды, температура среды – (25 ± 1) °С, pH – 5,0. Перед стерилизацией крахмальный клейстер обрабатывали при 60 °С промышленным ферментным препаратом – термостабильной α-амилазой (термоамил 120 L, Германия) для снижения вязкости среды. Количественные параметры роста мицелия в глубинной культуре определяли методами, применяемыми в микробиологии и биотехнологии (Варфоломеев С.Д. и др., 1999). Химический анализ биомассы полученного мицелия проводили также с использованием стандартных химических и физико-химических методов анализа. Содержание белка в мицелии определяли по методу Кьельдаля и с красителем амидо-черным 10В (Бузун и др., 1982); аминокислотный состав белков – методом ионообменной хроматографии с использованием автоматического анализатора аминокислот ААА-339 М (MIKROTECHNA, Чехия).

В качестве примера приведены результаты исследования выращивания мицелия серно-желтого трутовика. По кривым роста на питательных средах с различным содержанием крахмала определены следующие параметры: максимальная удельная скорость роста μ_m = (0,062 ± 0,005) $ч^{-1}$; субстратная константа, K_s = (4,3 ± 0,3) г/л; экономический коэффициент по субстрату Y_s = 0,4. Исследован также состав основных групп соединений биомассы глубинного мицелия, аминокислотный состав белков, жирнокислотный состав липидов и элементный состав. Соответствующие результаты приведены в таблицах 1–4.

Как следует из приведенных результатов, биомасса мицелия характеризуется достаточно высоким содержанием белка (до 40%) и его относительно благоприятным аминокислотным составом. Несмотря на то, что содержание таких аминокислот, как метионин и триптофан, в биомассе мицелия меньше, чем в эталонном белке, по содержанию других высокоценных незаменимых аминокислот белок мицелия превосходит эталон. Следует также отметить, что общее содержание незаменимых аминокислот в белке мицелия почти на 30% превышает этот показатель в эталонном белке (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Химический состав биомассы глубинного мицелия *L. Sulphureus*

Основные группы соединений	Содержание, % от (а.с.м.)
Общий белок	39,8±4,1
Липиды	14,4±0.7
Углеводный комплекс, в т.ч.:	31,9±2,2
– моносахариды	3,8±0,2
– олигосахариды и легкогидролизуемые (в т.ч. водорастворимые) полисахариды	22,7±1,2
– трудногидролизуемые полисахариды	5,5±0,3
Нуклеиновые кислоты	0,7±0,3
Минеральные вещества (зольность)	3,7±0,3

Таблица 2. Аминокислотный состав белков биомассы глубинного мицелия *L. Sulphureus*

Аминокислоты	Содержание в белке, %					
	Эталонный белок (казеин)	Скор, %	Мицелий СЖТ	Скор, %	Плодовые тела СЖТ*	Скор, %
Изолейцин	4,0	100	4,8	120	6,04	151
Лейцин	7,0	100	7,4	105	2,07	29,57
Лизин	5,5	100	7,4	148	5,77	104,91
Метионин + Цистин	3,5	100	2,8	81	11,63	332,29
Треонин	4,0	100	4,8	121	2,89	72,25
Валин	5,0	100	7,4	148	3,34	66,80
Фенилаланин+ тирозин	6,0	100	11,3	188	9,41	104,17
Триптофан	1,0	100	0,8	80	3,61	–
Аспарагиновая			6,9		5,77	
Аргинин			7,1		3,44	
Серин			4,8		1,81	
Глютаминовая			9,0		6,85	
Пролин			0,3		7,39	
Глицин			10,0		3,41	
Аланин			12,0		2,4	
Гистидин			3,1		3,7	

Относительная погрешность определения содержания аминокислот СЖТ ~7 %

Общее содержание липидов в биомассе глубинного мицелия относительно невелико – около 14–15%. При этом жирнокислотный состав липидов является достаточно благоприятным по содержанию ненасыщенных и полиненасыщенных жирных кислот с точки зрения использования биомассы в качестве пищевых добавок и продуктов (табл. 3).

Как следует из таблицы, в обеих фракциях липидов (нейтральной и полярной) преобладают ненасыщенные жирные кислоты. Общее содержание двух ненасыщенных жирных кислот – олеиновой и линолевой – достигает 75,5%. На долю двух насыщенных жирных кислот – пальмитиновой и стеариновой – приходится около 20%. В наибольшем количестве в обеих фракциях находится линолевая кислота.

Как известно, плодовые тела грибов в процессе роста могут аккумулировать в своих клетках значительное количество тяжелых металлов из почвы и воды. СанПиН устанавливают допустимые нормы содержания в плодовых телах некоторых наиболее токсичных элементов. Содержание обнаруженных в мицелии элементов сравнивали с нормами по СанПиН и данными по плодовым телам грибов (табл. 4).

Таблица 3. Состав жирных кислот липидных фракций мицелия *L. Sulphureus*

Наименование кислоты	Содержание жирных кислот в липидах, %	
	Нейтральные липиды	Полярные липиды
$C_{12:0}$ лауриновая	0,09±0,01	0,30±0,02
$C_{14:0}$ миристиновая	0,05±0,01	0,92±0,02
$C_{15:0}$ пентодекановая	0,08±0,01	0,24±0,02
$C_{16:0}$ пальмитиновая	2,05±0,05	13,64±0,05
$C_{17:0}$ маргариновая	0,92±0,02	0,34±0,02
$C_{18:0}$ стеариновая	2,03±0,05	2,51±0,02
$C_{18:1}$ олеиновая	17,51±0,05	15,3±0,05
$C_{18:2}$ линолевая	19,21±0,05	23,46±1,5
$C_{24:0}$ лигноцериновая	0,29±0,02	0,34±0,02

Таблица 4. Элементный состав (металлы) биомассы мицелия *L. Sulphureus*

Элемент	Допустимые уровни по СанПиН 2.3.2.1078-01, не более мг/кг	Содержание элементов в глубинной культуре мицелия, мг/кг	Содержание элементов в плодовых телах, мг/кг*
Кадмий	0,1	0,0005 ± 0,0001	0,01–0,1
Свинец	0,5	0,0005 ± 0,0001	0,08–0,3
Мышьяк	0,5	не определено	0,01–0,1
Ртуть	0,03	не определено	0,001–0,01
Медь	10	2,9 ± 0,13	не определено
Цинк	20	6,16 ± 0,15	не определено
Фосфор	не установлены	7,12± 0,15	–
Калий	не установлены	4,33± 0,1	–
Магний	не установлены	0,77±0,01	–
Железо	50	3,14±0,1	–
Марганец	не установлены	0,15±0,01	–
Молибден	не установлены	1,62±0,01	–
Никель	1,9	0,32±0,01	–
Хром	0,6	0,42±0,01	–
Кобальт	не установлены	0,0005±0,0001	–

*В.И. Бакайтис, 2006; Е.В. Мартенс, 2007.

Установлено, что содержание токсичных элементов в биомассе мицелия серно-желтого трутовика не превышает предельно допустимых уровней по СанПиН. В биомассе мицелия отсутствовали ртуть и мышьяк, являющиеся особо токсичными элементами. Следует отметить, что использование питательных сред известного состава позволяет контролировать состав и содержание тяжелых металлов в биомассе, а при необходимости – обогащать биомассу дефицитными компонентами – микро- и макроэлементами.

Список литературы

1. Тарнопольская В.В. и др. Химический состав глубинной культуры ксилотрофных базидиомицетов рода *Pleurotus* // Хвойные бореальной зоны. 2014. №1-2. С. 78–80.
2. Варфоломеев С.Д., Калюжный С.В. Биотехнология: Кинетические основы микробиологических процессов: учеб. пособие для биол. и хим. спец. вузов. М., 1990. 296 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАЗИДИАЛЬНОГО ГРИБА *PLEUROTUS PULMONARIUS*

Е.А. Мельникова, О.Н. Ерёменко, Т.В. Рязанова

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия), e-mail: hellengorr@gmail.com

В настоящее время особый интерес исследователей привлекает изучение процессов прямой биоконверсии растительных отходов деревообрабатывающей промышленности и дубильно-экстрактовых производств. В результате на складах образуются большие запасы коры, в том числе и коры ивы, утилизация которых является актуальной экологической задачей. Сегодня проблему переработки растительных отходов решают путем вывоза их в отвалы, компостирования и сжигания, но как показывают расчеты, такая утилизация крайне нерентабельна [1].

Исследование группового состава показало, что кора ивы представлена в основной своей части водорастворимыми веществами, полисахаридами и лигнином. Содержание водорастворимых составляет 24,5%, на долю полисахаридов приходится 41,5%, из них трудногидролизуемые полисахариды – 23,4%, на долю лигнина приходится около 30%. Принимая во внимание, что кора ивы представляет собой лигноуглеводный комплекс и содержит значительное количество минеральных веществ (3,8%), она может быть использована в качестве субстрата при культивировании базидиальных грибов. Следовательно, одним из вариантов переработки коры ивы может стать применение биотехнологического метода с использованием базидиальных грибов, способных вырабатывать ферменты, разрушающие структуру лигноуглеводного комплекса коры. К таким базидиомицетам относятся грибы рода *Pleurotus,* одним из представителей которого является вешенка легочная *(Pleurotus pulmonarius* Fr) [2]. Определение ферментативной активности показало, что используемый в работе штамм РР-3.2 *P. pulmonarius* обладает целлюлазной и фенолоксидазной активностью, что позволяет ему разрушать не только углеводный комплекс, но и лигнин коры. Это позволяет выращивать данный гриб на любых растительных субстратах. В связи с этим целью данной работы являлось изучение возможности переработки коры ивы путем биоконверсии с использованием штамма Р.Р. 3.2 базидиального гриба *P. pulmonarius.*

Твердофазное культивирование проводили в чашках Петри. Предварительно измельченную кору стерилизовали в течение 1 ч при 0,05 МПа и после охлаждения до комнатной температуры в стерильных условиях проводили засев. Засеянный субстрат помещали в растильную камеру. Культивирование проводили при температуре 26 °С и относительной влажности воздуха 80–85%. Однако в результате твердофазного культивирования *P. pulmonarius* в течение 15 сут. рост мицелия на коре ивы зафиксирован не был. Потенциально кора ивы как субстрат для выращивания базидиального гриба, с одной стороны, содержит в своем составе набор необходимых компонентов [3], но с другой – повышенное количество соединений фенольной природы препятствует развитию гриба [4].

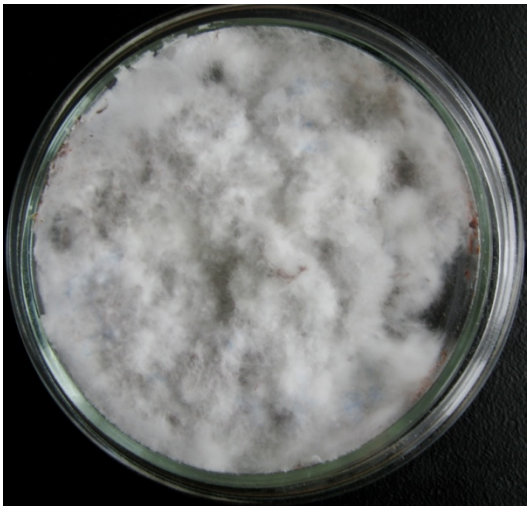
Полученный отрицательный результат культивирования *P. pulmonarius* на коре ивы позволил предложить использование многостадийного способа переработки данного растительного субстрата. При проведении дальнейших исследований из коры ивы предварительно были удалены водорастворимые вещества путем исчерпывающей экстракции горячей водой. В результате был получен дубильный экстракт, который является ценным продуктом и используется для дубления кожи.

После отделения водного экстракта был получен твердый остаток (одубина), требующий дальнейшей утилизации. Поскольку извлекаемые в процессе экстракции из коры танниды и другие полифенолы содержатся в полостях клеток, то после проведения экстракции горячей водой происходит освобождение основных и дополнительных ходов, а также раскрытие пор в структуре коры. Это значительно увеличивает сорбционные свойства коры и является положительным аспектом, способствующим эффективной пропитке субстрата раствором минеральных солей на подготовительной стадии культивирования. При использовании послеэкстракционного остатка в качестве субстрата в процессе твердофазного культивирования *P. pulmonarius* мицелий сформировал колонию (рис.).

Культурально-морфологические признаки колонии *P. pulmonarius*, выращенной на послеэкстракционном остатке коры ивы, соответствуют данным, описанным в работе [6].



а



б

Культивирование *Pleurotus pulmonarius* на послеэкстракционном остатке коры ивы (*а* – шесть суток культивирования; *б* – пятнадцать суток культивирования)

В результате проведенных экспериментов показана возможность переработки коры ивы с использованием базидиального гриба *P. pulmonarius*. Наиболее целесообразным оказался метод многостадийной переработки коры с предварительной стадией удаления дубильных веществ путем исчерпывающей водной экстракции. Это обеспечило более глубокую переработку исходного сырья и предоставило возможность проведения твердофазного культивирования *P. pulmonarius*. В процессе переработки коры ивы с использованием химического и микробиологического методов были получены перспективные для дальнейшего использования продукты: водный экстракт, который может быть использован для получения дубильного экстракта и биологически активных веществ [6] и субстратномицелиальная биомасса, представляющая собой продукт биоконверсии одубины грибным мицелием, которая может быть использована как белковая кормовая добавка в рационе сельскохозяйственных животных.

Таким образом, кора ивы может служить ценным сырьем для получения ряда полезных продуктов, а предлагаемый многостадийный способ ее переработки с использованием базидиального гриба *Pleurotus pulmonarius* позволит решить проблему рационального и комплексного использования древесного сырья.

Список литературы

1. Рязанова Т.В. Комплексная переработка коры хвойных пород с получением дубильных экстрактов с заданными свойствами : автореф. дисс. … докт. техн. наук. Красноярск, 1999. 48 с.
2. Булах Е.М. Грибы – источник жизненной силы. Владивосток, 2001. 64 с.
3. Беккер З.Э. Физиология и биохимия грибов. М., 1988. 230 с.
4. Цывин М.М. Использование древесной коры. М., 1973. 96 с.
5. Мельникова Е.А., Миронов П.В., Литовка Ю.А. Морфологические особенности базидиального гриба *Pleurotus pulmonarius* в поверхностной и глубинной культуре // Вестник КрасГАУ. 2013. №7. С. 170–175.
6. Хитиева О.О. Изучение некоторых видов ивы, произрастающих на Северном Кавказе : автореф. дисс. … канд. фарм. наук. Пятигорск, 2012. 24 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГЛЮКОЗНЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.В. Тышкунова, О.В. Лужкова, А.С. Аксенов, Е.В. Новожилов

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)

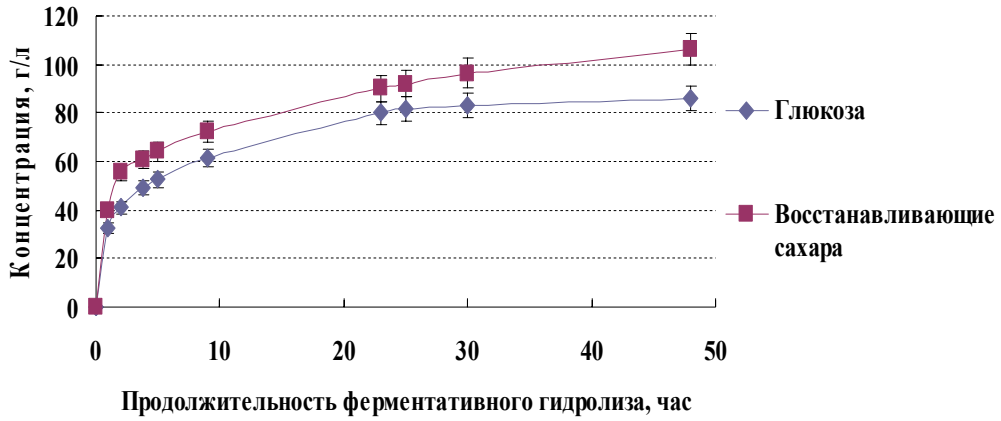
Целлюлоза, полученная сульфатным способом из хвойных пород древесины, характеризуется высокой реакционной способностью при ферментативном гидролизе [1]. Последующие стадии отбелки сульфатной цел-

люлозы позволяют практически полностью удалить лигнин, что приводит к еще большему увеличению доступной для действия ферментов поверхности в процессе гидролиза.

В результате микробиологической переработки глюкозы и других моносахаридов, полученных в процессе ферментативного гидролиза сульфатной целлюлозы, могут быть получены ценные продукты с высокой добавленной стоимостью. Экономически целесообразно использовать высококонцентрированные гидролизаты, но в большинстве исследований концентрация моносахаридов после ферментативного гидролиза в течение 48 ч не превышает 50 г/л [2, 3].

В работе использовали смесь лабораторных препаратов карбогидраз, полученных на основе рекомбинантного препарата *Penicillium verruculosum* с суммарной удельной активностью 10 ед. АФБ/г целлюлозы [1]. Начальная концентрация беленой хвойной целлюлозы составляла 15%. Процесс ферментативной конверсии проводили в биореакторе Biostat A Plus (Sartorius), с рамной мешалкой. Содержание целлюлозы в субстрате составляло 81,3%, ксилана – 7,5%, маннана – 7,0% [1]. Концентрацию глюкозы в гидролизатах (рис.) определяли глюкозооксидазно-пероксидазным методом [4]. Концентрацию восстанавливающих сахаров определяли методом Шомоди-Нельсона (рис. 1) [5].

После 48 ч ферментативного гидролиза беленой хвойной целлюлозы удалось получить гидролизат с концентрацией глюкозы 86 г/л, концентрация восстанавливающих сахаров составляла 108 г/л. Помимо глюкозы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в растворе были обнаружены в значительном количестве продукты ферментативной деструкции ксилана – ксилоза, ксилобиоза. Отсутствие целлобиозы свидетельствует о том, что ферментный препарат имеет высокую β-глюкозидазную активность, что обеспечивает получение высокого выхода глюкозы. В следовых количествах в гидролизатах были обнаружены манноза, арабиноза, галактоза.



Накопление в растворе продуктов биоконверсии сульфатной беленой целлюлозы

Таким образом, с использованием современных комплексов целлюлолитических ферментов показана возможность получения высококонцентрированных глюкозных гидролизатов из технической целлюлозы с начальной концентрацией субстрата 15%. Наряду с глюкозой получены другие сахара, которые могут найти применение в различных областях промышленности.

Список литературы

1. Новожилов Е.В., Синельников И.Г., Аксенов А.С., Чухчин Д.Г., Тышкунова И.В., Рожкова А.М., Осипов Д.О., Зоров И.Н., Синицын А.П. Биокаталитическая конверсия сульфатной целлюлозы с применением комплекса целлюлаз *Penicillium verruculosum* // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15, №5. С. 78–83.
2. Jin Y., Jameel H., Chang H., Phillips R. Green liquor pretreatment of mixed hardwood for ethanol production in a repurposed kraft pulp mill // Journal of wood chemistry and technology. 2010. Vol. 30. Pp. 86–104.
3. Buzała K., Przybysz P. Production of glucose-rich enzymatic hydrolysates from cellulosic pulps // Cellulose. 2015. Vol. 22. Pp. 663–674.
4. Синицын А.П., Черноглазов В.М., Гусаков А.В. // Методы исследования и свойства целлюлолитических ферментов. М., 1990. Т. 25. С. 30–37.
5. Nelson N. A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of sugars // The journal of biological chemistry. 1944. №153. Pp. 375–379.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОЗОННОЙ ПРЕДОБРАБОТКИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ В ПРОЦЕССАХ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА В САХАРА

Е.М. Бенько, В.В. Лунин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, ГСП-1, 119991 (Россия), e-mail: benko_elena@mail.ru

Однолетние растения рассматриваются в качестве альтернативного сырья для производства целлюлозы и продуктов на ее основе. Интенсивно развивающимся направлением является переработка соломы злаковых культур в сахара и спирты с использованием биотехнологий. Низкая реакционная способность растительной биомассы в процессах ферментации делает необходимой его предварительную делигнификацию, цель которой – повысить доступность целлюлозы для ферментов. Для однолетних растений характерно относительно низкое по сравнению с древесиной содержание лигнина, высокое – гемицеллюлоз, а также тонкостенная структура, что, в целом, облегчает процесс делигнификации.

Окислительная делигнификация с помощью озона отличается эффективностью и экологической безопасностью [1]. В литературе представлен большой фактический материал, но он достаточно противоречив и не связан единой концепцией, что не позволяет предложить научно обоснованную методологию, необходимую для практической реализации процесса озонной делигнификации растительной биомассы.

Ранее нами была исследована предобработка озоном лиственной древесины осины для последующей ферментации в сахара [2]. Настоящая работа посвящена сравнительному изучению пшеничной соломы, как представителя однолетних растений, с целью выявления общих закономерностей и оптимизации озонной предобработки лигноцеллюлозных материалов.

Образцы пшеничной соломы (*Tritcum* L.) имели состав: лигнин – 21%, целлюлоза – 40%, гемицеллюлозы – 24%, размер частиц – фракция 0,6–1,0 мм. Озонирование проводили в реакторе с неподвижным слоем при комнатной температуре, начальной концентрации озона 50–60 мг/л, объемной скорости газового потока 10 л/ч. Концентрацию озона в газовой фазе определяли спектрофотометрически. Масса озонируемых образцов составляла 0,5 г в расчете на абсолютно-сухую древесину, содержание воды варьировали. Для получения образцов с определенной влажностью к навеске воздушно-сухого материала добавляли необходимое количество воды и выдерживали в течение нескольких суток в закрытой емкости. Содержание поглощенной воды определяли гравиметрически. Образцы, предназначенные для последующей ферментации, имели начальную влажность 100%. Для ферментативного гидролиза использовали коммерческий препарат целлюлазного комплекса *Trichoderma Viride* «Целловиридин Г 20 Х». Реакцию проводили при 50 С в 0,1 М Na-ацетатаном буфере (pH 5,0). Общее количество восстанавливающих сахаров (ВС) определяли по методу Шомоди-Нельсона.

Изучено влияние содержания воды в соломе на эффективность ее озонной предобработки. Приводимые в литературе величины оптимальной влажности озонируемой пшеничной соломы сильно различаются: 40–75% [3], 90% [4], 300% [5]. При этом критерии оценки оптимального значения влажности в этих работах носят косвенный характер (количество удаленного лигнина, выход сахаров и т.д.). Нами в качестве показателя выбрана скорость поглощения озона.

Установлено, что с увеличением влажности от $W_{абс}$ 6% (воздушно-сухой образец) до $W_{абс}$ 40% начальная скорость реакции с озоном возрастает на порядок, в достаточно широком интервале $W_{абс}$ 40–80% она практически не меняется, а после 100% резко падает (рис. 1).

Найденная зависимость скорости поглощения озона от влажности образца отражает протекание двух процессов – набухания лигноцеллюлозного материала в воде, приводящего к увеличению концентрации доступных реакционных центров на поверхности, и диффузии озона к поверхности, осложняющейся по мере заполнения пор водой. Формирование пористой структуры завершается при достижении точки насыщения волокна (ТНВ), значение которой для соломы составляет 40–50% [6, 7] полное заполнение всех пор водой соответствует влажности 150–200% [7, 8]. Таким образом, определенный экспериментально оптимум влажности соломы пшеницы находится в интервале значений от точки насыщения волокна до частично заполненных макрокапилляров клеточных полостей ($W_{абс}$<100%), что теоретически обосновано.

Поддержание режима оптимальной влажности в процессе озонирования является необходимым условием, позволяющим сократить время озонирования и свести к минимуму нецелевой расход озона.

Изучение реакционной способности озонированной соломы проводили на серии образцов, полученных при варьировании времени озонирования и отличающихся количеством поглощенного озона. Зависимость выхода восстанавливающих сахаров (ВС) за 48 ч ферментативного гидролиза от количества поглощенного озона показана на рисунке 2.

Все обработанные озоном образцы более активны, чем исходная солома. Содержание ВС практически линейно растет по мере увеличения дозы поглощенного озона и достигает максимального значения, которое на порядок выше, чем у необработанного субстрата, при расходе 2,5–3 ммоль O_3/г. В пересчете на фенилпропановую структурную субъединицу содержащегося в образце лигнина (ФПЕ) эта величина соответствует ~3 экв.O_3/ФПЕ, что косвенно свидетельствует о том, что на начальной стадии озонирования озон преимущественно тратится на взаимодействие с непредельными структурными фрагментами лигнина. При продолжительном озонировании количество сахаров в гидролизате уменьшается. Возможные причины этого – частичное окисление полисахаридов, а также структурный коллапс, приводящий к слипанию целлюлозных волокон при высокой степени делигнификации.

Сравнение экспериментальных данных по предобработке озоном соломы пшеницы, с полученными ранее результатами для древесины осины [2], позволяет проследить определенные закономерности. В обоих случаях оптимальная влажность образца при озонировании соответствует ~2ТНВ, а оптимальная доза поглощенного озона ~3 экв.O_3/ФПЕ. При этих условиях обеспечиваются максимальная скорость реакции лигноцеллюлозного субстрата с озоном и максимальный выход моносахаридов при последующем ферментативном гидролизе.

Показано, что, несмотря на особенности морфологии и разницу в содержании и химическом составе лигнина, при прочих равных условиях скорости поглощения озона образцами соломы и древесины отличаются мало [7]. Этот факт указывает на лимитирующую роль процесса диффузии озона в порах образца при озонировании растительных материалов.

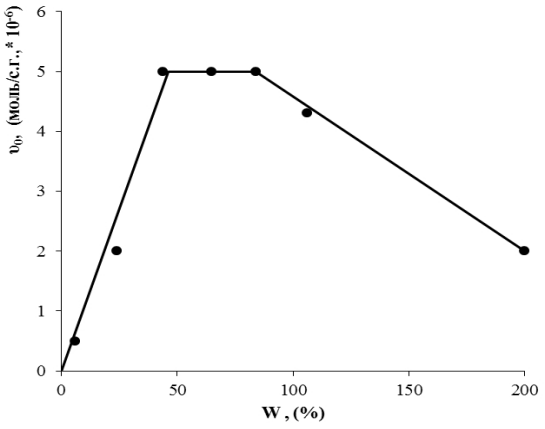


Рис. 1. Зависимость начальной скорости поглощения озона образцами пшеничной соломы от влажности

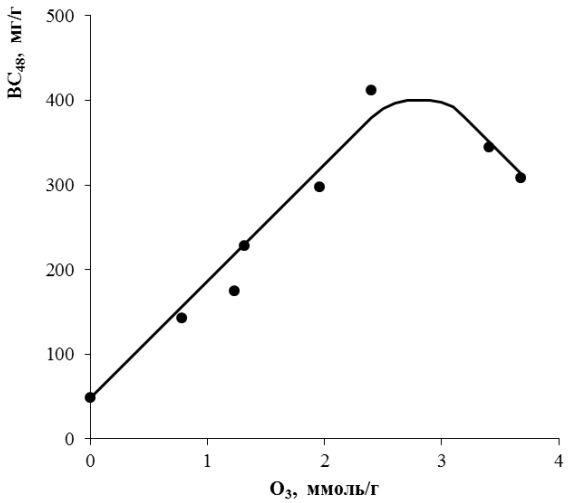


Рис. 2. Зависимость выхода восстанавливающих сахаров при ферментативном гидролизе соломы пшеницы от дозы поглощенного озона

Таким образом, влажность образца и расход озона являются наиболее значимыми и общими параметрами процесса озонной предобработки растительных субстратов. Подбор других параметров (размер частиц, скорость газового потока, концентрация озона и др.) зависит от конструкции реактора и является отдельной инженерной задачей в каждом конкретном случае.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-08-00876.

Список литературы

1. Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodríguez S. // Bioresour Technol. 2016. Vol. 199. P. 2.
2. Бенько Е.М., Манисова О.Р., Лунин В.В. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, №7. С. 1131.
3. Garcia-Cubero M.T., Gonzalez-Benito G., Indacoechea I., Coca M., Bolado S. // Bioresource Technol. 2009. Vol. 100. P. 1608.
4. Bule M.V., Gao A.H., Hiscox B, Chen S. // J. Agric.Food Chemi. 2013. Vol. 61. P. 3916.
5. Baig K.S., Wu J., Turcotte G., Doan H.D. // Energy and Environment. 2015. Vol. 26, N3. P. 303.
6. Summers M.D. [Electronic resource] URL://www.learningace.com/doc/899047/ c5051514ef3b6e61ee3da83cece02bdf/ 2000.
7. Бенько Е.М., Лунин В.В. // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. В печати.
8. Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск, 1989. 216 с.

БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Е.К. Гладышева

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, 659322 (Россия), e-mail: evg-gladysheva@yandex.ru

Бактериальная целлюлоза (БЦ) – полимер животного происхождения. БЦ применяется в различных областях промышленности. Особенно широко БЦ применяется в медицине [1]. При производстве БЦ стоимость питательной среды составляет 50–65% от стоимости конечного продукта [2]. Использование синтетических питательных сред [3] приводит к повышению стоимости БЦ, поэтому актуальной задачей является разработка технологии получения БЦ с использованием альтернативных питательных сред из целлюлозосодержащего дешевого растительного сырья.

Целлюлозосодержащее сырье характеризуется доступностью, низкой стоимостью, ежегодной возобновляемостью в промышленных масштабах, поэтому идея его превращения в раствор сахаров около 100 лет находится в центре внимания химиков и биотехнологов. В последние 15 лет достигнуты значительные успехи в этой области, связанные с фундаментальным изучением химического строения растительного сырья, методов его химической предварительной обработки, изучением механизма ферментативных превращений целлюлозы в раствор глюкозы и созданием новых эффективных ферментных препаратов [4].

С химической точки зрения целлюлозосодержащее сырье представляет собой матрицу, в которой гемицеллюлозы, лигнин и целлюлоза соединены физическими и химическими связями между собой. При этом целлюлоза представляет собой полимер глюкозы, а гемицеллюлозы – глюкозы, маннозы, галактозы, ксилозы и арабинозы. После гидролиза моносахариды могут быть использованы для микробиологического синтеза. Гидролиз может быть проведен химическим или ферментативным способом [4]. В литературе описано использование в качестве питательных сред кислотного гидролизата мискантуса [5], ферментативного гидролизата плодовых оболочек риса [6], ферментативный гидролизат пшеничных отрубей [7] и т.д.

Далее полученный субстрат подвергается ферментативной обработке с целью получения раствора сахаров, пригодного для синтеза БЦ. В отличие от кислотного гидролиза, ферментативный проводят в более мягких условиях [9], так как использование кислотного гидролиза приводит к образованию продуктов, таких как фурфурол, оксиметилфурфурол, метанол, формальдегид, и т.д., после этого необходимо проводить детоксификацию, полученных растворов сахаров, поскольку при кислотном гидролизе возможно образование веществ, ингибирующих синтез БЦ [5].

Известно, что нативное целлюлозосодержащее сырье практически не поддается ферментативному гидролизу, поэтому сырье подвергают предварительной химической обработке. Целлюлоза освобождается от сопутствующих ей компонентов, таких как гемицеллюлозы и лигнин, которые отрицательно влияют на ферменты. После предварительной обработки повышается реакционная способность субстрата к ферментативному гидролизу. Существуют различные виды химической обработки растительного сырья: биологическая, обработка разбавленным раствором кислоты или щелочи, физическая и термическая, а также комбинации данных способов [4].

На рисунке представлена принципиальная схема получения БЦ из целлюлозосодержащего недревесного сырья. Схема включает 3 основные технологические стадии: предварительная химическая обработка субстрата, ферментативный гидролиз и синтез БЦ.

В качестве целлюлозосодержащего недревесного сырья в ИПХЭТ выбраны плодовые оболочки овса (ПОО). ПОО – массовый отход зернопереработки. ПОО составляют до 28% от массы зерна, содержат 35–40% целлюлозы и размещаются непосредственно в промышленных районах на элеваторах. ПОО представляют со-

бой калиброванное природой сырье (размеры частиц в диапазоне 0,007–0,012 м), готовое к технологической переработке [8].

Сырье подвергается постадийной обработке разбавленными растворами кислот или щелочей. Ферментативный гидролиз осуществляется авторским способом, используя промышленно-доступные ферменты, при этом полученные среды считаются биологически доброкачественными [4].

Для биосинтеза БЦ использована культура *Medusomyces gisevii,* представляющая собой симбиоз дрожжей и уксуснокислых клеток. Фундаментальные исследования физиологии и метаболизма *Medusomyces gisevii*, показали его уникальную способность к адаптации в неблагоприятных условиях (тяжелая вода [10], холодовой стресс [11]). Преимуществами выбранной культуры является неприхотливость, способность утилизировать различные сахара, устойчивость к фаговым инфекциям.



Принципиальная технологическая схема получения бактериальной целлюлозы

Совокупность данных особенностей симбиоза *Medusomyces gisevii* позволит научно обосновать использование именно этого продуцента для получения БЦ на питательных средах из целлюлозосодержащего сырья. Предварительно был исследован процесс биосинтеза БЦ на синтетических питательных средах и определены благоприятные условия культивирования. Однако питательные среды из целлюлозосодержащего сырья – более сложные и менее доброкачественные для получения БЦ, успешность биосинтеза БЦ в этом случае не является однозначной. В наших исследованиях выход и качество БЦ сильно зависит от способа предварительной химической обработки: выход БЦ изменяется от 2 до 9%, а степень полимеризации от 750 до 2000 [12, 13].

Список литературы

1. Гладышева Е.К. Обоснование выбора питательной среды для синтеза бактериальной целлюлозы // Вестник Алтайской науки. 2014. №1. С. 307–310.
2. Vazquez A., Foresti M.L., Cerrutti P., Galvagno M. Bacterial cellulose from simple and low cost production media by *Gluconacetobacter xylinus* // Journal of Polymers and the Environment. 2013. N21. Pp. 545–554.
3. Hestrin S., Schramm M. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*: II. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose // Journal of Biochemistry. 1954. N58. Pp. 345–352.
4. Макарова Е.И. Биоконверсия непищевого целлюлозосодержащего сырья: энергетических растений и отходов АПК: дисс. … канд. техн. наук. Щелково, 2015, 161 с.
5. Yang X.-Y., Huang C., Guo H.-J., Xiong L., Li Y.-Y., Zhang H.-R., Chen X.-D. Bioconversion of elephant grass (Pennisetum purpureum) acid hydrolysate to bacterial cellulose by *Gluconacetobacter xylinus* // Journal of Applied Microbiology. 2013. N115. Pp. 995–1002.
6. Goelzer F.D.E., Faria-Tischer P.C.S., Vitorino J.C., Sierakowski M.R., Tischer C. A. Production and characterization of nanospheres of bacterial cellulose from *Acetobacter xylinum* from processed rice bark // Materials Science and Engineering. 2009. N29. Pp. 546–551.
7. Chen L., Hong F., Yang, X.X., Han S.F. Biotransformation of wheat straw to bacterial cellulose and its mechanism // Bioresource Technology. 2013. N135. Pp. 464–468.
8. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №7. С. 205–212.
9. Скиба Е.А. Методика определения биологической доброкачественности гидролизатов из целлюлозосодержащего сырья с помощью штамма *Saccharomyces cerevisiae* ВКПМ Y-1693 // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. №1 (16). С. 34–44.

10. Кутышенко В.П., Юркевич Д.И. Влияние тяжелой воды на метаболизм симбиотического организма // Биофизика. 2002. №4. С. 690–700.
11. Юркевич Д.И., Кутышенко В.П. Медузомицет (Чайный гриб): научная история, состав, особенности физиологии и метаболизма // Биофизика. 2002. №6. С. 1116–1129.
12. Гладышева Е.К. Исследование процесса биосинтеза бактериальной целлюлозы на ферментативном гидролизате волокнистого продукта плодовых оболочек овса // Фундаментальные исследования. 2016. №11-2. С. 260–265.
13. Гладышева Е.К., Скиба Е.А., Алешина Л.А. Особенности структурных характеристик бактериальной целлюлозы, синтезированной на ферментативном гидролизате лигноцеллюлозного материала плодовых оболочек овса // Ползуновский вестник. 2016. Т. 1, №4. С. 152–156.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ПОДПИТКОЙ СУБСТРАТА

Е.И. Макарова

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: massl@mail.ru

Для увеличения выхода сахаров при ферментативном гидролизе целлюлозосодержащего сырья при повышенных концентрациях субстрата предлагается проведение процесса с подпиткой – постепенным добавлением свежих порций субстрата до достижения требуемой его концентрации. Такой процесс является более эффективным и экологически чистым, снижается стоимость производства и объемы потребляемой энергии [1–3].

Цель работы – исследование ферментативного гидролиза продукта химической обработки плодовых оболочек овса с подпиткой при концентрации субстрата 200 г/л.

Субстрат получен на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН обработкой плодовых оболочек овса разбавленным раствором гидроксида натрия в одну стадию. Согласно результатам анализа [4], химический состав субстрата представлен по большей части гидролизуемыми компонентами – целлюлозой (88,0%) и пентозанами (4,5%). Меньшая доля относится к негидролизуемым примесям – кислотонерастворимому лигнину (6,7%) и золе (0,6%).

Для ферментативного гидролиза использовались ферментные препараты «Целлолюкс-А» (ООО ПО «Сиббиофарм», Россия) и «Брюзайм BGX» («Polfa Tarchomin Pharmaceutical», Польша). «Целлолюкс-А» стандартизирован по целлюлазе, «Брюзайм BGX» – по гемицеллюлазе и обладает высокой целлюлазной активностью.

Гидролиз проводился при концентрации субстрата 200 г/л с единовременным внесением навески субстрата и ферментов (опыт 1) и с подпиткой свежими порциями субстрата и ферментов. Во втором случае вся навеска субстрата делилась на равные части, которые вносились в колбу через определенные промежутки времени вместе со свежими порциями ферментов: каждые 8 ч (опыт 2), 16 ч (опыт 3) и 32 ч (опыт 4). Фермент – субстратное соотношение 1 : 50. Параметры процесса: температура (45±2) °С, pH (4,6±0,3), перемешивание на горизонтальной перемешивающей платформе с частотой колебаний 150 мин$^{-1}$. Общая продолжительность гидролиза – 88 ч.

В процессе гидролиза проводился отбор проб, их фильтрование и определение концентрации редуцирующих веществ (РВ) в фильтрате на спектрофотометре UNICO UV-2804 (США) с использованием реактива на основе 3,5-динитросалициловой кислоты [5]. Абсолютная (систематическая) погрешность определения концентраций РВ 0,02 г/л в диапазоне 0,2–2,0 г/л. По окончании гидролиза рассчитывался выход РВ на массу субстрата по формуле

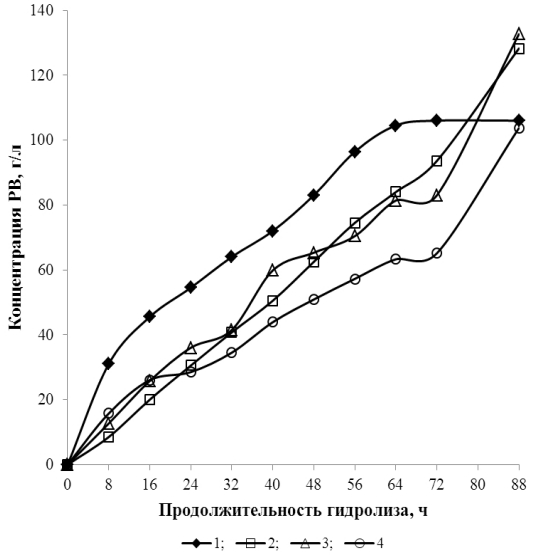
$$\eta_{PB} = \frac{C_K \cdot V_\Gamma}{m_C} \cdot 0{,}9 \cdot 100,$$

где $\eta_{РВ}$ – выход РВ от массы субстрата, %; $C_к$ – конечная концентрация РВ в гидролизате, г/л; $V_г$ – объем ацетатного буфера, л; 0,9 – коэффициент, обусловленный присоединением молекулы воды к ангидроглюкозным остаткам соответствующих мономерных звеньев в результате ферментативного гидролиза; $m_с$ – масса субстрата для ферментации, г.

Результаты эксперимента представлены на рисунке и в таблице.

Зависимости концентрации РВ от продолжительности гидролиза для опытов 1-4 имеют разный характер: в опыте 1 зависимость характеризуется максимальной начальной скоростью гидролиза (4 г/л/ч), однако через 64 ч кривая выходит на плато при концентрации РВ 106 г/л из-за ингибирования ферментов избытком субстрата. В опытах 2–3 (подпитка через 8 и 16 ч соответственно) при меньшей начальной скорости гидролиза (1,1 г/л/ч и 1,6 г/л/ч) через 88 ч гидролиза значения конечной концентрации РВ в гидролизатах достигают мак-

симальных – 128,2 и 132,7 г/л соответственно. В опыте 4 (подпитка каждые 32 ч) при начальной скорости гидролиза 2 г/л значение конечной концентрации РВ самое низкое (104 г/л) из-за недостаточной продолжительности процесса и неполного гидролиза добавленной через 64 ч порций субстрата. В экспериментах с подпиткой кривые не выходят на плато, что свидетельствует о наличии в системе, доступной для гидролиза части субстрата.



Зависимость концентрации РВ от продолжительности ферментативного гидролиза субстрата при концентрации 200 г/л: опыт 1 – без подпитки, опыт 2 – подпитка через 8 ч, опыт 3 – через 16 ч, опыт 4 – через 32 ч

Результаты ферментативного гидролиза

№ опыта	Конечная концентрация РВ, г/л	Выход РВ, %
1	106,0	47,7
2	128,2	57,7
3	132,7	59,8
4	103,7	46,7

При переходе от гидролиза с единовременным внесением всего субстрата в начале процесса к гидролизу с подпиткой через 8 или 16 ч происходит увеличение выхода РВ с 48 до 58–60%.

Следует отметить, что в литературе встречается описание ферментативного гидролиза целлюлозных субстратов с различными вариантами подпитки. Так, в работе [2] описан ферментативный гидролиз древесины после измельчения и делигнификации при концентрации 200 г/л и установлено, что добавление субстрата по частям (через 24, 56 и 80 ч) приводит к большей конверсии целлюлозы в сравнении с единовременным добавлением субстрата, а именно происходит увеличение конечной концентрации сахаров от 80,8 до 127,0 г/л, а их выхода – с 40,4 до 63,6%. Несмотря на более значительное увеличение выхода РВ при гидролизе субстрата из древесины (на 23 %) по сравнению с нашими результатами гидролиза субстрата из плодовых оболочек овса (10 %), конечная концентрация РВ в двух случаях практически одинаковая – 127 и 128–132 г/л соответственно.

Выводы. Исследован ферментативный гидролиз продукта химической обработки плодовых оболочек овса при концентрации субстрата 200 г/л и установлено, что подпитка субстрата в процессе гидролиза через 8 ч или 16 ч приводит к увеличению выхода РВ на 10–12% в сравнении с единовременным внесением всей навески субстрата в начале процесса.

Список литературы

1. Du J., Cao Y., Liu G., Zhao J., Li X., Qu Y. Identifying and overcoming the effect of mass transfer limitation on decreased yield in enzymatic hydrolysis of lignocellulose at high solid concentrations // Bioresource Technology. 2017. N229. Pp. 88–95.
2. Gupta R., Kumar S., Gomes J., Kuhad R.C. Kinetic study of batch and fed-batch enzymatic saccharification of pretreated substrate and subsequent fermentation to ethanol // Biotechnology for Biofuels. 2012. №5:16. Pp. 1–10.
3. Gao Y., Xu J., Yuan Z., Zhang Y., Liu Y., Liang C. Optimization of fed-batch enzymatic hydrolysis from alkali-pretreated sugarcane bagasse for high-concentration sugar production // Bioresource Technology. 2014. №167. Pp. 41–45.
4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
5. Gusakov A.V., Kondratyeva E.G., Sinitsyn A.P. Comparison of two methods for assaying reducing sugars in the determination of carbohydrase activities // International Journal of Analytical Chemistry. 2011. Vol. 2011. Pp. 1–4.

МАСШТАБИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

О.В. Байбакова

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: olka_baibakova@mail.ru

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция производства биоэтанола из целлюлозной биомассы, не представляющей угрозу продовольственной безопасности страны и не конкурирующей с пищевым сектором экономики. Существующее разнообразие целлюлозосодержащего недревесного сырья, такого как отходы сельского хозяйства и энергетические культуры, позволяет рассматривать множество потенциальных источников высокоэнергетической биомассы для производства биоэтанола, обладающих разным химическим составом и свойствами [1, 2]. Среди отходов сельского хозяйства основное внимание может быть уделено плодовым оболочкам овса (ПОО), которые являются «концентрированным» видом сырья и на зерноперерабатывающих предприятиях накапливаются в промышленных масштабах. Отходы сельского хозяйства являются непродовольственным, быстровозобновляемым видом сырья, не требующим дополнительных земель для выращивания и воспроизводимым в глобальных масштабах. Известно о применении плодовых оболочек овса для получения смолы на основе биоволокон [3], в качестве сырья для получения биоэтанола [4]. Нулевая себестоимость плодовых оболочек овса позволяет рассматривать их в качестве перспективного сырья для получения биоэтанола и масштабирования технологии по объему. В настоящее время возрастает интерес ученых к совмещению технологических стадий ферментативного гидролиза и спиртового брожения. Это имеет существенное значение для снижения себестоимости продукции, упрощения и совершенствования технологии в целом [5]. Совмещение ферментативного гидролиза и спиртового брожения позволяет повысить скорость гидролиза и выход биоэтанола за счет уменьшения ингибирования конечным продуктом ферментов на стадии ферментативного гидролиза, так как при внесении продуцентов биоэтанола редуцирующие вещества начинают отводиться из системы и расходоваться на синтез биоэтанола.

Сотрудниками ИПХЭТ СО РАН проводятся исследования по поиску эффективных способов предварительной обработки недревесной целлюлозосодержащей биомассы для выделения цеелюлозы, пригодной для дальнейшей трансформации в ценные продукты [6, 7]. Разработан способ ферментативного гидролиза промышленно доступными ферментными препаратами для получения гидролизатов с высокой концентрацией сахаров [8]. Показано, что ферментативные гидролизаты из полученных субстратов являются доброкачественной питательной средой [9], пригодной для микробиологического синтеза биоэтанола [10, 12] и бактериальной целлюлозы [13]. Целью данной работы являлось масштабирование технологии получения биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья на примере плодовых оболочек овса.

В аппарате объемом 250 л проводилась предварительная обработка плодовых оболочек овса растворами азотной кислоты или гидроксида натрия в одну стадию. В результате было получено два вида субстратов: продукт азотнокислой обработки (ПАО) и продукт щелочной делигнификации (ПЩД), химический состав которых представлен в таблице 1 в сравнении с нативным сырьем.

Ферментативный гидролиз и сбраживание проводилось согласно [10] в аппарате объемом 63 л согласно действующей нормативной документации в условиях опытно-промышленного производства. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 1. Химический состав сырья до и после предварительной обработки

Показатель	М.д., % в пересчете на а.с.с.		
	ПОО	ПАО	ПЩД
Целлюлоза по Кюршнеру	44,7±0,3	79,8±0,3	86,7±0,3
Пентозаны	30,8±0,1	7,4±0,1	7,0±0,1
Лигнин	18,1±0,1	7,7±0,1	5,4±0,1
Зола	4,6±0,1	4,8±0,1	1,1±0,05

Таблица 2. Результаты ферментативного гидролиза и сбраживания биоэтанола из плодовых оболочек овса при масштабировании технологии

Показатель	ПАО	ПЩД
Выход на стадии химической предобработки, %	33,4±0,2	34,7±0,2
Крепость бражки, об. %	2,3±0,05	2,1±0,05
Остаточная концентрация РВ, г/л	6,9±0,1	3,8±0,05
Выход биоэтанола, % от массы субстрата	53,5±0,2	48,8±0,2
Выход биоэтанола из 1 т сырья, дал	17,9±0,1	16,8±0,1

Результаты, представленные в таблице 2, показывают, что сбраживание ферментативного гидролизата из продукта азотнокислой обработки происходит эффективнее – выход биоэтанола составляет 17,9 дал/т плодовых оболочек овса, или 53,5±0,3% от концентрации субстрата, для ПЩД выход биоэтанола снижается незначительно и составляет 48,8±0,2% от концентрации субстрата, или 16,8 дал/т. Сообщается [14], что при получении биоэтанола из соломы пшеницы выход биоэтанола составил 18,1 дал/т.

Список литературы

1. Seungdo Kima, Bruce E. Dalea Comparing alternative cellulosic biomass biorefining systems: Centralized versus distributed processing systems // Biomass and Bioenergy. 2015. Vol. 74. Pp. 135–147.
2. Mussatto S.I., Dragone G., Guimaraes P.M.R., Silva J.P.A., Carneiro L.M., Roberto I.C., Vicente A., Domingues L., Teixeira J.A. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production // Biotechnol. Adv. 2010. Vol. 28. Pp. 817–830.
3. Yadav M.P., Hicks K.B., Johnston D.B., Hotchkiss Ar.T., Chau H.K., Hanah K. Production of bio-based fiber gums from the waste streams resulting from the commercial processing of corn bran and oat hulls // Food Hydrocolloids. 2016. Vol. 53. Pp. 125–133.
4. Luciana Cristina Silveira Chaud, Débora Danielle Virgínio da Silva, Rafael Taino de Mattos, Maria das Graças de Almeida Felipe Evaluation of oat hull hemicellulosic hydrolysate fermentability employing *Pichia stipites* // Brazilian archives of biology and technology. 2012. Vol. 55, N5. Pp. 771–777.
5. Narra M., James J.P., Balasubramanian V. Simultaneous saccharification and fermentation of delignified lignocellulosic biomass at high solid loadings by a newly isolated thermotolerant Kluyveromyces sp. for ethanol production // Bioresour. Technol. 2015. Vol. 179. Pp. 331–338. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.116.
6. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Сравнение целлюлоз, выделенных из мискантуса, с хлопковой целлюлозой методом ИК-фурье спектроскопии // Ползуновский вестник. 2014. №3. С. 177–181.
7. Гисматулина Ю.А. Исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. 2014. №1-1. С. 47–50.
8. Сакович Г.В., Будаева В.В., Скиба Е.А., Макарова Е.И., Павлов И.Н., Кортусов А.Н., Золотухин В.Н. Опыт масштабирования ферментативного гидролиза технических целлюлоз мискантуса и плодовых оболочек овса // Ползуновский вестник. 2012. №4. С. 173–177.
9. Скиба Е.А. Методика определения биологиче-ской доброкачественности гидролизатов из целлюлозосодержащего сырья с помощью штамма Saccharomyces cerevisiae ВКПМ Y-1693 // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. №1 (16). С. 34–44.
10. 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. http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2016.09.003
11. Skiba E.A., Budaeva V.V., Baibakova O.V., Sakovich G.V., Udoratina E.V., Shakhmatov E.G., Shcherbakova T.P., Kuchin A.V. Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials in aqueous media and the subsequent microbiological synthesis of bioethanol // Catalysis in Industry. 2016. Vol. 8, N2. Pp. 168–175.
12. Байбакова О.В. Биоконверсия лигноцеллюлозного субстрата мискантуса в этанол // Фундаментальные исследования. 2015. №2-13. С. 2783–2786.
13. Гладышева Е.К. Исследование процесса биосинтеза бактериальной целлюлозы на ферментативном гидролизате волокнистого продукта плодовых оболочек овса // Фундаментальные исследования. 2016. №11-2. С. 260–265.
14. Larsen J., Ostergaard Petersen M., Thirup L., Krogh Iversen F. The IBUS Process – Lignocellulosic Bioethanol Close to a Commercial Reality // Chemical Engineering and Technology. 2008. Vol. 31, N5. Pp. 765–772.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ N1-(3-АЗИДОПРОПИЛИДЕН)-1,5-ДИАМИНОТЕТРАЗОЛА НА *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* Y-1693

Г.Ф. Миронова

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: Yur_Galina@mail.ru

Введение. В 2016 г. сбор овса в России, по данным Росстата, составил 4,756 млн т [1]. В процессе переработки этой зерновой культуры остается огромное количество отходов – плодовых оболочек овса, составляющих около 28% от массы зерна и не находящих никакого рационального применения [2]. В институте проблем химико-энергетических технологий СО РАН разработана и постоянно совершенствуется технология получения биоэтанола из плодовых оболочек овса, уже получен биоэтанол с выходом 18,6 дал/т. Важнейшую роль в получении биоэтанола играет микроорганизм-продуцент, а точнее его физиологическое состояние, интенсивность размножения и биохимическая (бродильная) активность. Поэтому в целях повышения выхода биоэтанола ведется поиск веществ-стимуляторов роста дрожжей.

Цель данной работы – исследование влияния на *Saccharomyces cerevisiae* *N*1-(3-азидопропилиден)-тетразол-1,5-диамина – неизученного ранее соединения. *N*1-(3-азидопропилиден)-тетразол-1,5-диамин – один из многочисленных азометиновых производных 1,5-диаминотетразола (1,5-ДАТ). Интерес к химии тетразолов в последние

десятилетия в значительной степени связан с широким применением производных этих соединений в качестве гипотензивных, противоаллергических, противосудорожных и диуретических средств, ингибиторов тромбообразования и антибиотиков [3]. *N*1-(3-азидопропилиден)-тетразол-1,5-диамин был синтезирован в Бийском технологическом институте АлтГТУ относительно недавно [4, 5]. Расчеты потенциальной биологической активности этого соединения, проведенные авторами, синтеза с применением программы PASS, показали достаточно высокие индексы его игибирующего воздействия на работу различных ферментов. В то же время аналогичные производные 1,5-диаминотетразола, содержащие азидогруппу, продемонстрировали в этой программе противомикробную и противопротозойную активность. В этой связи исследование на конкретных объектах эффектов биологического действия *N*1-(3-азидопропилиден)-тетразол-1,5-диамина позволило бы уточнить характер биологической активности производных этого класса и их перспективность для дальнейшего использования.

Объектом воздействия *N*1-(3-азидопропилиден)-тетразол-1,5-диамин выбран штамм Sac*charomyces cerevisiae* ВКПМ Y-1693, выделенный из ферментера Котласского целлюлозно-бумажного комбината Архангельской области и применяемый для производства спирта на сульфитных щелоках. Оптимальной температурой культивирования штамма является температура 26–28 °С. Штамм устойчив к отсутствию питательных веществ в среде, к продуктам собственного обмена и к средам, полученным из целлюлозосодержащего сырья путем ферментативного гидролиза, хорошо переносит нарушения параметров технологического процесса брожения [6–7].

Экспериментальная часть. Исследование летального и мутагенного воздействия *N*1-(3-азидопропилиден)-1,5-ДАТ на выбранный штамм дрожжей-сахаромицетов проводили по стандартным методикам [8]. Для исследования летального воздействия в чашку Петри с пятисуточной культурой штамма *Saccharomyces cerevisiae* Y-1693, засеянной сплошным газоном, добавили 7 мл стерильной дистиллированной воды. Шпателем Дригальского смыли культуру, полученную суспензию центрифугировали пять минут при частоте оборотов 1000 об./мин. Для дальнейших действий использовали 3 мл надосадочной жидкости (моноклеточная суспензия). Используя дистиллированную воду, сделали разведения моноклеточной суспензии (0,1 мл) в 1000 и 10000 раз для посева на контрольные чашки. С помощью шпателя сделали посев по 0,05 мл суспензий на пять чашек с полной средой. Состав полной среды, г/л: глюкоза – 20, K_2HPO_4 – 2, $MgSO_4$ – 1, $(NH_4)_2SO_4$ – 1, дрожжевой экстракт – 2, агар-агар – 25. Далее к оставшимся 2,9 мл моноклеточной суспезии добавили 0,1 мл 0,5-молярного раствора *N*1-(3-азидопропилиден)-1,5-ДАТ. В опыте использовали три экспозиции: 20, 40 и 70 мин. По истечении первой экспозиции для снятия действия вещества отобрали 0,1 мл суспензии и перенесли в пробирку с 0,9 мл дистиллированной воды, далее сделали еще три разведения и засеяли по пять чашек Петри суспензиями разведений 1 : 1000 и 1 : 10000. Провели аналогичные действия через 40 и 70 мин экспозиции. Засеянные чашки Петри поместили в термостат (28 °С) на пять суток, после инкубации провели подсчет выросших колоний.

Для выявления ауксотрофных мутантов дрожжей использовали метод замедленного обогащения среды. Подготовили три суспензии клеток дрожжей, выросших из обработанных дрожжей веществом соответственно с временем воздействия 20, 40 и 70 мин с таким расчетом, чтобы густота суспензии была не более 10^4 КОЕ/мл. В чистые чашки Петри налили 20 мл минимальной среды и дали ей застыть. Состав минимальной среды: глюкоза – 20 г/л, K_2HPO_4 – 2 г/л, $MgSO_4$ – 1 г/л, $(NH_4)_2SO_4$ 1 г/л, тиамин – 200 мкг/л, биотин – 2 мкг/л, агар-агар – 25 г/л. Засеяли чашки со средой с помощью шпателей по 0,05 мл подготовленных суспензий. На поверхность чашек налили еще по 10 мл теплой минимальной среды. Чашки поместили в термостат на 72 ч. После чего колонии из прототрофных клеток промаркировали (мутантные клетки не должны были развиться), а на поверхность агара налили несколько миллилитров теплой полной среды. После застывания чашки снова поместили в термостат на 72 ч. В результате диффузии ростовых факторов из полной среды вглубь агара на чашках должны появиться колонии мутантных клеток, если они присутствовали в исследуемой суспензии.

Для определения влияния *N*1-(3-азидопропилиден)-1,5-ДАТ на бродильную активность дрожжей произвели пересев колоний, выросших из обработанной веществом суспензии дрожжей, в пробирки с 10 мл жидкой полной среды (активная кислотность среды 5,0 ед. pH). Через 48 ч инкубации дрожжей при 28 °С внесли содержимое пробирок в колбы со 100 мл жидкой полной среды. Через 12 ч культивирования дрожжей в колбах внесли дрожжи в большие колбы с 1000 мл полной среды и провели сбраживание трое суток. В процессе спиртового брожения поддерживали активную кислотность на уровне 5,0 ед. pH, ежесуточно определяли объемную долю спирта в бражке, брали пробы на определение концентрации редуцирующих веществ, подсчитывали общее количество дрожжей.

Обсуждение результатов. В таблице 1 приведены результаты подсчета колоний дрожжей после инкубации при 28 °С на полной среде в течение пяти суток.

Разброс значений количества колоний небольшой, летального либо ростстимулирующего воздействия *N*1-(3-азидопропилиден)-1,5-ДАТ на штамм *Saccharomyces cerevisiae* Y-1693 не выявлено.

В результате посева суспензий дрожжей, обработанных исследуемым веществом, на минимальную среду с последующим обогащением ее ростовыми факторами из полной среды ауксотрофных мутантов выявлено не было.

Измеренные в процессе сбраживания полной среды (с концентрацией глюкозы 40 г/л) количество клеток дрожжей и объемная доля спирта в представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 1. Среднее количество колоний на полной среде

Продолжительность экспозиции с раствором *N*1-(3-азидопропилиден)-1,5-ДАТ, мин	Среднее количество колоний	
	Разведение 1 : 1000	Разведение 1 : 10000
0	354	53
20	281	56
40	493	59
70	237	59

Таблица 2. Изменение количества клеток дрожжей *S. cerevisiae* Y-1693

Продолжительность брожения, сутки	Общая численность дрожжей в зависимости от варианта (времени экспозиции с *N*1-(3-азидопропилиден)-1,5-ДАТ), млн. КОЕ/мл			
	1 (контроль)	2 (20 мин)	3 (40 мин)	4 (70 мин)
0	6,2 (29,8)	5,8 (41,4)	4,5 (47,8)	2,6 (40,4)
1	82,0 (26,2)	73,5 (21,8)	76,5 (18,9)	57,0 (22,8)
2	78,0 (26,3)	82,0 (23,8)	78,5 (26,1)	64,0 (22,7)
3	61,5 (19,5)	82,0 (20,0)	72,5 (21,4)	68,5 (21,2)

Примечание. В скобках указана доля почкующихся клеток, %.

Таблица 3. Изменение крепости бражек в процессе брожения

Продолжительность брожения, сутки	Крепость бражек в зависимости от варианта (времени экспозиции с *N*1-(3-азидопропилиден)-1,5-ДАТ), млн. КОЕ/мл			
	1 (контроль)	2 (20 мин)	3 (40 мин)	4 (70 мин)
1	2,20	2,15	2,10	2,20
2	2,30	2,15	2,20	2,20
3	2,30	2,20	2,25	2,35

Резкий прирост количества дрожжей (табл. 2) наблюдался в первые сутки культивирования во всех вариантах. Максимальное количество клеток дрожжей зафиксировано на первые сутки при сбраживании первого варианта, на вторые сутки – вариантов 2, 3 и только на третьи сутки – при сбраживании варианта 4. Можно отметить, что просматривается тенденция к снижению общей численности дрожжей при увеличении времени экспозиции с *N*1-(3-азидопропилиден)-1,5-ДАТ. Эти данные свидетельствуют об адаптации штамма к исследуемому веществу и подтверждают устойчивость дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* Y-1693 к неблагоприятным факторам среды [7].

Судя по данным таблицы 3, основное брожение происходило в первые сутки. Объемная доля спирта после измерения на вторые сутки не изменилась спустя еще одни сутки при сбраживании варианта 1, при сбраживании остальных вариантов возросла не более чем на 0,15% об.

Сравнивая результаты спиртового брожения по крепости бражек, нельзя однозначно выделить наилучший вариант.

Результаты данного исследования показали, что *N*1-(3-азидопропилиден)-тетразол-1,5-диамин не оказывает ни летального, ни мутагенного, ни ростостимулирующего воздействия на штамм *Saccharomyces cerevisiae* у-1693, а также не влияет на бродильную активность дрожжей. Возможно, изменение условий и методик эксперимента покажет другие результаты.

Список литературы

1. Бюллетени о состоянии сельского хозяйства (электронные версии) [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_main/rosstat/ru/statistics/ publications/catalog/doc_1265196018516 (Дата обращения: 16.02.2017).
2. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №7. С. 205–212.
3. Myznikov L.V., Hrabalek A., Koldobskii G.I. Drugs in the tetrazole series // Chem. Het. Compounds. 2007. Vol. 43. Pp. 1–9.
4. Сысоев А.В., Мороженко Ю.В., Попок Н.И. Применение ацеталей в синтезе производных 1,5-диаминотетразола // Ползуновский вестник. 2011. №4–1. С. 58–64.
5. Сысоев А.В., Мороженко Ю.В. Синтез *N*1-(3-азидопропилиден)-тетразол-1,5-диамина // Научное и экологическое обеспечение современных технологий: материалы X Республиканской конф. молодых ученых. Уфа, 2013. С. 83–84.
6. Скиба Е.А. Методика определения биологической доброкачественности гидролизатов из целлюлозосодержащего сырья с помощью штамма *Saccharomyces cerevisiae* ВКПМ Y-1693 // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. №1 (16). С. 34–44.
7. Скиба Е.А., Байбакова О.В. Изучение устойчивости штамма *Saccharomyces cerevisiae* ВКПМ Y-1693 к ферментативным гидролизным средам // Ползуновский вестник. 2013. №3. С. 214–219.
8. Захаров И.А. и др. Сборник методик по генетике дрожжей-сахаромицетов. Л., 1984. 144 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПОСЛЕ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ШЕЛУХИ ОВСА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Е.А. Скиба[1], В.В. Будаева[1], А.Е. Панасенко[2], Л.А. Земнухова[2]

[1]Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: ipcet@mail.ru, eas08988@mail.ru

[2]Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия), e-mail: zemnukhova@ich.dvo.ru

В настоящее время активно исследуется ферментативный гидролиз целлюлозосодержащего сырья, однако изучению твердого остатка после гидролиза посвящено весьма ограниченное число работ.

Цель данной работы – исследование твердого остатка после ферментативного гидролиза шелухи овса современными физико-химическими методами. Твердый остаток получен фильтрацией под вакуумом ферментативного гидролизата, который в свою очередь получен путем ферментативного гидролиза продукта азотнокислой обработки шелухи овса. Ферментативный гидролиз проведен с помощью коммерческих ферментных препаратов в ферментере 11 л согласно авторскому способу. Продукт азотнокислой обработки получен на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН в емкостном оборудовании объемом 250 л обработкой шелухи овса разбавленным раствором азотной кислоты при атмосферном давлении [1].

В работе предложены три объекта исследований, представляющих собой золу:

А) шелухи овса;

Б) продукта азотнокислой обработки шелухи овса;

В) твердого остатка после ферментативного гидролиза продукта азотнокислой обработки шелухи овса.

Сжигание навесок воздушно-сухих образцов проводилось в три этапа. На первом этапе образец обугливался на воздухе в кварцевой чашке для удаления летучих компонентов; на втором – нагревался в муфельной печи 10 мин и далее обжигался при 600 °С в течение 4 ч; на третьем этапе образец нагревался в течение 1 ч до 800 °С и далее обжигался при 800 °С 2 ч.

Для установления состава и строения образцов золы использовались методы рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. РФА выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН- 2.0 в Cu K_α-излучении с использованием предварительно полученных данных химического анализа (наличие химических элементов), необходимых для идентификации веществ по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2. ИК-спектры поглощения образцов регистрировали в области 400–4000 $см^{-1}$ с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония) при комнатной температуре. Образцы для съемок спектров готовили по стандартной методике суспендированием в вазелиновом масле. Точность определения частоты ±1 $см^{-1}$.

На рисунках 1, 2 приведены рентгенограммы исследованных образцов. Их анализ показывает, что диоксид кремния в шелухе овса (рис. 1) находится в кристаллическом состоянии, состоящим из смеси двух фаз: кристобалита и тридимита. Известно, что степень кристалличности биогенного кремнезема зависит как от температуры прокаливания, так и от количества примесей катионов металлов, особенно K^+, которые могут катализировать плавление диоксида кремния [2].

В продукте азотнокислой обработки шелухи овса и в его твердом остатке после ферментативного гидролиза (рис. 2) в отличие от шелухи овса диоксид кремния – рентгеноаморфен, так как дифрактограммы образцов имеют характерный для аморфного состояния вид с широким максимумом в области 2θ = ~22°, межплоскостное расстояние соответствует значению d=4,11 Å. Полученные данные хорошо соотносятся с литературными: на рентгенограмме аморфного SiO_2, выделенного из шелухи и соломы риса, наблюдается гало с максимумом размытого пика в области 2θ =24°, что соответствует межплоскостному расстоянию d=4,07 Å, а на рентгенограмме аморфного алюмосиликата натрия или калия имеется гало с максимумом 2θ =30°, характерное межплоскостному расстоянию d = 3,14–3,18 Å [3].

Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что кремниевые соединения в образцах А-В представлены диоксидом кремния. Отнесение полос (спектры не приводятся) проведено согласно [4, 5]. Все спектры содержат полосы поглощения, отвечающие колебаниям силоксановых связей Si−O−Si. Однако ИК-спектр золы шелухи овса имеет, кроме полос поглощения силоксановых связей Si−O−Si, полосу при 621 $см^{-1}$, характерную для кристаллических форм. Образцы Б и В характеризуются аморфной структурой диоксида кремния. Аналогичные ИК-спекры имеют образцы аморфного диоксида кремния, полученные из отходов производства риса и овса, исследованные ранее в [6–8]. Между собой образцы Б и В отличаются шириной линии в области валентных асимметричных колебаний силоксановых связей, указывая на меньший набор энергетически неравноценных связей Si−O−Si в образце В, что свидетельствует о более упорядоченной структуре данного образца.

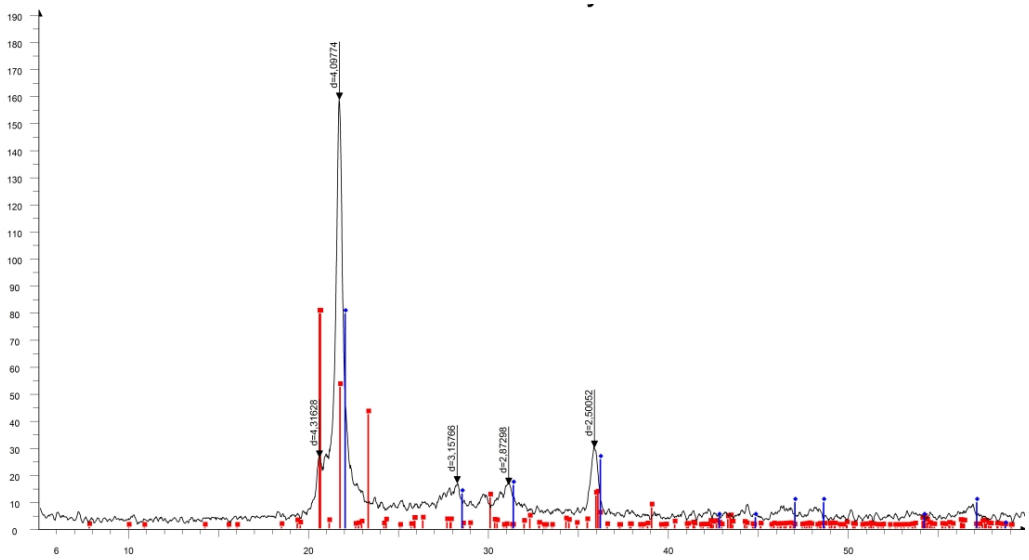


Рис. 1. Рентгенограмма золы шелухи овса

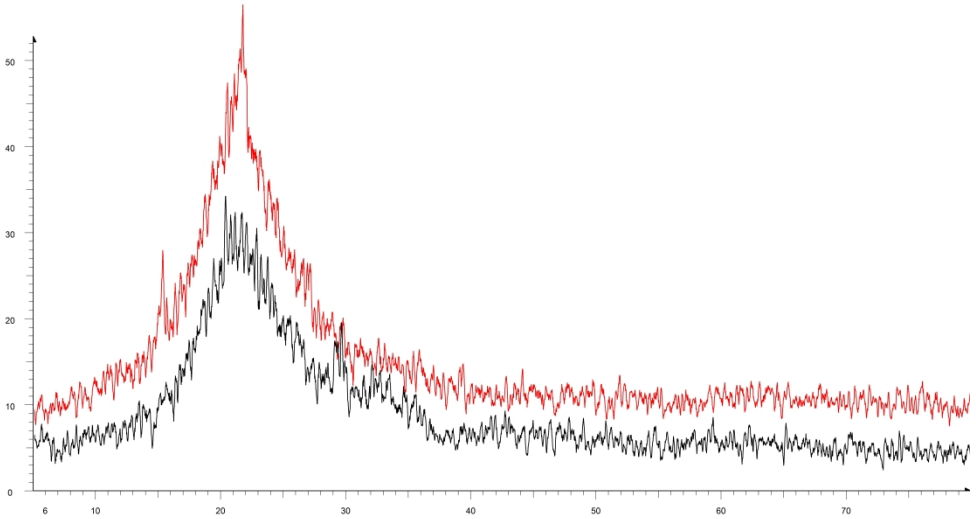


Рис. 2. Рентгенограммы золы образцов Б (внизу) и В (вверху)

Можно сделать вывод, что диоксид кремния в полученной золе шелухи овса находится в кристаллическом состоянии и содержит две формы: тридимит и кристобалит. После предварительной химической обработки и ферментативного гидролиза сырья диоксид кремния выделяется в аморфном состоянии, при этом после ферментативного гидролиза получен наиболее чистый кремнезем.

Список литературы

1. Budaeva V.V., Skiba E.A, Baibakova O.V., et al. Kinetics of the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials at different concentrations of the substrate // Catalysis in Industry. 2016. Vol. 8(1). Pp. 81–87. doi: 10.1134/S2070050416010025
2. Wang W., Martin J.C., Huang R., Huang W., Liu A., Han A., Sun L. Synthesis of silicon complexes from rice husk derived silica nanoparticles // Royal Society of Chemistry Advances. 2012. Vol. 2. Pp. 9036–9041.
3. Цой Е.А. Кремнийсодержащие соединения из соломы риса: состав, строение, свойства : автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2015. 19 с.
4. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской. Л., 1972. 304 с.
5. Ocana M., Fornes V., Ser., Serna C.J. the Variability of the infrared powder spectrum of amorphous SiO_2 // Journal of non-crystalline solids. 1982. Vol. 107. Pp. 187–192.
6. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследования условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, №2. С. 324–328.
7. Земнухова Л.А., Будаева В.В., Федорищева Г.А., Кайдалова Т.А., Куриленко Л.Н., Шкорина Е.Д., Ильясов С.Г. Неорганические компоненты соломы и шелухи овса // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 147–152.
8. 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 из шелухи и соломы риса // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, №1. С. 82–89.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ МИСКАНТУСА ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ В ВОДЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИИ

И.Н. Павлов

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: pawlow-in@mail.ru

Лигноцеллюлозные материалы являются важным сырьевым источником производства биоэтанола. Без применения предобработки преобразование нативной целлюлозы в сахара, которые затем сбраживаются в этанол, происходит очень медленно, так как целлюлоза хорошо защищена матрицей лигнина и гемицеллюлозы [1]. Эффективность ферментативного гидролиза и последующего выхода сахаров может быть увеличена путем предварительной обработки [2]. Обработка в среде горячей воды считается перспективной своей высокой эффективностью и низкой стоимостью по сравнению с другими технологиями предварительной обработки [3]. По методу вода используется в качестве единственного растворителя при высоких температурах и повышенном давлении. В этих условиях генерируются ионы гидроксония путем ионизации воды, что приводит к высвобождению органических кислот, в частности, уксусной кислоты из гемицеллюлозы, которые, в свою очередь, автоматически катализируют дальнейший гидролиз гемицеллюлозы в кислой среде [4, 5].

Выполнена обработка лигноцеллюлозного материала мискантуса. Мискантус является быстрорастущим энергетическим растением, наземная часть которого состоит из жесткого стебля с междоузлиями и листовой части [6]. Солому мискантуса предварительно измельчали до размера частиц 10–15 мм. Химический состав мискантуса: 48,7% целлюлозы, 20,6% пентозанов, 20,8% лигнина, 5,0% золы. Предварительная обработка проводится на универсальной термобарической установке [7], состоящей из реакционной камеры объемом 2,3 л, оснащенной внешним электрическим нагревательным элементом. К камере подсоединен баллон с углекислым газом для поддержания рабочего давления 30 бар. Измельченная биомасса мискантуса подвергнута предварительной обработке в горячей воде в диапазоне 160–200 °С с варьированием времени пребывания от 5 до 180 мин, жидкостный модуль 10 : 1. После обработки отделенная твердая фракция промывается и сушится.

Эффект проведенной обработки в горячей воде на гидролиз биомассы мискантуса был исследован путем анализа состава твердой фракции (табл.). Температура, pH и время проведения являются основными факторами, влияющими на эффективность предварительной обработки. После проведенной обработки значение pH водного раствора реакционной массы снизилось от первоначального нейтрального до уровня pH 3,5–5,0 для всех образцов.

Обнаружено, что более высокая температура благоприятна для удаления общей биомассы при любом времени пребывания. Выход биомассы в экспериментальном диапазоне составил 45,0–89,0%. Тенденция наблюдалась при увеличении температуры и времени обработки. Гидролиз биомассы становится более значительным при температуре свыше 180 °С и связан не только с полным растворением пентозанов, а также с возрастающей деградацией целлюлозы при температуре свыше 200 °С и достигает более чем 40% при 220 °С. Однако потеря целлюлозы в дальнейшем приведет к снижению выхода глюкозы с единицы биомассы при ферментативном гидролизе. Оценку эффективности проведенной обработки проводили по изменению накопления редуцирующих веществ (РВ) после ферментативного гидролиза твердой фракции. Ферментативный гидролиз субстратов проведен в ацетатном буфере с использованием ферментного комплекса, состоящего из ферментных препаратов «Целлолюкс-А» и «Брюзайм BGX» [8, 9]. Результаты показали, что повышение температуры и увеличение времени предварительной обработки приводит к улучшению условий для действия ферментов в интервале температур 160–180 °С (рис. 1).

Выход, характеристики твердой фракции после предварительной обработки

Температура, °С	Время, мин	Целлюлоза, %	Лигнин, %	Пентозаны, %	Зола, %	Выход, %	Уровень pH
160	60	58,0	22,5	16,2	3,7	89,0	5,01
	120	60,7	21,5	12,6	3,3	84,0	4,84
	180	69,0	19,5	15,4	2,6	71,6	4,37
180	60	79,7	26,5	5,3	3,1	61,9	4,01
	120	69,2	32,0	3,2	3,2	61,2	3,84
	180	65,0	36,0	1,2	2,8	57,0	3,62
200	25	76,9	32,2	1,2	3,5	62,6	3,79
	60	73,2	35,8	0,8	3,7	57,0	3,77
	120	77,8	37,9	0,5	3,9	50,8	3,75
220	5	65,8	35,0	0,5	4,7	62,7	3,75
	25	65,9	39,8	0,3	3,9	52,0	3,67
	60	62,0	45,0	0,2	2,8	45,0	3,55

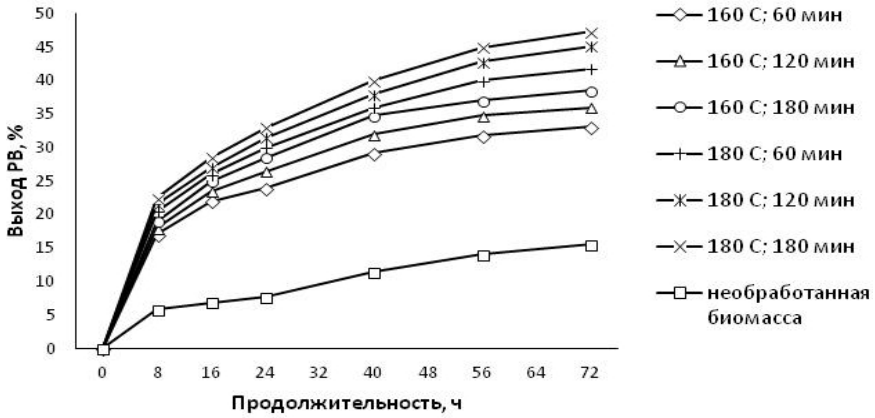


Рис. 1. Накопление РВ в ходе ферментативного гидролиза после обработки мискантуса в области температур 160–180 °С

Накопление количества РВ смещается в сторону повышения температуры обработки и времени пребывания. Максимальный уровень накопленных редуцирующих веществ для данного интервала температур достигает 47,4% выхода из нативной биомассы. Этот выход в 3 раза превышает доходность редуцирующих веществ из необработанной биомассы мискантуса. Для данных условий обработки мискантуса повышение уровня накопления РВ показывает устойчивый рост по мере удаления пентозанов и достигает максимума при достижении остаточного уровня менее 1% (табл.).

Удаление лигнина также повышает доступность целлюлозы, поскольку лигнин тоже действует как физический барьер [10]. Потери лигнина в условиях обработки в интервале температур 160–180 °С достигают наибольшего значения при 160 °С и времени пребывания 180 мин и сохраняют стабильный уровень в условиях обработки при 180 °С. Данный эффект основан на том, что по мере удаления пентозанов и лигнина увеличивается объем пор и доступность целлюлозы.

С ростом температуры от 200–220 °С и увеличением времени обработки удаление лигнина уменьшается, что связано с протеканием реакции обратной конденсации на поверхность волокон целлюлозы. При этом большая часть лигнина распадается на растворимые продукты, которые далее с повышением жесткости обработки реагируют с образованием нерастворимых видов. Это, в свою очередь, приводит к гораздо худшему усвоению целлюлозы. Поэтому, когда уровень лигнина перестал сокращаться, усвояемость целлюлозы упала и с ужесточением обработки уровень накопления РВ сократился до 31,8%. Результаты показали, что повышение температуры и увеличение времени предварительной обработки приводит к ухудшению условий для действия ферментов в интервале температур 200–220 °С (рис. 2).

Оптимальный выход РВ смещается в сторону низких времени пребывания при повышении температуры. Это наблюдение показывает, что пентозаны могут оказаться не единственным фактором, влияющим на переваримость, и обработка при повышении температуры и длительности обработки может привести к обратной конденсации лигнина на поверхность целлюлозного волокна, что сокращает ее доступную площадь для действия ферментов и приводит к снижению накопления количества РВ.

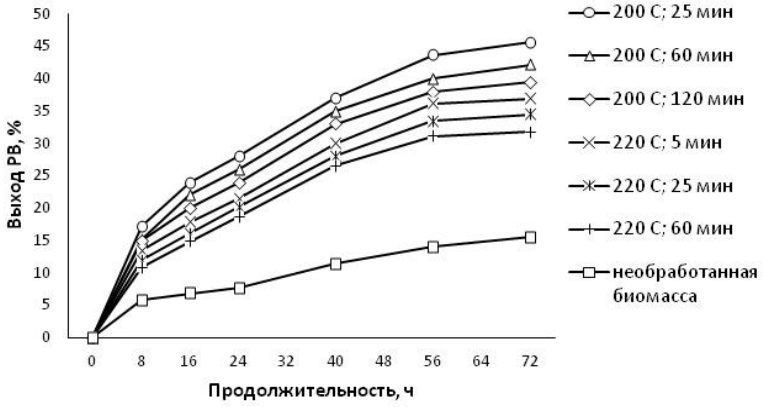


Рис. 2. Накопление РВ в ходе ферментативного гидролиза после обработки мискантуса в области температур 200–220 °С

Список литературы

1. Hendricks A.T.W.M., Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass // Bioresource Technology, 2009. Vol. 100, N1. Pp. 10–18.
2. Байбакова О.В. Биоконверсия лигноцеллюлозного субстрата мискантуса в этанол // Фундаментальные исследования. 2015. №2-13. С. 2783–2786.
3. Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y, Holtzapple M., Ladisch M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass // Bioresource Technology. 2005. Vol. 96, N6. Pp. 673–686.
4. Liu C., Wyman C.E. The effect of flow rate of compressed hot water on xylan, lignin and total mass removal from corn stover // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2003. Vol. 42. Pp. 5409–5416.
5. Zeng M.S., Mosier N.S., Huang C.P. Microscopic examination of changes of plant cell structure in corn stover due to hot water pretreatment and enzymatic hydrolysis // Biotechnology and Bioengineering. 2007. Vol. 97, N2. Pp. 265–278.
6. Гисматулина Ю.А. Химический состав разных морфологических частей мискантуса урожая 2014 года // Фундаментальные исследования. 2015. №2. С. 4897–4900.
7. Павлов И.Н. Определение зависимостей результатов гидротермобарической обработки сырья от условий процесса в реакторе под давлением // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всеросс. конф. с междунар. участием. Барнаул, 2014. С. 422–424.
8. Макарова Е.И., Будаева В.В., Скиба Е.А., Сакович Г.В. Ферментативный гидролиз целлюлоз, полученных гидротермической обработкой мискантуса и плодовых оболочек овса // Катализ в промышленности. 2013. №6. С. 68–73.
9. Будаева В.В., Скиба Е.А., Байбакова О.В., Макарова Е.И., Орлов С.Е., Кухленко А.А., Удоратина Е.В., Щербакова Т.П., Кучин А.В., Сакович Г.В. Кинетика ферментативного гидролиза лигноцеллюлозных материалов при различных концентрациях субстрата // Катализ в промышленности. 2015. №5. С. 60–66.
10. Yang B., Wyman C.E. Effect of xylan and lignin removal by batch and flowthrough pretreatmenton the enzymatic digestibility of corn stover cellulose // Biotechnology and Bioengineering. 2004. Vol. 86, N1. Pp. 88–98.

РАЗРАБОТКА БИОТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Л.И. Тихомирова, Н.Г. Базарнова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: L-tichomirova@yandex.ru

Из всего многообразия растений (около 500 тыс. видов) только 5% мировой флоры исследованы в химическом и фармакологическом отношении [1]. Большую часть видов, используемых в фармакологической промышленности, собирают в природных популяциях, и только 10–20% выращивают на полях или в контролируемых условиях. Есть опасность, что неконтролируемый промысел приведет к сокращению ресурсов некоторых ценных дикорастущих растений, и/или полному их исчезновению. С другой стороны, загрязнение окружающей среды повлекло за собой изменение экологических условий во многих районах заготовок дикорастущего лекарственного растительного сырья. В связи с этим разработка биотехнологии получения экологически чистого возобновляемого сырья является актуальной и практически значимой.

В наших многолетних опытах, проводимых на базе отдела биотехнологии ЮСБС и химического факультета Алтайского государственного университета, детально изучено действие синтетических фитогормонов на прохождение этапов морфогенеза у различных видов растений в культуре ткани, показана зависимость накопления биомассы от состава питательных сред у *Menta piperita* L., *Hyssopus jfficinalis* L., *Iris pseudocarus* L., *Iris hybrida Hort.*, *Iris sibirica* L., *Iris setosa* Pall., *Iris ensata* Tnunb. *Potentilla alba* L*, Potentilla longifolia, Potentilla fragarioides, Potentilla chrisantha, Potentilla rupestris, Potentilla fructicosa*, *Iris lactea* Pall., *Hedysarum theinum* Krasnob. и др., разработана биотехнология клонального микроразмножения и выращивания в условиях гидропоники, исследовано содержание биологически активных веществ (БАВ) в растениях-регенерантах [2–4].

Привлекательность использования данной биотехнологии в следующем:

– возможность получения биомассы редких и исчезающих видов растений;

– гарантированное получение растительной биомассы с заданными характеристиками независимо от сезона, климатических и погодных условий;

– высокие скорости получения биомассы;

– гарантированное отсутствие в биомассе пестицидов, гербицидов, радиоактивных соединений и других поллютантов;

– возможность использования для получения биомассы стандартного оборудования промышленных теплиц для выращивания листовых овощей на гидропонике;

– более высокое содержание целевого продукта, чем в интактном растении;

– возможность стандартизации лекарственного сырья;

– возможность расположения блока производства сырья, блока экстракции и блока изготовления лекарственных средств в одном комплексе фармацевтического предприятия.

По заданию ЗАО «Эвалар» разработана биотехнология получения возобновляемого сырья копеечника чайного (*Hedysarum theinum* Krasnob.), позволяющая повысить эффективность процесса размножения и выращивания [5].

Для ООО «Биолит» с целью получения экологически чистого сырья лапчатки белой (*P. alba)* разработана биотехнология микроклонального размножения и выращивания в условиях гидропоники. При круглогодичном выращивании количество биомассы лапчатки белой по данному способу в условиях гидропонной установки «Минивит» составляло 10,05 кг/м^2 по сырой массе за один год [6, 7].

Противовирусную активность экстрактов полученного сырья определяли в Государственном научном центре вирусологии и биотехнологии «Вектор» (Новосибирск). Водные экстракты *P. alba* проявляли значительную противовирусную активность в отношении вируса герпеса. При невысокой токсичности и интактные растения, и растения-регенеранты имели относительно высокий индекс селективности: 85 и 64 соответственно. Особо следует отметить, что данные, полученные для интактных растений и растений-регенерантов сопоставимы: все показатели отличаются не более чем в два раза, что не превышает ошибку метода [8].

Определено количественное содержание экстрактивных веществ. В результате последовательной обработки биомассы *Potentilla alba* гексаном, 96%, 40% растворами этанола, водой и 1% водным раствором гидроксида натрия установлено, что суммарное содержание экстрактивных веществ в корнях и корневищах интактных растений составляет 15,3%, в корнях растений-регенерантов – 11,2%, в биомассе надземной части растений-регенерантов – 5,1%.

Методом ТСХ установлено, что в экстрактах 96% водного раствора этанола, полученных из биомассы корней и корневищ интактных растений, корней и надземной части растений-регенерантов содержится четыре одинаковых группы веществ, что соответствует цинарозиду, 0,61 – рутину, 0,93 – апигенину, 0,97 – кверцетину. В составе экстрактов доминирующими являются соединения фенольной природы.



а



б

Рис. 1. *Potentilla alba* L.6: а) микроклональное размножение; б) растение, выращенное в гидропонике

Проведена оценка интенсивности и специфики накопления химических элементов органами растений-регенерантов *I. sibirica* из питательных сред в культуре ткани. На основе полученных данных выявлены элементы энергичного накопления – K, Mg, Fe, Mn, Zn, Mo Cu, а также элемент сильного накопления – Co.

На основании данных спектрометрического анализа в биомассе *I. sibirica* определены 24 химических элемента, составлен ряд предпочтительного накопления: K > Ca > Mg > Fe > Al > Na > Mn > Zn > Sr > Ba > Ti > Cu > V > Pb > Ni > As > Mo > Co > Sb > Sn > Se > Cd > Ag > Be. Исследования показали, что качественный состав элементов, обнаруженных у растений-регенерантов *I. sibirica* и интактных растений, идентичен, тогда как количественное содержание существенно отличалось. Установлено, что растения-регенеранты *I. sibirica* сорт Cambridge являются концентратором марганца (листья, корни и корневища). В исследованных образцах *I. sibirica* сорт Cambridge, концентрация тяжелых металлов Pb, Cd и мышьяка не превышала допустимый уровень для БАДов на растительной основе. Ртуть не обнаружили.

Показана возможность использования растений-регенерантов *I. sibirica* в качестве источников разнообразных макро- и микроэлементов. Наряду с этим следует учитывать специфику накопления исследуемых элементов в процессе культивирования *I. sibirica in vitro.*



а *б*

Рис. 2. *Iris sibirica* L.: а) выращивание в условиях гидропоники; б) растительная масса

Таким образом, при выращивании лекарственных растений существенным является не только количество полученного сырья, но и содержание в нем БАВ. Изучение морфогенеза в культуре ткани, путей интеграции первичного и вторичного метаболизма на уровне целого растения в условиях гидропоники позволяет создавать систему целенаправленной экзогенной регуляции продукционного процесса и качества сырья лекарственных растений. А разработанные биотехнологии позволяют существенно сократить производственные расходы и получить экологически чистый продукт.

Список литературы

1. Гусев Н.Ф., Петрова Г.В., О.Н. Немерешина О.Н. Лекарственные растения Оренбуржья (ресурсы, выращивание и использование). Оренбург, 2007. 332 с.
2. Патент 2479992 (РФ). Способ микроклонального размножения ириса сибирского (*I. sibirica* L) / Л.И. Тихомирова, С.В. Смирнов, М.Г. Куцев. 27.04.2013.
3. Патент 24811766 (РФ). Способ получения растений-регенерантов ириса мечевидного (*I. ensata* Thunb.) *in vitro* / Л.И. Тихомирова, С.В. Смирнов, М.Г. Куцев. 20.05.2013.
4. Патент 2516341 (РФ). Способ получения растений-регенерантов земляники *in vitro* / Л.И. Тихомирова. 26.04.2014.
5. Патент 2547593 (РФ). Способ размножения копеечника чайного (*Hedysarum theinum* Krasnob.) / Л.И. Тихомирова. 10.04.2015.
6. Патент 2525676 (РФ). Способ получения лапчатки белой (*Potentilla alba* L.) / Л.И. Тихомирова, В.Н. Буркова. 23.06.2014.
7. Патент 2570623 (РФ). Способ получения лекарственного растительного сырья лапчатки белой (*Potentilla alba* L) в условиях гидропоники / Л.И. Тихомирова, Н.Г. Базарнова. 12.11.2015.
8. Базарнова Н.Г., Тихомирова Л.И., Фролова Н.С., Микушина И.В. Выделение и анализ экстрактивных веществ лапчатки белой (*Potentilla alba* L.), выращенной в различных условиях // Химия растительного сырья. 2016. №1. С. 43–51.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКО- И ТРУДНОГИДРОЛИЗУЕМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СУБСТРАТЕ ПОСЛЕ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МИЦЕЛИЕМ ГРИБА *PLEUROTUS OSTREATUS*

Л.И. Черникова, О.Г. Плешкова, И.В. Микушина, Д.Н. Щербаков, Н.Г. Базарнова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),
e-mail: lida.chernikova22@yandex.ru

Проблема утилизации отходов сельского хозяйства является актуальной. Это связано с тем, что на сегодняшний день нет эффективных приемов утилизации отходов. А их количество столь велико, что предоставляет угрозу экологической безопасности.

Грибы, перерабатывающие отходы сельского хозяйства, относятся к высшим грибам – базидиомицетам. Они находят широкое применение в промышленной биотехнологии для получения плодовых тел, культурального мицелия, ферментов. Плодовые тела грибов характеризуются высоким содержанием полноценных белков, витаминов и микроэлементов.

Основу рациона животных и птиц составляет пища растительного происхождения. Растительная клетка является сложным объектом для пищеварительной системы, потому что клеточная стенка содержит трудноусвояемые животными компоненты из сложного комплекса углеводов и лигнина.

Базидиальные грибы в процессе жизнедеятельности выделяют огромное количество ферментов, способных гидролизовать полисахариды. Эти ферменты накапливаются в субстрате. Таким образом, субстрат после роста грибов является богатым источником ферментов. Данный субстрат можно использовать в качестве питательной добавки в корма сельскохозяйственным животным и птицам.

Цель исследования – определение количественного состава легко- и трудногидролизуемых полисахаридов до и после обработки растительного субстрата мицелием гриба *Pleurotus ostreatus*.

В работе использовали известный промышленный штамм гриба *Pleurotus ostreatus* штамм НК-35, который был выращен на овсяном отваре агаризованном [1]. В качестве субстрата использовали солому пшеницы.

Количественное определение легкогидролизуемых (ЛГП) и трудногидролизуемых (ТГП) полисахаридов в растительном субстрате после биотехнологической обработки проводили с использованием титриметрического метода [2]. Результаты определения представлены в таблице.

Изменение химического состава соломы пшеничной до и после обработки мицелием гриба *Pleurotus ostreatus*

Продолжительность культивирования, сутки	Полисахариды, %	
	ЛГП	ТГП
К	17,1±1,3	38,1±1,3
П	16,4±1,2	33,9±1,3
7	15,3±1,2	30,9±1,1
15	14,2±1,1	28,0±1,2
30	13,2±1,1	25,1±1,2
45	12,4±1,2	22,7±1,1
60	11,9±1,2	20,4±1,2
90	11,7±1,2	18,7±1,2

К – контрольное не пастеризованное сырье; П – пастеризованное сырье.

Под воздействием *Pleurotus ostreatus* в субстрате происходит изменение относительного содержания полисахаридов. Анализ содержания легко- и трудногидролизуемых полисахаридов в соломе пшеницы подтвердил, что в процессе культивирования гриба *Pleurotus ostreatus* на соломе происходит биодеградация полисахаридов растительного сырья.

Таким образом, установлено, что в течение 90 суток культивирования гриба *Pleurotus ostreatus* содержание легкогидролизуемых полисахаридов уменьшилось на 32%, а трудногидролизуемых полисахаридов – на 51%. Показано, что в большей степени биодеструкции подверглись трудногидролизуемые полисахариды. Выявлено, что содержание ЛГП практически не изменялось после 60 суток биотехнологической обработки, а содержание ТГП монотонно уменьшалось в течение всего периода биотехнологической обработки.

Список литературы

1. Практикум по микробиологии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / А.И. Нетрусов, М.А. Егорова, Л.М. Захарчук и др.; под ред. А.И. Нетрусова. М., 2005. 608 с.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов. М., 1991. 320 с.

СОВМЕСТНОЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЕ ДРОЖЖЕЙ РОДА *CANDIDA KEFYR* И МИЦЕЛИЯ БАЗИДИАЛЬНОГО ГРИБА *PLEUROTUS OSTREATUS*

Н.В. Беккер, О.Г. Плешкова, Д.Н. Щербаков, Н.Г. Базарнова

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

Дрожжи по ультраструктурной организации клетки и способам размножения относятся к грибам. Представителем дрожжеподобных грибов является *Candida kefyr*. Изучение взаимодействия микроорганизмов *Candida kefyr* и мицелия базидиального гриба Вешенка – *Pleurotus ostreatus* является актуальным, поскольку Вешенка имеет высокую скорость роста. Совместное культивирование Вешенки с дрожжами *Candida kefyr* перспективно в грибоводстве. Целью исследования является изучение влияния дрожжей рода *Candida kefyr* на динамику роста мицелия и плодоношения Вешенки [1].

Сокультивирование проводили на агаризованных питательных средах – мясо-пептонный агар (МПА) и овсяной отвар агаризованный (ООА). Мицелий гриба инокулировали в центр чашки Петри с ООА (аналогично с МПА), блоком агара с мицелием 2×2 см, инкубировали 7–15 сут при 23±1 °С. Через 7–15 сут роста мицелия вносили суспензию дрожжей *Candida kefyr* (250 мкл на поверхность среды) на 1–2 см от края колонии гриба.

Посевной мицелий выращивали на пшеничном зерне. Для роста Вешенки использовали солому злаковых (пшеницы), древесину осины и околоплодную оболочку подсолнечника. Пакеты с субстратом инокулировали мицелием Вешенки и инкубировали (15±1 °С) 30 сут. В опытные образцы вносили водную суспензию дрожжевых клеток сразу после инокуляции субстрата мицелием, объем вводимой суспензии составлял 5–10 мл. В качестве контрольных образцов использовали субстраты без дрожжей. Выгонку плодовых тел проводили в климатической камере при температуре (15±1 °С) и относительной влажности воздуха 85–95% [2].

Скорость роста мицелия Вешенки в образцах с добавлением суспензии клеток дрожжей оказалась выше по сравнению с контролем. Субстраты с добавлением дрожжевой культуры *Candida kefyr* зарастали мицелием на три дня раньше, чем контрольные субстраты. Увеличение биомассы плодовых тел наблюдалось в субстратах, с добавлением суспензии дрожжей, так как дрожжевые клетки являются дополнительным источником питания для мицелия в течение всего цикла и плодоношения на субстрате.



Плодоношение базидиального гриба *Pleurotus ostreatus* на растительном субстрате (околоплодная оболочка подсолнечника)

На всех субстратах в присутствии дрожжей скорость зарастания субстрата мицелием и биомасса плодовых тел были выше, чем в контроле, т.е положительный эффект от внесения суспензии дрожжей достигнут.

Список литературы

1. Бабьева И.П., Чернов И.Ю. Биология дрожжей. М., 2004. 221 с.
2. Новосёлова Д.Н., Камзолкина О.В. культивирование *Pleurotus Ostreatus* (Jacq.) P. Kumm. совместно с дрожжами // Вестник Московского университета. Серия 16. Биология. 2011. №3. Pp. 25–28.

О ВЫДЕЛЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Ф.П. Балдынова, С.В. Олоев

Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, ул. Ключевская, 40б, Улан-Удэ, 670013 (Россия), e-mail: feodocia@rambler.ru

Введение. В современном мире возросло внимание к использованию природного сырья растительного происхождения, которые безвредны и мало отличаются от синтетических средств по действию на биохимические процессы человеческого организма. В связи с этим большую популярность обретает фитокосметика, косметика на основе лекарственных растений. Фитокосметика отличается высоким содержанием ценных экстрактов лекарственных трав. В состав фитокосметики, как и любой другой косметики, входит большое количество компонентов: это и всевозможные вытяжки, экстракты, эссенции растительного происхождения, витамины, фитогормоны, консерванты, ароматические отдушки и многие другие вещества.

Существуют различные технологические процессы извлечения биологически активные вещества (БАВ) из растительного сырья. Одним главных процессов является экстракция. Экстракция является древнейшим мето-

дом выделения биологически активных веществ из природного растительного сырья, представляет собой метод извлечения вещества из раствора или сухой смеси с помощью избирательного растворителя (экстрагента). Различают экстракцию в системе «твердое тело – жидкость» и в системе «жидкость – жидкость». Широкое распространение получила экстракция в системе «твердое тело – жидкость», где твердым телом является лекарственное растительное сырье, а жидкостью – экстрагент.

В настоящее время существует множество различных косметических средств с использованием спиртовых и водных вытяжек из растительного сырья. Однако современная косметология не стоит на месте, она стремительно развивается.

В производстве косметических средств и извлечении новых биологически активных веществ широко используются биотехнологические приемы и методы. Биотехнологические приемы и методы наиболее выгоднее обычных, так как они более экологически чисты и не требуют химических реактивов, отравляющих среду. В связи с этим становится актуальным разработка и производство косметических препаратов на основе природного сырья растительного происхождения с применением методов биотехнологии.

В основе биотехнологических процессов лежат ферментативные реакции. Высокая специфичность ферментов, наличие в живых организмах полиферментных систем, позволяют получать целевые продукты заданного качества наиболее экономичным путем.

Цель данной работы – исследование способа выделения экстрактивных веществ из ромашки аптечной биотехнологическим способом с последующим использованием полученных экстрактов в технологии изготовления косметических масок.

Экспериментальная часть. В качестве растительного сырья использовались цветки ромашки аптечной, содержащие хамазулен, сесквитерпены фарнезен, бисаболол и его оксиды, кадинен, мирцен, каприловую, нониловую и изовалериановую кислоты. В соцветиях ромашки аптечной содержатся флавоноиды апиин, кверцимеритин, космосиин, лютеолин, метоксилированные производные, кумарины умеллиферон и его метиловый эфир герниарин, диоксикумарин, тритерпеновые спирты, фитостерин, холин, аскорбиновая кислота, пектины, никотиновая и салициловая кислоты, каротин, дубильные вещества и другие соединения.

Ферментация растительного сырья проводилась на творожной сыворотке в присутствии бентонитовой глины. Творожная сыворотка содержит большое количество биологически активных веществ, преимущественно белковой природы [1]. Главными белками сыворотки являются лактоглобулин, лактоальбумин, бычий сывороточный альбумин и иммуноглобулин. В составе этих белков обнаружен полный набор незаменимых аминокислот, в том числе и аминокислоты с разветвленной цепью, играющие важную роль в энергообеспечении мышечной ткани.

Применение бентонитовых глин в качестве основы косметических масок базируется на знаниях, пришедших к нам с древних времен, когда целебные глины использовались для лечения и сохранения красоты кожи, благодаря свойствам сорбции и ионного обмена. Бентонит – глинистый минерал группы алюмосиликатов [2].

В работе предусмотрено использование чистой закваски *Propionibacterium shermanii.* Для пропионовокислых бактерий основное значение имеют реакции пропионовокислого брожения. Пропионовокислые бактерии способны к синтезу практически важных веществ: большинства аминокислот, значительного количества жирных кислот, липидов и фосфолипидов, полифосфатов ферментов и витаминов.

Первым этапом исследования являлась подготовка компонентов маски: измельчение и прокаливание бентонитовой глины при температуре 85–90 °С в течение 10–15 мин; пастеризация и осветление сыворотки творожной. Измельчение цветков ромашки аптечной и стерилизация их УФ-лучами.

Следующий этап – ферментация измельченных цветков ромашки аптечной в осветленной творожной сыворотке. В пастеризованную осветленную творожную сыворотку вносят измельченные цветки ромашки аптечной, термически обработанную бентонитовую глину, закваску чистых культур *Propionibacterium Shermani.*

Результаты исследования и обсуждение. В ходе экспериментальных исследований было установлено, что в присутствии термически обработанной бентонитовой глины процесс размножения клеток микроорганизмов ускоряется по сравнению с ферментацией без добавления бентонитовой глины. Анализ динамики роста чистой культуры *Propionibacterium Shermani* показал, что максимальный прирост биомассы наблюдается после 8 часов культивирования, в период стационарной фазы роста. Это объясняется высокой адсорбционной способностью бентонитовой глины и способностью ее к ионному обмену.

Как хороший адсорбент бентонитовая глина может сорбировать клетки микроорганизмов и продукты метаболизма, но также, обладая способностью катализировать биохимические реакции и имея в своем составе разнообразные микроэлементы, она может ускорять процессы метаболизма.

При осуществлении ферментации пастеризованной осветленной творожной сыворотки закваской чистых культур *Propionibacterium Shermani* в присутствии термически обработанной бентонитовой глины происходит наибольший выход биомассы и метаболитов их жизнедеятельности.

В процессе ферментации цветков ромашки аптечной закваской чистых культур *Propionibacterium Shermani* происходит выделение из них и накопление дубильных веществ, аскорбиновой кислоты, флавоноидов, полисахаридов и мукополисахаридов и др. Нами были определены дубильные вещества, аскорбиновая кислота, флавоноиды (см. табл.).

В ходе исследований выявлено, что наибольший выход биологически активных веществ наблюдается в культуральной жидкости, чем в водной и спиртовой вытяжках. Наибольший выход экстрактивных веществ из цветков ромашки аптечной в культуральную жидкость можно объяснить разрушением клеточной стенки микроорганизмами в процессе ферментации.

Таким образом, биотехнологический способ экстрагирования биологически активных веществ из цветков ромашки аптечной является наиболее эффективным. В процессе ферментации в творожной сыворотке, изначально не обладающей токсичностью и аллергенностью к человеческому организму, богатой БАВ, микроэлементами, белками, углеводами и витаминами, измельченных цветков ромашки аптечной закваской чистых культур *Propionibacterium Shermani*, обогащает продукт дубильными веществами, аскорбиновой кислотой, флавоноидами и другими веществами, обладающими противовоспалительным, противоаллергическим, смягчающим, обезболивающим, увлажняющим, регенерирующим, успокаивающим и ранозаживляющим действием. Содержащиеся в ней полисахариды и мукополисахариды обладают способностью образовывать в воде полимерную сетку, а на коже образуют пленку, которая удерживает влагу. Влажность у поверхности кожи создает условия для действия флавоноидов – водорастворимых антиоксидантов. Полисахариды и флавоноиды также обладают ранозаживляющим свойством и при появлении мелких ранок не дают им проникнуть внутрь [3].

Содержание экстрактивных веществ в ферментированной творожной сыворотке с цветками ромашки аптечной и термически обработанной бентонитовой глиной

Группы веществ	Культуральная жидкость с пропионовокислыми бактериями	Культуральная жидкость с бифидобактериями	Отвар	Настойка
Дубильные вещества, мг	0,831	1,247	0,831	1,247
Аскорбиновая кислота, мг	2,4	4,056	2,4	2
Флавоноиды, %	1,97	3,51	0,49	0,73

Заключение

1. Подобраны условия культивирования *Propionibacterium Shermanii* на творожной сыворотке, способствующие увеличению эффективности процесса экстрагирования действующих веществ из цветков ромашки аптечной в присутствии бентонитовой глины.

2. Предлагаемый способ экстрагирования биологически активных веществ из цветков ромашки аптечной рекомендуется для получения высококачественной и эффективной косметической маски и изготовления увлажняющих кремов.

Список литературы

1. Храмцов А.Г. Молочная сыворотка. М., 1990. 239 с.
2. Швырев С.Н. Глины в природе. М., 1990. 301 с.
3. Марголина А.А., Эрнандес Е.П., Зайкина О.Э. Новая косметология. М., 2001. 204 с.

БИОДЕСТРУКЦИЯ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ БАЛЬЗАМИЧЕСКОГО ГРИБАМИ РОДА *TRICHODERMA*

О.О. Мамаева, Е.В. Исаева

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Имени газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660021 (Россия), e-mail: olga07_95@mail.ru

В настоящее время наиболее перспективным способом утилизации растительных отходов является биоконверсия. В последнее время появились новые разработки, которые касаются использования грибов рода *Trichoderma* в качестве стимуляторов роста растений и агентов биоконтроля для болезнетворных микроорганизмов и растений [1]. Это объясняется тем, что грибы рода *Trichoderma* относятся к грибам-антагонистам, т.е. подавляют развитие фитопатогенов. Биопрепараты на основе *Trichoderma* способны подавлять возбудителей семенной, корневой и почвенной инфекции, а также развитие болезней плодов и листьев при нанесении препарата на поверхность этих структур. Из литературы известно, что некоторые виды грибов рода *Trichoderma* уве-

личивают потребление питательных элементов и эффективность усвоения азота, а также солюбилизируют элементы из почвы, что способствует увеличению роста и массы корней растений, вследствие этого увеличивается урожайность культур [2].

Следует отметить, что для культивирования этих грибов в основном используют растительные отходы. Так, в работах последних лет показана возможность получения биопрепарата при культивировании грибов на вегетативной части топинамбура с использованием для биоконверсии этого нетрадиционного сельскохозяйственного отхода штамма М99-9 *Trichoderma aspirellum* [3], отходах деревообрабатывающей промышленности, таких как одубина коры лиственницы [4].

Также получение биопрепарата типа «Триходермин» возможно на вегетативной части тополя. В работе [5] представлены результаты, которые свидетельствуют о том, что почки и побеги тополя являются доступным субстратом для роста мицелиальных грибов.

Актуальность данной работы заключается в использовании доступного и дешевого растительного сырья – листьев тополя – для культивирования грибов рода *Trichoderma* с получения ценных для народного хозяйства продуктов.

Объектом исследования служил опад листьев тополя бальзамического (*Populus balzamifera* L.), произрастающего в окрестностях г. Красноярска. Сырье отобрали 21 сентября 2016 г., измельчили до 2–5 мм и хранили в закрытых сосудах при постоянной влажности.

В качестве биодеструктирующего агента использовали изоляты грибов рода *Trichoderma*: *T. aspirellum* штамм М99-9, выделенный из почв Мининского лесного питомника (Емельяновский район, Красноярский край) в 1999 г., и штамм К6-15, выделенный из древесины кедра, произрастающего на территории дендрария Института леса имени В.Н. Сукачева СО РАН (г. Красноярск, Академгородок), в 2015 г.

Субстрат доводили до 70% влажности водой, помещали в чашки Петри и стерилизовали 30 мин под давлением $1{,}01 \cdot 10^5$ Па. Затем субстрат инокулировали споровой суспензией музейных штаммов *Trichoderma* с титром $1 \cdot 10^6$ спор на 1 г субстрата. Посевы инкубировали в термостате при 27–29 °°С. Микробиологическую конверсию субстратов проводили в течение 21 суток, с отбором проб на 7, 14, 18 и 21 сутки от начала культивирования. Определение выхода конидий проводили с использованием камеры Горяева.

В данной работе был исследован химический состав опада листьев тополя бальзамического по методикам, принятым в химии растительного сырья [6, 7]. Результаты исследования приведены в таблице. Содержание компонентов рассчитывали на единицу абсолютно сухого сырья (а.с.с.).

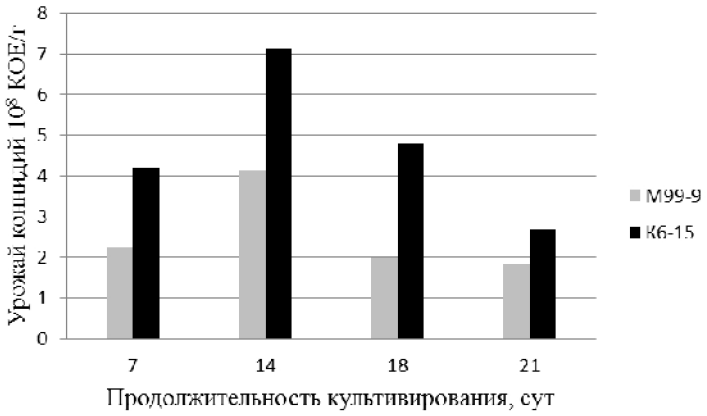
Изучение химического состава субстрата показало, что на 53% он представляет собой лигноуглеводный комплекс, который может служить источником углерода для питания микроорганизмов. На долю полисахаридов приходится до 33%, из которых 53% легко- и 47% трудногидролизуемые углеводы. Экстрактивные вещества представлены как водо-, так и спирторастворимыми компонентами, причем на долю веществ, экстрагируемых водой, приходится до 85% от суммы. В составе экстрактивных веществ ранее установлено наличие моно- и олигосахаридов, белков [8]. Опад может служить источником и микроэлементов, поскольку в нем обнаружены цинк, медь, железо, марганец и другие элементы [8]. Таким образом, данный субстрат будет служить для микроорганизмов источником биогенных элементов.

Результаты определения урожая конидий (КОЕ) грибов рода *Trichoderma* при культивировании на листьях тополя представлены на рисунке.

Из рисунка следует, что наиболее интенсивно процесс конидиегинеза развивался у штамма К6-15. Прирост конидий за неделю культивирования для штамма К6-15 составил $4{,}18 \cdot 10^8$ КОЕ/г, что в 1,9 раза больше, чем для штамма М99-9.

Химический состав опада листьев тополя

Компонент	Содержание, % а.с.с.
Легкогидролизуемые полисахариды	17,44
Трудногидролизуемые полисахариды	15,51
Сумма полисахаридов	32,95
Лигниновые вещества	20,32
Вещества, экстрагируемые этиловым спиртом	4,99
Вещества, экстрагируемые горячей водой	29,20
Сумма экстрактивных веществ	34,20
Минеральные вещества	9,59



Выход конидий грибов рода *Trichoderm*а на опаде листьев тополя

Следует отметить, что на 14-е сутки культивирования выход конидий у штаммов К6-15 и М99-9 был максимальным и составил 7,12 и $4{,}15 \cdot 10^8$ КОЕ/г соответственно. На 18 сутки количество конидий у обоих штаммов снизилось в 1,5–2 раза.

Об эффективности воздействия ферментативного комплекса исследуемых штаммов грибов рода *Trichoderma* судили по убыли массы субстрата в процессе культивирования. Результаты показали, что убыль массы субстрата достигается 7,76% для штамма М99-9 и 6,13% для К6-15.

Из приведенных выше результатов можно сделать вывод о том, что опавшие листья тополя бальзамического являются доступным сырьем для биодеструкции. Наиболее продуктивным при культивировании на данном субстрате является штамм *T. aspirellum (*К6-15).

Список литературы

1. РГАУ-МСХА: «Использование грибов рода *Trichoderma* в промышленности и сельском хозяйстве» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.activestudy.info /ispolzovanie-gribov-roda-trichoderma-v-promyshlennos-ti-i-selskom-xozyajstve.
2. Алимова Ф.К. Trichoderma: таксономия и распространение. Казань, 2006. 260 с.
3. Пикозина А.М. и др. Использование грибов рода Trichoderma для утилизации растительного сырья // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: сборник статей по материалам всерос. науч.-практ. конф., посвященной 80-летию СибГТУ. Красноярск, 2010. Т. 2. С. 6–9.
4. Махова Е.Г. Культивирование грибов рода Trichoderma на углеводных субстратах и получение биопрепарата: автореф. дисс. … канд. техн. наук. Красноярск, 2003. 22 с.
5. Исаева Е.В. Ложкина Г.А., Рязанова Т.В. Ферментация вегетативной части тополя грибами рода *Trichoderma* // Вестник КрасГАУ. 2006. №16. С. 219–222.
6. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. Ч. 1. Строение и свойства древесины. Экстрактивные вещества. Красноярск, 2011. 160 с.
7. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. Ч. 2. Основные компоненты древесины. Красноярск, 2011. 229 с.
8. Исаева Е.В., Рязанова Т.В., Гаврилова Л.В. Групповой химический состав листьев тополя // Sciences of Europe. 2016. N8(8), vol. 1. Pp. 116–121.

ПЕРЕРАБОТКА ГРЕЧИХИ НА ФЕРМЕНТИРОВАННЫЙ СОЛОД

А.Е. Чусова, И.В. Новикова, Е.А. Коротких, Г.В. Агафонов, А.В. Зеленькова, Н.С. Ковальчук

Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19, Воронеж (Россия), e-mail: vinodelvgta@mail.ru

Зерно гречихи является диетическим продуктом, так как имеет большое количество антиоксидантов, содержание которых при солодоращении существенно возрастает: легкоусвояемых углеводов, полноценных белков, имеющих высокую биологическую ценность благодаря значительному содержанию лизина, аминокислот, в том числе незаменимых, фагопиринов, стимулирующих синтез инсулина, что благоприятно сказывается на лечении диабета, фитостеролов, в частности рутина, снижающего уровень холестерина в организме человека, макро- и микроэлементов, растворимых и нерастворимых пищевых волокон, более того, является безглютено-

вым сырьем из-за низкого содержания глютеновой фракции белка и может быть применено для широкого круга потребителей, в том числе страдающих глютеновой непереносимостью [1].

Актуальным является проведение комплекса биотехнологических исследований с целью переработки гречихи на солод. Этот комплекс исследований заключается в замачивании гречихи воздушно-водяным способом до влажности 46–50%, причем воздушные и водяные паузы чередуют каждые 4 ч; проращивании гречихи в течение 6–7 суток до достижения максимальной активности гидролитических ферментов амилолитического и протеолитического действия; ферментации в течение 5 суток, для чего свежепроросший солод оставляют в покое на 12–24 ч до тех пор, пока температура в среднем слое не повысится до 50–55 °С, а температура во всех слоях 67–68 °С; сушке с постепенным увеличением температуры от 67–68 °С до 74–75 °С в течение 16 ч до достижения величины влажности 5–6% [2].

Данный способ получения ферментированного гречишного солода позволяет повысить качество солода за счет увеличения его пищевой и биологической ценности вследствие увеличения относительной влажности гречихи при замачивании и стадии ферментации, где при оптимальных условиях под действием ферментов идут процессы гидролиза высокомолекулярных соединений – углеводов, белков до сахаров и аминокислот соответственно, за счет которых протекают реакции меланоидинообразования, в результате улучшается цвет, вкус и аромат солода, изменения температурных режимов сушки, а также ее продолжительности, получение продукта с профилактическими свойствами.

Физико-химические и органолептические показатели солодов, полученных из зерна гречихи, представлены в таблице.

Показатели качества гречишного солода

Показатель	Значения
Цвет	Коричневый с красноватым оттенком
Вкус	Кисло-сладкий
Массовая доля экстрактивных веществ солода на абсолютно сухое вещество, % при горячем экстрагировании	75
Кислотность солода, к. ед.	30
Цветность солода, ц. ед.	22

Из таблицы следует, что предлагаемый способ производства ферментированного гречишного солода позволяет получить готовый продукт высокого качества за счет улучшения органолептических показателей – цвета и вкуса, увеличения массовой доли экстрактивных веществ, кислотности, цветности.

Способ производства ферментированного гречишного солода позволяет:

– повысить качество гречишного солода за счет улучшения органолептических показателей, увеличения массовой доли экстрактивных веществ, а именно легкоусвояемых углеводов, белков, аминокислот, в том числе незаменимых;

– интенсифицировать процесс за счет сокращения продолжительности сушки на 10 часов, что важно для сохранности биологически активных веществ и энергоресурсов;

– получить солод, обладающий диетическими свойствами, который можно применять для производства безглютеновых и с пониженным содержанием глютена пищевых продуктов для широкого круга потребителей, в том числе страдающих глютеновой непереносимостью;

– расширить область применения солода в пищевой промышленности.

Список литературы

1. Агафонов Г.В., Чусова А.Е., Алексеева Н.И., Баймашова Н.С. Технология получения ферментированного солода из нетрадиционного сырья // Системный анализ и моделирование процессов управления качеством в инновационном развитии агропромышленного комплекса. Воронеж, 2015. С. 315–318.
2. Патент 2603268 (РФ). Способ производства гречишного солода / Г.В. Агафонов, А.Е. Чусова, Е.А. Коротких, И.В. Новикова, Н.С. Ковальчук. 2016.

ПИЩЕВЫЕ ВОЛОКНА ИЗ ОДНОЛЕТНИХ И МНОГОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ

А.Р. Ивлева, З.А. Хайруллина, В.М. Гематдинова, А.В. Канарский, З.А. Канарская

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Л. Толстого, 8, Казань, 420015 (Россия), e-mail: alla1987-87@mail.ru

Пищевые волокна представляют собой комплекс природных полисахаридов растительного происхождения, обладают водосвязывающими, жиросвязывающими, гелеобразующими и адсорбционными свойствами, благодаря которым широко применяются в пищевой промышленности, а также в профилактическом питании. В настоящее время в отечественной промышленности используются пищевые волокна зарубежного производства. Собственное производство этих ценных полисахаридов в нашей стране отсутствует. В связи с этим исследования в области разработки новых перспективных способов их получения из доступного отечественного растительного сырья с минимальными энергетическими затратами приобретают важное практическое значение. Особенно актуальна проблема поиска новых сырьевых источников и технологий, позволяющих получать значительные количества дешевых препаратов растительных волокон с высокой степенью очистки для использования их в составе пищевых продуктов.

Цель данной работы – изучение возможности использования биотехнологических методов при получении растворимых и нерастворимых пищевых волокон из растительного сырья.

Разработана технология получения пищевых не растворимых волокон из многолетних растений. Показана адсорбционная способность пищевых волокон, полученых химическим, электрохимическим и ферментативным способами, по отношению к воде и жирам. Установлено, что предварительная обработка волокон ферментами с последующей обработкой химическими реагентами приводит к значительному увеличению адсорбционной способности по отношению к воде, жиру и микотоксинам. Обработка волокон электрохимическим методом также оказывает положительное влияние на адсорбционные свойства продукта. Следует заметить, что с уменьшением содержания в готовом продукте крахмала, лигнина, смол, минеральных веществ и, соответственно, с увеличением содержания клеточных стенок приводит к увеличению адсорбции по отношению к воде и жирам волокон. Присутствие лигнина способствует эффективной адсорбции микотоксинов.

Разработана технология получения сгущенного экстракта цикория. Экстракты содержат неразрушенные фруктаны – важные растворимые пищевые волокна, которые оказывают положительное влияние на рост *Bifidobacterium Bifidum*. Показано, что термическая обработка цикория приводит к разрушению фруктанов, и в жареных продуктах цикория, таких как растворимый цикорий, фруктаны отсутствуют. Установлено, что термически обработанные продукты из цикория оказывают негативное влияние на накопление биомассы *Bifidobacterium Bifidum*.

Разработан ферментативный метод выделения бета-глюкана из овса и ячменя. Показано, что ферментативный метод по сравнению с кислотным и щелочным имеет преимущества: щадящее воздействие ферментов на субстраты растительного сырья; получение экологически чистых продуктов гидролиза, не требуется дополнительной очистки получаемых пищевых волокон, улучшаются экологические условия производства.

РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л.В. Фомина

Ангарский государственный технический университет, Чайковского, 60, Ангарск, 665835 (Россия), e-mail: flvbaan@mail.ru

Критерием технического прогресса хозяйства страны является экономное использование сырья и энергии. Рациональное использование химической энергии топлива – важная задача науки и производства. Более 80% потребляемой в мире энергии производится из невозобновляемых источников (нефть, газ, уголь). Развитие биотопливной индустрии – значимое альтернативное направление в решении энергетических и экологических проблем человечества [1]. Известны технологии преобразования биомассы в удобные для использования виды энергии (электроэнергию, жидкие и газообразные топлива и подготовленное твердое топливо). Основной источник биоэнергетических ресурсов – твердая биомасса. Доля биомассы в производстве энергии в мире составляет 3–30%, в России – менее 1%. Лидеры в производстве биотоплива – США, Бразилия и ЕС [1]. Россия располагает 24% мировых запасов биомассы лесов и растений, имеет опыт переработки древесной целлюлозы в спирт гидролизным способом. В ближайшие годы планируется внедрение технологий, позволяющих значительно снизить затраты на

производство биоэтанола из целлюлозы. В итоге его себестоимость может стать ниже себестоимости бензина [2]. Существуют следующие пути утилизации отходов лесного хозяйства и деревоперерабатывающей промышленности, важные для энергетики: 1) пиролиз с целью получения высоколиквидного синтез-газа, «бионефти» и «биоугля» [1, 3]; 2) микробиологическое разложение с целью получения биотоплива [4].

Синтез-газ содержит водород, который можно извлечь и использовать отдельно, синтез-газ можно переработать в метанол, диметиловый эфир или дизель по методу Фишера-Тропша. На автономных дизельэлектрогенераторных ТЭС, оснащенных модулями термохимической конверсии отходов растениеводства и деревообработки в жидкое и газообразное топливо [5], получают тепловую и электрическую энергию, пиролизный газ для двигателя внутреннего сгорания (ДВС), работающего в газодизельном режиме. Биогаз, получаемый при разложении органических субстанций в результате анаэробного микробиологического процесса, используется для выработки тепла и электроэнергии (с привлечением когенерационной установки). После очистки биогаза от CO_2 и H_2S получается биометан – аналог природного газа, который может закачиваться в газопровод. В небольшом объеме биогаз используется как топливо для транспорта, например в Швеции [1]. Биоэтанол и биометанол могут быть использованы для получения водорода термической и каталитической конверсией [6, 7] с последующей очисткой полученного газа (лучше, чем 99,9999 % об.) на водородопроницаемых Pd-Ru мембранах [8]. Актуальность и перспективность работ по выращиванию и использованию биомассы на энергетические цели показана мировым опытом [1]: производство спирта из сахарного тростника в Бразилии, производств рапсового масла для транспортных средств в качестве моторного топлива в Германии. Сегодня жидкое биотопливо составляет около 3% всего топлива для транспорта (в Бразилии > 20 %). Около 90% мирового потребления биотоплива приходится на биоэтанол и биодизель.

Переход химической энергии топлива в электрическую осуществляется напрямую или многостадийно. Прямой перевод возможен при использовании топливных элементов (ТЭ). В результате из технологической цепочки исключаются процессы горения, КПД повышается до 80–90%, уменьшается степень вредного воздействия на природу. Использование ТЭ – одно из основных технологических направлений энергетики будущего [9–11]. В разных типах ТЭ топливом служат газообразные (H_2, CO), жидкие (CH_3OH, HCHO, N_2H_4) и твердые вещества (C, Zn). В низкотемпературных ТЭ (НТТЭ), использующих в качестве топлива H_2, последний может подаваться в электрохимическую ячейку непосредственно из источников хранения чистого водорода или путем выделения его из смеси газов, полученных после конверсии другого вида топлива (природного газа, бензина или спиртов). Водородно-кислородные ТЭ в большей степени подходят для автономных потребителей в широком диапазоне нагрузок от сотен ватт до нескольких десятков киловатт. Их эффективность во многом определяется чистотой и стоимостью водорода. Существуют работы по созданию тандемных установок «реформер – топливный элемент» [12], использующих очищенный биогаз для электроснабжения мелких потребителей (стационарные и автомобильные генераторы).

Альтернативу водороду в НТТЭ составляют метанол и этанол, более удобные в хранении и транспортировке, чем водород [10, 11]. Большинство технологий ТЭ, разрабатываемых для портативных устройств, задействуют метанол. Топливные элементы на основе полимерного электролита, использующие в качестве топлива метанол или этанол, называются прямыми спиртовыми топливными элементами (ПСТЭ), т.е. над топливом (спиртом) предварительно не производят реформинг, и оно окисляется непосредственно в ТЭ [10]. Главными преимуществами метанола являются его доступность, низкая стоимость и легкость хранения как топлива; недостатки заключаются в токсичности, высокой смешиваемости с водой, низкой температуре кипения (65 ^oC), малой скорости анодной реакции, пересечении молекулой метанола мембраны. Значительно меньшей токсичностью обладает этанол, являясь альтернативой метанолу. Этанол – «зеленое» топливо – может быть произведен в больших количествах посредством процесса ферментации сахаросодержащего сырья, а также из биомассы; имеет практически нулевой вклад в парниковые газы и бóльшую теоретическую плотность энергии (8,01 кВт/кг), по сравнению с метанолом (6,09 кВт/кг) [10]. Однако эффективность выработки электроэнергии ПСТЭ ниже водородно-кислородных ТЭ, что связано со сложностью электрохимического окисления метанола и этанола. В метанольном элементе суммарный анодный процесс описывает реакция с переносом шести электронов [11]:

$$CH_3OH + 8OH^- - 6\bar{e} \rightarrow CO_3^{2-} + 6H_2O, \qquad CH_3OH + H_2O - 6\bar{e} \rightarrow CO_2 + 6H^+,$$

в этанольном ТЭ основной задачей является расщепление связи C-C, которое происходит не так легко. В расчете на одну молекулу эта реакция включает перенос 12 электронов [10, 11]:

$$C_2H_5OH + 16OH^- - 12\bar{e} \rightarrow 2CO_3^{2-} + 11H_2O, \qquad C_2H_5OH + 3H_2O - 12\bar{e} \rightarrow 2CO_2 + 12H^+.$$

Следовательно, анодные процессы в ПСТЭ многостадийные, и идут с образованием большого количества интермедиатов, побочных продуктов. Окисление метанола протекает через хемосорбированный радикал COH, который подвергается дальнейшему окислению, иногда наблюдается образование формальдегида, муравьиной кислоты [11]. Дополнительные продукты электроокисления этанола – ацетальдегид и уксусная кислота [10]. Наблюдаются явления автоингибирования и «отравления» платинового катализатора при прямом электроокислении этанола, разрушение мембраны активными радикалоподобными интермедиатами.

Уменьшить потери электроэнергии, вырабатываемой в ПСТЭ, можно введением более эффективных катализаторов. Предложено модифицировать платину добавлением второго металла: Ru, Sn, W, Pd, Mo, Os, Dy [10, 11], использовать рутениевый электрод, модифицированный оксидами ванадия ($Ru\text{-}VO_x$) [13], нанокопозитный Pt-Ru катализатор на графитовых нанотрубках, окисленные наночастицы Ni и Ru, смешанные системы: $Pt\text{-}W(Mo)O_3/C$, $Pt\text{-}TiO_2/C$. Ведутся разработки альтернативных катализаторов на недорогих материалах – комплексах Cr, Mn, Fe, Co, Ni, карбидах W, Ta, Ni. Нанесение на платиновый катализатор слоя фталоцианина или тетрафенилпорфирина с последующим его пиролизом существенно повышает каталитическую активность [11]. Исследуются катализаторы платины и металорганических комплексов с N-8-хинолил-о-фенилдиамином, платины в полимерных пленках. Модифицированные электроды более активны и устойчивы к отравлению CO. Конкурентная альтернатива катализаторам из благородных металлов – энзим гидрогеназа, способный метаболизировать водород. Есть надежда, что оптимизация молекулярных соединений приведет к созданию дешевого катализатора [10], который сможет вытеснить Pt из каталитических систем НТТЭ. Усилия ученых и инженеров направлены на снижение стоимости переработки альтернативного сырья ниже стоимости нефти. Например, если электроэнергия, получаемая от ТЭ, будет дешевле 200 $/кВт [11], то это приведет к энергосбережению и улучшению экологической ситуации в больших городах, обеспечению энергией отдаленных территорий.

Список литературы

1. Развитие рынка биотоплива в мире и в Российской Федерации. М., 2012. 56 с.
2. Чачина С.Б., Двоян А.В. Получение биоэтанола из органического сырья // Омский научный вестник. 2014. №2 (134). С. 224–228.
3. Жуков А.В, Федореев С.А, Щеклеин С.Е. Разработка когенерационной установки на базе генератора и ОЦР-электрогенератора, работающей на биотопливе влажностью до 40%. Екатеринбург: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2014/C82/037.pdf
4. Кашкаров А.П. Современные био-, бензо-, дизель-генераторы и другие полезные конструкции. М., 2011. 136 с.
5. Чирков В.Г. Пиролиз растительной биомассы. Современное состояние и перспективы // Возобновляемая энергия. Ежеквартальный информационный бюллетень. 2005. №1. С. 16–18.
6. Лапин Н.В., Бежок В.С. Низкотемпературный реформинг этанола на никель-медном катализаторе // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: труды IX международной конференции. Украина, 2009. С. 980–981.
7. Мороз Э.М., Пахарукова В.П., Космамбетова Г.Р., Долгих Л.Ю., Стрижак П.Е. Структурно-функциональные свойства катализаторов для гетерогенно-каталитических процессов получения и очистки водорода // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: труды IX международной конференции. Украина, 2009. С. 864–865.
8. Глазунов Г.П. Получение особочистого водорода попутно с утилизацией углеводородов // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: труды IX международной конференции. Украина, 2009. С. 976–977.
9. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М., 1981. 360 с.
10. Валитов М.И. Новые платиновые и комплексные никелевые катализаторы для полимерно-электролитного топливного элемента, ЭПР-мониторинг процессов окисления топлива и деградации мембраны: дисс. ... канд. хим. наук. Казань, 2014. 113 с.
11. Багоцкий В.С., Осетрова Н.В., Скундин А.М. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы // Электрохимия. 2003. Т. 39, №9. С. 1027–1045.
12. Фёдоров М.П., Чусов А.Н., Масликов В.И., Зубкова М.Ю., Молодцов Д.В. Исследования процессов прямой подачи конверторного биоводорода в низкотемпературный топливный элемент // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: сборник материалов VIII международной конференции. Саратов, 2011. С. 436–439.
13. Корчагин О.В. Закономерности адсорбции и электроокисления этанола на катализаторе $Ru\text{-}VO_x$ для щелочного этанольно-воздушного топливного элемента // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: сборник материалов VIII международной конференции. Саратов, 2011. С. 251–254.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ШИШКИ СОСНЫ КОРЕЙСКОЙ В КОРМОВЫХ ДОБАВКАХ ДЛЯ ЖИВОТНЫХ

О.Г. Мерзлякова, В.А. Рогачёв, В.Г. Шелепов

Сибирский научно-исследовательский и проектно-технологический институт животноводства СФНЦА РАН, р.п. Краснообск, а/я 463, Новосибирский район, Новосибирская область, 630501 (Россия), e-mail: helmmet@mail.ru

Повышение эффективности и совершенствование традиционного кормопроизводства целесообразно дополнять производством кормов, получаемых из альтернативных источников, в частности из богатейших ресурсов леса [1]. Многие добавки, приготовленные из различного растительного сырья, обладают антиоксидантными свойствами, улучшают аппетит, активизируют пищеварительные ферменты, являются активизаторами роста, содержат большое количество микро- и макроэлементов, витаминов, аминокислот [2]. Существует большое количество препаратов, основным сырьем для создания которых служат хвоя и древесина хвойных деревьев. Это древесное сырье используют для приготовления хвойной муки, различных настоев, подкормок из натуральной зелени, пробиотиков и биостимуляторов. В качестве ингредиента кормовых добавок для сельскохозяйственных животных целесообразно использовать шелуху шишек хвойных деревьев, в частности сосны корейской (Pinus koraiensis). В шелухе шишек этого дерева обнаружено 134 компонента, включая 23 жизненно необходимых минеральных элемента. Она содержит целлюлозу, гетерогликаны, в том числе арабиногалактан, целый ряд высоко- и низкомолекулярных веществ ароматического характера, соединения, обладающие физиологическим действием. В шелухе шишек имеются тритерпеновые сапонины, дубильные вещества катехинового ряда, фосфолипиды, фитостерины, жирные кислоты, в том числе линолевая олеиновая, пальмитиновая, а также макро- и микроэлементы [3].

Сбалансированный природный комплекс биологически активных веществ, содержащихся в шелухе шишек сосны корейской, представляет немалый интерес с точки зрения замены им экологически небезопасных стимулирующих добавок химического происхождения, используемых в птицеводстве.

Цель исследований заключалась в оценке эффективности использования шелухи шишки сосны корейской в комбикормах на модели перепелов в период выращивания различных дозировок продукта глубокой переработки.

Объектом исследований являлось продуктивное и физиологическое действие продукта глубокой переработки шелухи шишки сосны корейской (*Pinus koraiensis*). Опыт продолжительностью 60 дней проведен согласно общепринятой методике на перепелиной ферме физиологического двора СибНИПТИЖ СФНЦА РАН на перепелках японской породы, сформированных в суточном возрасте в четыре аналогичные группы по 50 голов в каждой. Цыплят содержали в клеточной батарее с соблюдением требуемых для них условий микроклимата. Всем подопытной перепелам скармливали одинаковый комбикорм (основной рацион), приготовленный по ТУ 9296-006-59256574-2013 ООО «БинКорм» с учетом возраста и физиологических особенностей данного вида птицы. Межгрупповые различия заключались в следующем: молодняк 1-й контрольной группы потреблял только основной рацион, птица 2, 3 и 4 опытных групп дополнительно к основному рациону получала шелуху шишки сосны корейской в количестве 1,5; 2,0 и 2,5 кг/т комбикорма.

Рационы составляли в соответствии с нормами ВНИТИП (2003 г.) [4]. Учет поедаемости кормов осуществляли еженедельно по двум смежным суткам путем взвешивания заданных кормов и их остатков.

Химический состав корма и мяса перепелов исследовали в биохимической лаборатории СибНИПТИЖ СФНЦА РАН по общепринятым методикам зоотехнического анализа.

Контрольные взвешивания перепелов проводили при постановке на опыт и в 60-дневном возрасте. В двухмесячном возрасте был проведен убой перепелов по три головы из каждой группы.

Полученный в опыте цифровой материал обработан методом вариационной статистики на персональном компьютере с помощью программного обеспечения «Microsoft Excel».

Процентное содержание ингредиентов комбикорма и его питательность были различным в зависимости от возраста птицы (0–30 дней и 31–60 дней и старше). В среднем в 100 г комбикорма содержалось 1,26 МДж обменной энергии, 24,8 г протеина, 3,8 г сырой клетчатки.

Введение шелухи шишки сосны корейской в состав комбикорма оказало влияние на его поедаемость. В период выращивания (60 дней) птица 1 контрольной группы потребила комбикорма в среднем на 7,3% больше по сравнению с опытными аналогами.

Сохранность поголовья цыплят опытных групп, получавших комбикорм с шелухой шишки, была выше по сравнению с контролем на 2–4% (табл).

Сохранность, прирост живой массы и оплата корма продукцией у перепелов за период выращивания

Показатель	Группа			
	1 контрольная	2 опытная	3 опытная	4 опытная
Сохранность, %	88	90	90	92
Живая масса, г:				
на начало опыта	7,90±0,06	7,90±0,09	7,96±0,07	7,94±0,08
на конец опыта	179,26±3,06	185,12±2,90	185,77±2,73	191,26±3,40
Прирост живой массы, г				
абсолютный	171,36±2,92	177,22±2,78	177,81±2,61	183,32±3,26
среднесуточный	2,86±0,05	2,96±0,05	2,96±0,04	3,05±0,05
Потреблено кормов, кг	1,022	1,010	0,891	0,884
Затраты корма на 1 г прироста, г	5,96	5,70	5,01	4,82

Перепела 2, 3 и 4 опытных групп обладали более высокой энергией роста и лучшей конверсией корма в мясную продукцию, они превосходили аналогов контрольной группы по абсолютному приросту живой массы соответственно на 3,4; 3,7 и 7,0% ($P > 0,999$), по среднесуточному приросту на 3,4; 3,4 и 6,6% при пониженном на 4,4; 15,9 и 19,1% расходе кормов на единицу продукции. Наиболее высокие показатели продуктивности и эффективности использования кормов получены в 4 опытной группе.

Результаты контрольного убоя птицы показали, что масса потрошеной тушки перепелов 2, 3 и 4 опытных групп была больше, чем в 1 контрольной группе, соответственно на 2,06; 6,44 и 9,80%, а убойный выход – выше на 0,81; 1,86 и 4,27%. В мясе (фарше) птицы опытных групп содержалось больше сухого вещества (на 1,24–1,45%), белка (на 0,14–0,30%), жира (на 1,02–1,15), кальция (в 1,04–1,09 раза), калия (в 1,01–1,08 раза) и марганца (1,09–1,25 раза). Оно имело лучшую сбалансированность по аминокислотам, о чем свидетельствует более высокий аминокислотный индекс. Лучшей биологической ценностью (БКП = 5,40) отличалось мясо перепелов 4 опытной группы, во всех остальных группах этот показатель равнялся контрольному значению (4,83).

Гематологические исследования свидетельствуют о том, что вся подопытная птица в течение опыта была клинически здорова. Отмечено незначительное увеличение количества общего белка (на 0,77–1,60 г/л), натрия (на 1,83–3,04%), калия (на 2,64–3,30%), магния (на 2,56–7,69%) в сыворотке крови цыплят опытных групп. В целом же изучаемые гематологические показатели всех перепелов находились в пределах физиологической нормы.

Выводы

1. Использование очищенной от смол шелухи шишки сосны корейской в рационах перепелов в качестве нового кормового средства из местного экологически чистого сырья в количестве 1,5–2,5 кг/т комбикорма позволяет:

– повысить среднесуточный прирост живой массы цыплят на 3,4–6,6% при пониженном на 4,4–19,1% расходе кормов на единицу продукции;

– улучшить показатели мясной продуктивности (увеличение массы потрошеной тушки перепелов на 2,06–9,80%, убойного выхода на 0,81–4,27%, улучшение биологической ценности мяса);

2. Использование в рационах перепелов шелухи шишки сосны корейской в количестве 2,5 кг/т комбикорма оказывает наибольшее положительное влияние на зоотехнические и экономические показатели выращивания перепелов.

Список литературы

1. Коноваленко Л.Ю. Использование кормовых ресурсов леса в животноводстве: науч. аналит. обзор. М., 2011. 51 с.
2. Козина Е.А., Табаков Н.А. Применение в кормлении животных и птицы отходов лесоперерабатывающей промышленности // Проблемы современной аграрной науки: Междунар. заоч. науч. конф. Красноярск, 2010. С. 84–86.
3. Савин И.М. Оценка адаптационных и стимулирующих свойств шелухи шишек PINUS KORAIENSIS на курах-несушках: автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Хабаровск, 2006. 141 с.
4. Рекомендации по кормлению сельскохозяйственной птицы // РАСХН; МНТЦ «Племптица»; ГНУ ВНИТИП; под общ. ред. В.И. Фисинина и Ш.А. Имангулова, И.А. Егорова, Т.М. Околеловой. Сергиев Посад, 2003. 142 с.

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ ДРОЖЖЕЙ *DEBARYOMYCES HANSENII* H_{4651} ПРИ КУЛЬТИВИРОВАНИИ НА МЕЛАССЕ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

А.К. Яковлева, А.В. Канарский, З.А. Канарская

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Л. Толстого, 8, Казань, 420015 (Россия), e-mail: 25460annayakovleva@gmail.com

Микроорганизмы, обладающие способностью расти в среде с содержанием NaCl от 15% и выше, рассматривают как экстремальные галотолерантные формы и объединяют под одним названием галофилы. Главным преимуществом использования галофильных микроорганизмов в биотехнологии является возможность их культивирования в присутствии посторонней микрофлоры. Несомненно, что такой процесс значительно удешевляет затраты на культивирование.

Ионы хлора отвечают за многие регулярные механизмы на разных уровнях обмена веществ галофильных микроорганизмов. Известно, что представители *Archaea*, семейства *Halobacteriaceae,* анаэробные бактерии порядка *Haloanaerobiales* и *Salinebacter rubber* используют неорганические соли для осмотической адаптации клеток. Информации о влиянии неорганических солей на осматическую адаптацию дрожжей очень мало. При этом именно дрожжи представляют, как продуценты биопродуктов представляют интерес для промышленности. В этой связи изучение влияния различных концентраций солей на ферментативную активность дрожжей весьма актуально.

Цель настоящей работы – определение влияния хлористого натрия на ферментативную активность аскомицетовых галофильных дрожжей *D. hansenii* H_{4651} при культивировании на питательной среде из мелассы.

Культивирование дрожжей *D. hansenii* H_{4651} осуществляли на стерильной питательной среде из мелассы с начальным содержанием редуцирующих веществ 0,23%. В среду вводили NaCl исходя из концентрации хлорида натрия в питательной среде 10, 15, 30 и 40%.

β-фруктофуранозидазную активность дрожжей определяли по скорости ферментативной реакции гидролиза сахарозы, которую устанавливали по количеству образовавшегося инверта в реакционной жидкости.

Содержание редуцирующих веществ определяли по методике, предусматривающей восстановление простыми сахарами 3,5-динитросалициловой кислоты и последующее определение интенсивности окраски раствора. Подсчет клеток производили в камере Горяева.

В таблице представлены наиболее характерные результаты исследования, отражающие влияние хлорида натрия на культивирования дрожжей *D. hansenii* H_{4651}.

β-фруктофуранозидазная активность дрожжей *D. hansenii* H_{4651} при культивировании на питательной среде из мелассы*

Показатели**	Содержание NaCl в питательной среде, %				
	Контроль	10	15	30	40
***Содержание редуцирующих веществ в культуральной жидкости, %	0,13	0,43	0,13	0,13	0,18
Количество клеток,·10^8	0,250	1,200	0,016	0,011	0,011
β-фруктофуранозидазная активность, мкмоль/мл культуральной жидкости	1,67	5,97	1,19	1,19	2,39

*температура культивирования 26±1 °С; **показатели определялись по завершению культивирования дрожжей – 120 ч; ***начальное содержание редуцирующих веществ в питательной среде – 0,23%

Из представленных результатов видно, что после 120 ч культивирования дрожжей *D. hansenii* H_{4651} количество редуцирующих веществ в культуральной жидкости при содержании хлорида натрия 10% увеличивается в 1,8 раза по сравнению с начальным содержанием редуцирующих веществ в питательной среде. В контроле и при содержании в питательной среде хлорида натрия 15, 30 и 40% количество редуцирующих веществ снизилось. Увеличению количества редуцирующих веществ в культуральной жидкости при содержании хлорида натрия 15% соответствует наибольшей β-фруктофуранозидазной активноси дрожжей. При этом же содержании хлорида натрия в культуральной жидкости наблюдается и максимальной количество клеток, продуцентов данного фермента.

Таким образом, при культивировании дрожжей *D. hansenii* H_{4651} на питательной среде из мелассы, содержащей 15% хлорида натрия проявляется максимальная β-фруктофуранозидазная активность, которая обуславливает увеличение содержания редуцирующих веществ в питательной среде по окончанию культивирования и способствует росту дрожжевых клеток.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ БИОЭТАНОЛА В ЭТИЛЕН В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКИ

С.П. Банзаракцаева, Е.В. Овчинникова, В.А.Чумаченко

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: sa_r_dana@mail.ru

Биоэтанол из лигноцеллюлозной биомассы обладает высоким потенциалом для производства ценных веществ, основанных на концепции биопереработки [1]. Энергетические растения, а также отходы сельского хозяйства (солома пшеницы, оболочки овса и др.) благодаря низкой стоимости и доступности рассматриваются как перспективные источники сырья для производства продуктов с высокой добавочной стоимостью, в частности полимер-композитные материалы на основе этилена. В связи с этим могут быть востребованы малотоннажные производства этилена из возобновляемых видов биоресурсов, не привязанные к источникам нефтехимического сырья. «Зеленый» этилен, полученный путем каталитической дегидратации биоэтанола, рассматривается как перспективный источник для небольших производств полиэтилена и полимерных композитов [2].

Целью настоящей работы было экспериментальное определение условий достижения максимального выхода «зеленого» этилена в процессе дегидратации биоэтанола в условиях пилотной установки мощностью до 1,5 кг этилена в час и определение основных показателей процесса. В качестве катализатора использован оригинальный оксид алюминия в форме трилистника Ø1,6 мм, разработанный в ИК СО РАН [3]. Реактор представлял собой элемент промышленного трубчатого реактора – единичную трубку с внутренним диаметром 27 мм и длиной 2,8 м. В эксперименте варьировались высота слоя катализатора 0,65–1,2 м, температура теплоносителя 390-450 °С и расход этанола 1,5–2,5 кг/ч.

Установлено, что эндотермический процесс дегидратации этанола в этилен в трубчатом реакторе характеризуется высокой параметрической чувствительностью средней интегральной температуры по длине слоя катализатора. Показано, что величины конверсии этанола и выхода этилена крайне чувствительны к изменению средней температуры [4]. Определено, что увеличение конверсии этанола выше 98–99% ведет к увеличению образования нежелательных побочных продуктов, что не оказывает заметного эффекта на выход этилена, однако значительно усложняет стадии доведения продуктового этилена до требуемой чистоты. Максимальный выход этилена в условиях испытаний составил 96,3 мол% при конверсии этанола 98,5%.

Образец биоэтанола, полученный в ИПХЭТ СО РАН из плодовых оболочек овса [5], протестирован в процессе каталитической дегидратации в этилен при 400 °С в лабораторном проточном реакторе. В результате проведенных исследований прогнозируемый выход «зеленого» этилена в условиях производства составит не менее 78–83 кг на 1 т плодовых оболочек овса.

Выполнены технико-экономические оценки процесса получения этилена дегидратацией этанола. При стоимости биоэтанола 40–60 руб/кг [6] прогнозируемая себестоимость «зеленого» этилена может быть примерно 340–500 руб/кг, что примерно в 2 раза меньше рыночной стоимости этилена, поставляемого в баллонах. Полученные результаты позволяют считать малотоннажную технологию производства «зеленого» этилена методом дегидратации биоэтанола из растительного сырья перспективной для дальнейшего развития и практического применения.

Список литературы

1. Limayema S.C. Ricke Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects // Prog. Energy Combust. Sci. 2012. Vol. 38. Pp. 449–467.
2. Dijkmans T., Pyl S.P., Reyniers M.-F., Abhari R., Van Geem K.M., Marin G.B. Production of bio-ethene and propene: alternatives for bulk chemicals and polymers // Green Chem. 2013. Vol. 15. Pp. 3064–3076.
3. Патент 2609263 (РФ). Катализатор процесса дегидратации этанола в этилен, способ его приготовления и способ получения этилена / Л.А. Исупова, В.А. Чумаченко, А.В. Глазырин, Е.В. Овчинникова, В.В. Данилевич, В.Ю. Кругляков. 2016.
4. Банзаракцаева С.П., Овчинникова Е.В., Исупова Л.А., Чумаченко В.А. Процесс каталитической дегидратации этанола в этилен в трубчатом реакторе пилотной установки на алюмооксидных катализаторах разного зернения // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, №2. С. 146–155.
5. Патент 2593724 (РФ). Способ получения биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья / Е.А. Скиба, О.В. Байбакова, Г.В. Сакович, В.В. Будаева. 2016.
6. Байбакова О.В. Технико-экономическое обоснование производства биоэтанола из плодовых оболочек овса // Фундаментальные исследования. 2017. №2. С. 16–20.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абилов Ж.А. 304
Авакумова А.В. 56
Агафонов Г.В. 409
Агеев М.А. 344
Адекенов С.М. 238, 261, 262, 264, 266, 285
Аксенов А.С. 385
Алаудинова Е.В. 42, 43, 379, 381
Алашкевич Ю.Д. 353, 355, 363, 366, 368, 371, 373
Алехина Е.А. 217
Алмакаева Н.И. 274
Амброс Е.В. 170
Амбросович Ю.А. 297
Андышева Е.В. 158
Антипова Е.А. 249
Антонова В.С. 55, 56
Апанасенко И.Е. 232
Арефьева О.Д. 325
Артемкина Н.А. 242
Артёмов А.В. 334
Архипов И.А. 142
Атажанова Г.А. 238, 261, 266, 285
Аутлов С.А. 27
Афаньков А.Н. 332
Ахрамович Т.И. 216
Ахтаева Н.З. 203
Бабкин В.А. 115, 117, 120
Баданов Н.М. 285
Базарнова Н.Г. 27, 101, 103, 113, 247, 253, 270, 272, 401, 403, 404
Байбакова О.В. 298, 393
Байсаров Г.М. 264
Балдынова Ф.П. 405
Банзаракцаева С.П. 417
Барбаш В.А. 310
Барышников С.В. 49, 316
Баширова Р.М. 180, 186
Башкиров В.Н. 83, 85
Безносюк С.А. 111
Бейсебеков М.К. 304
Беккер Н.В. 404
Белый В.А. 58
Бенько Е.М. 387
Береговцова Н.Г. 49, 316
Бецина С.А. 54
Бикбулатова Г.М. 83
Блинова И.А. 319
Блинова И.П. 208
Бобровская С.А. 54
Богданова С.А. 236
Боголицын К.Г. 17
Бойко И.А. 155
Бойко Ю.А. 155
Болтовский В.С. 291
Боначева В.М. 140
Борисова Е.А. 135
Ботиров Э.Х. 140, 144, 146, 148
Боярских И.Г. 138, 162
Братчун Т.К. 88
Будаева В.В. 397
Бурдуков А.П. 21
Бурындин В.Г. 334
Бычков А.Л. 21, 22, 24
Вавилин В.А. 184
Валеева А.Р. 83, 85
Варданян Л.Р. 197
Варданян Р.Л. 197
Варламова А.И. 142
Васильев В.Г. 138, 162, 167
Васильева Н.Ю. 74, 77
Васюк А.Е. 381
Ведерников Д.Н. 268
Веприкова Е.В. 81
Верещагин Е.И. 252
Веселова О.Ф. 165
Вититнев А.Ю. 371
Власенко Н.Г. 250, 228
Войнов Н.А. 360, 362
Волкова К.В. 246
Воробей А.М. 289
Воронин И.А. 366
Ворошилова А.В. 54
Вураско А.В. 319
Галкин Е.Г. 137
Галстян А.Г. 197
Гематдинова В.М. 411
Геринг А.В. 266
Гисматулина Ю.А. 312
Гладышева Е.К. 389
Гоготов А.Ф. 120
Гоготова К.Ю. 120
Головина В.В. 377
Гомануха В.В. 360
Гончарова Я.С. 357

Гораздова В.В. 351
Горяинов С.В. 167
Грак О.А. 300
Грачев А.Н. 83, 85
Гришечко Л.И. 72
Гришковец В.И. 157
Громов Н.В. 316
Гулевич В.А. 306, 308
Давыдов Л.С. 272
Дейнека В.И. 178, 202, 208
Дейнека Л.А. 202
Деменева В.В. 86
Демидов В.Н. 31, 34
Демидова О.Д. 99
Демин В.А. 29
Деркачева О.Ю. 56
Дернова Е.В. 351
Дикусар Е.А. 204, 210
Долганова З.В. 272
Долидзе П.Г. 302
Домрачев Д.В. 192
Дружинина А.С. 17
Дубовый Е.В. 342
Дударева Л.В. 227
Дудкин Д.В. 330
Душкин А.В. 142, 228, 250, 251, 252, 252
Душкин М.И. 252
Евсеенко В.И. 251
Евстафьев С.Н. 47
Елшин И.А. 174
Еремеева Н.Б. 221
Ерёменко О.Н. 384
Еремина А.О. 377
Ерофеева А.А. 363
Ефанов М.В. 108, 332
Ефимова Е.С. 308
Ефремов А.А. 149, 151, 153, 212, 257
Ефремов Е.А. 151
Ефремов И.А. 149, 153
Ефрюшин Д.Д. 51
Жилкина В.Ю. 255
Жолнерович Н.В. 291
Жукова О.П. 360, 362
Жумагалиева Ш.Н. 304
Жуматаева А.Р. 264
Забелкин С.А. 83, 85
Завричко М.А. 323
Зеленькова А.В. 409
Земнухова Л.А. 325, 397
Земцов Д.А. 362
Земцова И.В. 362
Зибарева Л.Н. 135, 225
Зозуля В.В. 295
Зубов А.В. 286, 287
Зубов В.А. 286, 287
Зубова К.В. 286, 287
Зыкова И.Д. 276, 284
Ибрагимов А.А. 126
Ивакин Ю.Д. 27
Иванов И.П. 69, 377
Иванова Г.А. 237
Иванова Ю.А. 297
Иванченко Н.М. 72
Ивасева Н.А. 323
Ивахнов А.Д. 215
Ивлева А.Р. 411
Игамбердиева П.К. 126
Ильин М.М. 234
Исаева Е.В. 300, 407
Ишунина Т.А. 133
Кабалдаева П.С. 90
Казаков Я.В. 346
Казакова Е.Г. 37
Кайгородов К.Л. 298
Калабин Г.А. 167
Калюта Е.В. 67, 101, 103
Канарская З.А. 411, 416
Канарский А.В. 411, 416
Канева М.В. 37
Каницкая Л.В. 120
Каплицин П.А. 17
Каракай Д.А. 174
Карачаров А.А. 74
Каретникова Н.В. 355
Каримов А.М. 146, 148
Кароннов А.А. 101
Карпушина А.Н. 54
Касенов Б.К. 238
Касенова Ш.Б. 238
Катраков И.Б. 101, 103, 105, 339, 340
Кенкишвили Р.А. 302
Кинцурашвили К.М. 302
Киселева О.В. 381
Кичкайло А.С. 165
Кишкентаева А.С. 238
Клецков А.В. 204, 210
Князев А.А. 236
Коваленко Н.А. 216
Ковальская А.В. 137
Ковальчук В.А. 310
Ковальчук Н.С. 409
Ковернинский И.Н. 342
Ковехова А.В. 325

Кожухов В.А. 368
Кожухова Н.Ю. 368
Козлова С.К. 54
Колесник И.А. 204, 210
Колосов П.В. 93
Колосова Е.А. 93
Коньшин В.В. 51, 332, 337
Копытько Я.Ф. 259
Корж Е.Н. 157
Коростелев А.В. 194
Коротких Е.А. 194, 409
Коротких М.О. 209
Корчагина А.А. 314
Косман В.М. 199
Костенко М.О. 289
Котельная Я.И. 217
Котельникова Н.Е. 31, 34
Кочева Л.С. 58
Краева А.П. 247
Красавцева В.А. 58
Краснов Е.А. 257
Кривоногов П.С. 334
Круглов Д.С. 278
Кувшинова Л.А. 37
Кузмин А.О. 316
Кузнецов Б.Н. 69, 72, 77, 79, 293
Кузнецова С.А. 165, 169
Кукина Т.П. 172, 174
Кульченко Я.Ю. 202
Курбатский В.И. 257
Кустов А.В. 357
Кучухидзе Т.Д. 302
Кушнир Е.Ю. 113
Лагуткина Е.В. 86, 88, 90, 92
Ларионова А.И. 368
Ласточкина Л.В. 206
Лебедев И.В. 346
Лебедев Я.П. 180, 186, 280
Лебедева М.А. 218
Левданский А.В. 74, 77, 79, 176
Левданский В.А. 74, 77, 79, 176
Левчук А.А. 117
Лейтес Е.А. 249
Леонтьев В.Н. 216
Литвиненко Ю.А. 203
Литвинова Л.В. 348
Ломовский И.О. 26, 184
Ломовский О.И. 19, 21, 22, 24, 26, 244
Лужкова О.В. 385
Лунин В.В. 27, 289, 387
Мазурова Е.В. 69, 74
Макарова Е.И. 39, 391
Макарова Н.В. 221
Макеева Л.А. 26, 184
Малиновская Г.К. 348
Мальцев М.И. 101, 103
Малюга А.А. 189, 228
Маляр Ю.Н. 165
Мамаева О.О. 407
Мамлеева Н.А. 27
Мамылов С.Г. 244
Марахова А.И. 255
Маркин В.И. 67, 93, 95, 97, 99, 101, 103, 105, 339, 340
Маркина А.В. 95, 97
Маркова И.Д. 230
Марченко Р.А. 327, 353, 355, 373
Маужигунова Е.Н. 203
Машкина Е.И. 101, 103
Медведев С.О. 295
Медведева Е.Н. 117
Мелкадзе Р.Г. 122, 124, 329
Мельников В.А. 40
Мельников О.М. 274
Мельникова Е.А. 384
Мерзлякова О.Г. 414
Метелева Е.С. 228, 250, 251
Микова Н.М. 69, 72
Миксон Д.С. 223
Микушина И.В. 95, 97, 403
Миронов П.В. 42, 43, 379, 381
Миронова Г.Ф. 394
Мирошникова А.В. 49
Михайленко М.А. 165
Михайленко О.И. 137
Михаилиди А.М. 31, 34
Михайлова Е.Н. 206
Михейлис А.В. 60, 62, 64
Мороз А.А. 169
Морозов С.В. 282
Мукашева Ф.Т. 266, 285
Мукушева Г.К. 264
Мурашко Ю.А. 217
Мусаев М.Б. 142
Мусыргалина Г.В. 280
Мухрыгин К.С. 29
Мясникова О.В. 54
Мячикова Н.И. 202
Нагорнов Р.С. 306, 308
Назаров О.М. 126
Наймушина Л.В. 284
Напилкова О.А. 56
Неверова А.М. 103
Неверова Н.А. 117

Неганова А.С. 206
Некратова А.Н. 257
Несуненко И.В. 249
Новикова А.С. 111
Новикова И.В. 194, 409
Новикова Т.И. 170
Новожилов Е.В. 385
Новоселов Н.П. 55
Носачев С.Б. 129
Облучинская Е.Д. 199
Овчинников А.Ю. 162
Овчинников Д.В. 17
Овчинникова Е.В. 417
Озер П.С. 208
Олейниц Е.Ю. 208
Олоев С.В. 405
Осипова С.А. 212
Осовская И.И. 55, 56
Остроухова Л.А. 115, 120
Павлов И.Н. 399
Панасенко А.Е. 397
Панкратова Г.А. 274
Панкрушина Н.А. 165
Панченко О.А. 56
Паренаго О.О. 289
Пармон В.Н. 15
Паршина А.Э. 17
Пашкевич С.Г. 204
Перлович Г.Л. 240
Пестунов А.В. 316
Петкевич С.К. 204
Петрова Е.С. 251, 252
Петрова П.Р. 137
Плешкова О.Г. 403, 404
Подгорбунских Е.М. 22, 24
Пожарицкая О.Н. 199
Покровский О.И. 289
Поляков Д.О. 339
Поляков Н.Э. 40, 228, 230, 232, 250, 251, 252
Попова М.С. 99
Попова Н.Р. 45
Поткин В.И. 204, 210
Прокопчук Д.И. 289
Прокопьев А.С. 167
Прокушева Д.Л. 192
Проскурин К.С. 340
Протопопов А.В. 54
Пугач В.А. 105
Пугач Д.А. 105
Разговоров П.Б. 306, 308
Ревушкин А.С. 135
Решетова Н.С. 366
Рогачёв В.А. 414
Романенко Е.П. 221
Романенко К.А. 346
Романенко Ю.Н. 310
Рощин В.И. 195, 223, 246
Русских И.В. 131
Рязанова Т.В. 300, 327, 384
Савельева Е.Е. 257
Савиновских А.В. 334
Савицкий Д.П. 321
Саволайнен А.С. 42, 379
Сагинтаева Ж.И. 238
Салахутдинов Н.Ф. 115
Сальникова О.И. 174
Сарсенбаева Л.А. 266
Саханов В.В. 295
Сейдахметова Р.Б. 261
Селютина О.Ю. 228, 232
Семенова Е.В. 274
Семёнова Н.В. 227
Сергиенко Ю.И. 157
Сергиякова Ю.Т. 357
Серова К.Е. 237
Сидоров А.Н. 178
Сизова Н.В. 131
Синицына А.А. 270
Сировецкая Д.В. 43
Сиромля Т.И. 218
Ситенков А.Ю. 206
Скворцова Г.П. 72, 169
Скиба Е.А. 298, 397
Скребец Т.Э. 215
Скрипкина Т.С. 24
Скуридин Г.М. 160
Скурыдин Ю.Г. 337
Скурыдина Е.М. 337
Слободянюк Т.Н. 148
Солдаткина Л.М. 323
Спиридонов Ю.Я. 234
Стась И.Е. 60, 62, 64
Стрельникова Е.Б. 131
Строганова Ю.И. 306, 308
Султанова Н.А. 304
Сунцова Л.П. 40, 251, 252
Супиченко Г.Н. 216
Счисленко С.А. 169
Сысоева А.В. 253
Сысоева М.А. 236, 237
Такмашова О.И. 268
Тансыккужина В.С. 186
Тарабанько В.Е. 298

Тарабанько Н.В. 298
Таран О.П. 15, 316
Тарнопольская В.В. 42, 43, 379, 381
Теплякова О.И. 250
Теремова М.И. 377
Тимошников В.А. 230
Тирранен Л.С. 276
Тихова В.Д. 21
Тихомирова Л.И. 247, 253, 270, 272, 274, 401
Ткачев А.В. 119, 209, 221
Тожибоев М.М. 144
Толстиков Н.В. 284
Толстикова Т.Г. 40, 251, 252
Толузакова Р.А. 170
Торцева Т.В. 45
Тохтарь В.К. 178
Транчук Н.В. 195
Трофимова Е.Г. 170
Тырков А.Г. 129
Тышкунова И.В. 385
Удоратина Е.В. 37, 37
Усманова Г.А. 144
Устинович К.Б. 289
Федорова О.Н. 353
Федорова О.С. 327
Федорченко И.С. 357
Федяева И.М. 330
Филоненко Е.С. 225
Фомина Л.В. 411
Фоминых Т.А. 54
Фомичева Т.И. 199
Хабибрахманова В.Р. 236
Хазиев Р.Ш. 206
Хазраткулова И. 126
Хайруллина З.А. 411
Халиков С.С. 142, 189, 228, 234, 250, 251
Хвостов М.В. 252
Хоанг Куанг Кыонг 47
Храмова Е.П. 158
Храпова М.В. 252
Цветков В.О. 180, 280
Цыпышева И.П. 137
Цыренова Б.Д. 252
Челбина Ю.В. 298
Чендылова Л.В. 355
Чепрасова М.Ю. 99
Черная Н.В. 291
Черникова Л.И. 403
Черняк Е.И. 282
Чесноков Н.В. 69, 81, 165, 169, 377
Чимитдоржиева Э.О. 58
Чистова Н.Г. 371
Чистяченко Ю.С. 251, 252
Чуликова Н.С. 189
Чумаченко В.А. 417
Чупрова Н.А. 327
Чусова А.Е. 409
Чухарева Н.В. 182
Чухчин Д.Г. 346
Шаймерденова Ж.Р. 261
Шаймухаметова М.О. 180
Шаманаури Л.Г. 329
Шандра А.А. 155
Шаповалова И.О. 319
Шарыпов В.И. 49, 316
Шахматов Е.Г. 37, 39
Шахтшнейдер Т.П. 165
Швайцер А.А. 92
Шелепов В.Г. 40, 414
Шелестова О.В. 204
Шигабиева Ю.А. 236
Шиков А.Н. 199
Шмаков В.Н. 227
Шмендель О.Н. 192
Шпирная И.А. 180
Штоббе И.А. 111
Шуркина В.И. 327, 353, 373
Шутова А.Г. 216
Щербаков Д.Н. 403, 404
Юку Ногба Жан 337
Юртаева Е.А. 129
Яковишин Л.А. 157
Яковлев В.А. 49, 316
Яковлева А.Е. 85, 416
Яценко Д.А. 316
Ященко О.В. 310

Научное издание

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Материалы
VII Всероссийской конференции с международным участием

Публикуется в авторской редакции

Редактор: *С.И. Тесленко*

Подготовка оригинал-макета: *К.В. Геньш, В.И. Маркин*

Дизайн обложки: *Ю.В. Плетнёва*

Подписано в печать 05.04.2017. Формат 60 × 84/8. Бумага офсетная. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 51,1. Тираж 200 экз. Заказ

Издательство Алтайского государственного университета:
656049, г. Барнаул, ул. Димитрова, 66