Министерство образования и науки РФ
Алтайский государственный университет
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
Общероссийская общественная организация
«Российское общество инженеров нефти и газа»
Научно-технический центр «А. Редан»

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Материалы II Всероссийской конференции

Книга II

Издательство Алтайского университета

Барнаул • 2005

УДК 634.0.813

Н766

Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы II Всероссийской конференции. 21–22 апреля 2005 г. / Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2005. – Книга II. – 351 с.

ISBN 5–7904–0401–4

В сборнике опубликованы доклады, представленные на II Всероссийской конференции «Новые достижения и химии и химической технологии растительного сырья». Направления работы конференции: строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья; состав, строение и свойства низкомолекулярных веществ, в том числе физиологически активных, выделенных из растительного сырья; усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки и модифицирования растительных материалов и их компонентов; экология и химическая переработка растительного сырья.

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

Материалы конференции размещены в сети Интернет по адресу: http://www.chem.asu.ru/conf-2005/

Выражаем благодарность спонсорам конференции:

ОАО «Мельник» (г. Рубцовск)
ОАО «Ключевской элеватор» (р.ц. Ключи, Алтайского края)
ОАО ликероводочный завод «СТС»

Информационная поддержка:

Научный журнал «Химия растительного сырья»

ISBN 5–7904–0401–4 © Алтайский государственный университет, 2005

СОДЕРЖАНИЕ

ЧАСТЬ II. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ *(ОКОНЧАНИЕ)*

Кротова И.В., Наймушина Л.В. Изучение компонентного состава терпеновой фракции эфирных масел некоторых пряно-ароматических растений 383

Иванова С.З., Федорова Т.Е., Иванова Н.В., Федоров С.В., Бабкин В.А. Спирофлавоноиды коры лиственницы 388

Зарембо Е.В., Рыбин В.Г., Воробьева А.Н., Болтенков Е.В. Фитоэкдистероиды дальневосточных видов рода *Serratula* L. 392

Полежаева И.В., Полежаева Н.И. Экстрактивные и минеральные вещества вегетативной части *Chamerion angustifolium* (L.) Holub 396

Захожий И.Г., Головко Т.К. Состав и содержание биологически активных веществ *Rhodiola rosea L.* в природе и культуре на европейском Севере 401

Юрова В.А., Федосеева Л.М., Пензина Т.Н. Изучение антимикробной активности некоторых растений семейства грушанковых (*Pyrolaceae*), содержащих фенольные соединения 405

Самсонова О.Е., Бородина Е.В., Дударь Ю.А. Сравнительный фитохимический состав видов семейства *Lamiaceae*, интродуцированных на Ставрополье 409

Буянтуева Л.Б., Жигжитжапова С.В. Характеристика органического вещества и элементного состава растительных остатков степных сообществ Забайкалья 413

Федосеева Л.М., Кнауб Н.Н. Перспективы изучения и использования лекарственных растений флоры Алтая 415

Заика Н.А. Твердофазная ферментация грибов рода Trichoderma на растительных субстратах 420

Лунева Т.А., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Власов А.В., Мукина Л.Р. Влияние вида субстрата на интенсивность спорообразования грибов рода *Trichoderma* 423

Исаева Е.В., Рейсер Г.В. Групповой состав нейтральных липидов почек тополя 428

Рубчевская Л.П., Шанина Е.В., Речкина Е.А. Химический состав плодов Rosa acicularis Lindl. 433

Ещенко А.Ю., Зенкевич И.Г. Новый подход к идентификации соединений природного происхождения на примере характеристики сухого экстракта Босвеллии методом ВЭЖХ 434

Прокопьева Г.П., Панкрушина Н.А. Выделение алкалоидов с применением механохимической обработки растительного сырья 439

Кукина Т.П., Фотина З.В., Чесных А.В., Овсянникова Л.Г., Чибиряев А.М., Покровский Л.М., Сальникова О.И., Малыхин Е.В., Королюк Е.А. Фракционирование малополярных экстрактивных веществ рода Artemisia. 440

Кукина Т.П., Фотина З.В., Чесных А.В., Овсянникова Л.Г., Чибиряев А.М., Малыхин Е.В., Королюк Е.А. Полиизопреноиды полыни 444

Кукина Т.П., Овсянникова Л.Г., Чибиряев А.М., Малыхин Е.В. полипренолы в отходах производства препарата «Новосил» и экстрактах на их основе..... 447

Сальникова О.И., Покровский Л.М., Нечепуренко И.В., Нечепуренко С.Б., Половинка М.П., Салахутдинов Н.Ф. Изучение химического состава корней копеечника чайного с помощью хромато-масс-спектрометрии 452

Оленников Д.Н., Михайлова Т.М., Танхаева Л.М. Новые подходы к стандартизации листьев подорожника большого 456

Михайлова Т.М., Оленников Д.Н., Танхаева Л.М. Галения рогатая – лекарственное растение тибетской медицины 458

Сысоева М.А., Кузнецова О.Ю., Гамаюрова В.С., Халитов Ф.Г., Суханов П.П., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Гипотетическая схема строения полифенолоксикарбонового комплекса чаги..... 461

Наймушина Л.В., Кротова И.В. К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ СОСТАВА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПЛОДАХ НОВОГО СЕЛЕКЦИОННОГО ГИБРИДА – САНБЕРРИ 465

Рыжова Г.Л., Матасова С.А., Дычко К.А., Маслов Д.А., Филиппова И.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИГАНДООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОВ, ФЕНОЛОВ И АЛКАЛОИДОВ..... 472

Сизова Н.В., Зибарева Л.Н. СОДЕРЖАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЭКСТРАКТЕ КАЛИНЫ И ИЗМЕНЕНИЕ ИХ КОЛИЧЕСТВА В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ 476

Ламберова М.Э., Симонова Ю.О., Ламберова А.А. ВВЕДЕНИЕ В КУЛЬТУРУ КЛЕТОК И ТКАНЕЙ КАРТОФЕЛЯ СОРТА АДРЕТТА И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛАНИНА НА КАЛЛУСОГЕНЕЗ И ОРГАНОГЕНЕЗ *IN VITRO*..... 478

Сульдина А.Ф., Ефремов А.А., Рябков И.А., Некрасова В.Д. БАКТЕРИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ 482

Ефремов А.А., Сульдина А.Ф., Некрасова В.Д., Рябков И.А. БАКТЕРИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ И СМЕСЕЙ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПО ОТНОШЕНИЮ К ТЕСТ-КУЛЬТУРЕ *ESCHERICHIA COLI*. 489

Рябков И.А., Ефремов А.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ БИОРЕГУЛЯТОРОВ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРСКОГО РЕГИОНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛЕЧЕБНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ 492

Алякин А.А., Веретнова О.Ю., Ефремов А.А., Качин С.В. ЭКСТРАКТИВНЫЕ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА ТРАВЫ БАГУЛЬНИКА БОЛОТНОГО, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ 494

Чупрова Я.А., Алякин А.А., Качин С.В., Ефремов А.А. ДИНАМИКА ВЫДЕЛЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭФИРНОГО МАСЛА КОРНЯ АИРА БОЛОТНОГО 505

Гоголева О.В., Первышина Г.Г., Первышина Е.К., Ефремов А.А. ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ДИКОРАСТУЩЕГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ..... 509

Первышина Г.Г., Ефремов А.А., Гоголева О.В., Гордиенко Г.П. Использование растительного сырья Красноярского края для получения сборов, обогащенных микроэлементами 517

Тютяев П.Ю., Бурякина А.В., Теслов Л.С., Авенирова Е.Л. Фитохимическое исследование билогически активного полифенольного комплекса из травы дербенника иволистного (*Lythrum salicaria L.*) 525

Часть III. Усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки и модифицирования растительных материалов и их компонентов

Рашидова С.Ш., Воропаева Н.Л., Сарымсаков А.А., Рубан И.Н. Перспективы производства природных полимеров на основе переработки растительного сырья 530

Кандыбович И.И., Кебич М.С., Зильберглейт М.А. Окислительная модификация гидролизного лигнина..... 542

Васильева С.А. Применение системного подхода к оптимизации технологического потока получения пектиновых веществ..... 545

Владимирова Т.М., Соколов О.М., Третьяков С.И. Расчет парциальной конденсации многокомпонентных смесей..... 549

Радбиль А.Б., Шкапова Ю.А., Журинова Т.А., Радбиль Б.А. Особенности кислотно-катализируемых превращений α-пинена и камфена 552

Локтионова И.В., Радбиль А.Б., Золин Б.А., Радбиль Б.А., Кулагин Е.П. Перспективный путь переработки скипидара..... 558

Рашидова С.Ш., Воропаева Н.Л., Васильева С.А. Технологические особенности фильтрования биополимерных растворов, содержащих пектиновые вещества..... 562

Баканов А.Г., Тихонова Е.Л., Рудаков О.Б. Разработка новой технологии очистки подсолнечного масла 567

Шутов А.С., Падохин В.А., Аникин Я.А. Гибкий роторно-импульсный модуль для делигнификации льна 569

Шутов А.С., Падохин В.А., Аникин Я.А. Ресурсосберегающие технологии переработки льносоломы на луб 572

Легаев А.И., Куничан В.А., Чащилов Д.В. Усовершенствование аппаратурно-технологического оформления стадии карбоксиметилирования щелочной целлюлозы в производстве натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы 574

Бабкин В.А., Бабкин Д.В., Малков Ю.А., Остроухова Л.А. Промышленный способ производства дигидрокверцетина из древесины лиственницы 576

Эгамбердиев Н.Б., Муминов Н.Ш., Алимова Д.Н., Мажидов К. Применение безотходной технологии переработки корзинок подолнечника в пищевой пектин 580

Баяндина И.И., Кукина Т.П. Изучение динамических показателей процесса экстракции сырья Hypericum Perforatum L. для оптимизации извлечения фенантропериленов..... 583

Тухтаев Ф.Х., Шоназаров Э.Н. К технологии суммарного препарата *Poligonum aviculare L.*..... 586

Тодожокова А.С. Поиск и разработка технологий получения биологически активных веществ, с противоопухолевым действием из лекарственных растений Горного Алтая 587

Войнов Н.А., Еременко Н.А. Разработка скруббера большой производительности по жидкости 590

Гоготов А.Ф., Турова А.В., Завьялова А.А. Техногенные фенолы в качестве сырья для получения эффективных ингибиторов термополимеризации нефтехимических производств 595

Гоготов А.Ф., Парилова М.В. Барбитураты в качестве эффективного соингибитора в ингибирующих композициях термополимеризации стирола 600

Рашидова С.Ш., Никонович Г.В., Воропаева Н.Л., Бурханова Н.Д., Югай С.М., Исмаилова Э., Рубан И.Н. Формирование наночастиц и наноструктур в водорастворимых системах на основе природных полимеров из растительного сырья..... 603

Колзунова Л.Г., Бабкин В.А., Медведева Е.Н., Золотарь Р.Н., Сергиенко В.И., Малков Ю.А., Остроухова Л.А. Ультрафильтрация экстрактов арабиногалактана, выделенных из древесины лиственницы сибирской 610

Часть IV. Экология и химическая переработка растительного сырья

Рашидова С.Ш., Воропаева Н.Л., Хайдаров М., Ахымбетова Г., Рубан И.Н. Хитозан различной степени дезацетилирования – перспективный препарат в борьбе с нематодами 616

Рашидова С.Ш., Козубаев Ш.С., Воропаева Н.Л., Шпилевский В., Рашидова Д.К., Ахмедова Х.Д., Рубан И.Н. Капсулирование как экологически безопасный фактор стимуляции семян хлопчатника 619

Оразымбетова Г.Ж. Рисовая лузга в производстве портландцемента 623

Пак Т.С., Тахтаганова Д.Б., Хаитметова Д.Б., Рашидова С.Ш. Энтеросорбенты из фиброина натурального шелка. Получение, свойства 627

Лобанов В.В., Степень Р.А. Влияние хранения древесной зелени на содержание и состав пихтового масла 632

Дейнека В.И., Сорокопудов В.Н., Дейнека Л.А.,Сорокопудова О.А., Третьяков М.Ю. Масла растений с конъюгированными жирными кислотами 636

Бровко О.С., Гусакова М.А., Личутина Т.Ф. Гармонизация методической базы для контроля загрязнения сточных вод в соответствии с директивами Европейского Сообщества 639

Бабаханов А.К., Негматова М.И., Адылова М.К. Использование вторичных продуктов переработки хлопчатника при получении композиционных материалов 643

Бабешина Л.Г., Дмитрук В.Н., Дмитрук С.Е., Охотина Н.С., Корж А.Е. Экология сфагновых мхов Томской области и перспективы их использования в медицине 646

Трофимов А.Н., Трофимова Е.Ю., Ларионов Б.В. Перспективность использования гуминовых препаратов для решения экологических проблем в нефтедобывающих регионах..... 650

Судакова И.Г., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. Защитные составы для древесины на основе суберина коры березы 654

Беловежец Л.А., Волчатова И.В., Медведева С.А. Биологическая активность фенолокислот, выделенных из компоста 658

Кудряшова Н.В., Шаров С.В., Никольский В.М., Горелов И.П. Экологически чистые комплексоны для регулирования роста и развития растений 661

Верещагин А.Л., Рейзвих С.В. О возможности снижения фитотоксического действия тяжелых металлов при выращивании льна за счет применения стимуляторов роста.. 666

Цой Т.Л., Верещагин А.Л. Перспективы использования реакции комплексообразования для извлечения тяжелых металлов из почвы..... 669

Эминов А.М., Ахмеров К.А., Абдурахманов А.К., Жалилов А., Эминов А.А., Мавлянова М.Э., Кадырова З.Р., Хужамбердиев М.И. Утилизация и применение кремнеземсодержащих отходов растительного происхождения в производстве тонкой керамики 673

Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н. Сорбенты на основе рисовой шелухи и продуктов ее переработки..... 677

Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Микушина И.В., Морозов С.Ю., Назарова А.К., Путинцев С.А. Карбоксиметилдревесина – новый реагент для промывочных жидкостей при бурении 679

Катраков И.Б., Гайдуков М.Н., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Новые плитные материалы на основе растительного сырья ... 683

Катраков И.Б., Усков Т.Н., Темерев С.В. Полиуретаны как твердые сорбенты тяжелых металлов 685

Первышина Г.Г., Первышина Е.К., Свиридова П.А., Шаталина Н.В., Ефремов А.А. Влияние экологических условий произрастания на биохимический состав вегетативных и генеративных частей лопуха большого (*Arctium Lappa L.*) .. 690

Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В.
УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ 694

Рубан И.Н., Воропаева Н.Л., Шарипов М.Д., Рашидова С.Ш.
ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ХЛОПКООЧИСТИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ 699

Сидиков А.С., Рахманбердиев Г.Р., Зайнутдинов У.Н.
ГЕМОСТАТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ СЫРЬЯ ... 703

Мозырева Е.А., Дрикер Б.Н. ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ ИЗ РЯДА ОРГАНОФОСФОНАТОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПЕРОКСИКИСЛОТ 708

Дергунова А.Б., Рахимова Х.Х. ОСОБЕННОСТИ АККУМУЛЯЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЛИСТЬЯМИ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ 713

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 717

ЧАСТЬ II. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ТЕРПЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ПРЯНО-АРОМАТИЧЕСКИХ РАСТЕНИЙ

И.В. Кротова, Л.В. Наймушина

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: nauka@mail.kgtei.kts.ru

Сегодня ни у кого не вызывает сомнений тот факт, что здоровье человека непосредственно связано с пищей, которую он ежедневно употребляет. Непременным условием полноценного питания, помимо высокой питательной и биологической ценности пищи, являются ее благоприятные вкусовые и ароматические свойства. В связи с этим особое внимание целесообразно уделить применению пряно-ароматического и лекарственного растительного сырья, которое, по мнению специалистов, существенно улучшает вкусовые качества пищевых продуктов и способствует их лучшему усвоению организмом. Это обусловлено тем, что многие из этих растений обладают изысканным ароматом и ценными лечебными или профилактическими свойствами [1].

Ароматические вещества оказывают физиологическое и эстетическое воздействие на человека. Они действуют на периферические окончания обонятельного нерва и рефлекторно на центральную нервную

систему. Употребление их возбуждает аппетит и в значительной степени влияет на усвояемость пищи.

В настоящее время предпочтение отдается натуральным ароматизаторам, так как применяемые синтетические эфирные масла часто оказываются нестойкими и не создают того вкусового качества и товарного вида пищевым продуктам, который присущ природным ароматическим веществам. Наряду с этим натуральные эфирные масла обладают лечебной, антимикробной, инсектицидной активностью и широко используются в народной и частично в научной медицине.

Недорогим и неисчерпаемым сырьем для получения эфирных масел являются растения флоры Сибири. Группа эфиромасличных растений включает в себя около 1000 видов, однако промышленное значение до сих пор имеют лишь 50–100 видов. Проблема целенаправленного использования нетрадиционных видов растительного сырья в качестве источника ароматических веществ сопряжена с необходимостью детального изучения химического состава их эфирных масел.

Цель настоящей работы – исследование качественного и количественного состава эфирных масел плодов тмина обыкновенного, кориандра обыкновенного и надземной части базилика камфорного.

Выбор объектов исследования определялся не только распространенностью и доступностью эфироносов, но и их широким использованием в лечебных целях народной медициной. Так, плоды кориандра издавна используются для улучшения пищеварения, повышения аппетита, как желчегонное, отхаркивающее при легочных заболеваниях, а также при лечении гнойных ран. Плоды тмина применяют при желудочно-кишечных заболеваниях, коликах и как средство для повышения лактации. Наконец, базилик известен как противолихорадочное, противокашлевое, мочегонное, дезинфицирующее, противоспазматическое средство. Настои травы базилика используют при лечении ревматизма, раздражений кожи и нервных заболеваниях [2] .

Образцы для исследования были собраны в пригородной зоне Красноярска в 2003 и 2004 гг. в период полного созревания, а в случае надземной части базилика – в фазе полного цветения.

Извлечение эфирного масла из растительного сырья осуществляли методом гидродистилляции в течение 20 ч в соответствии с ГОСТ 24027.2-8 [3]. Выход эфирного масла определяли по убыли массы образца, высушенного до постоянного веса при температуре 105 ºС. Качественный и количественный состав эфирного масла устанавливали

хроматографически с применением кварцевой капиллярной колонки (l – 35 м, d – 0,25 мм) с неподвижной фазой Carbowax 20M и SE-30 в соотношении 1 : 1. Условия разделения следующие: 1 мин. 50 ºС, программа 8 ºС/мин до 250 ºС, испаритель – 270 ºС, детектор – на выходе из колонки установлен масс-спектрометр VG-7070 в режиме постоянного сканирования спектров (1 спектр / 1,2 сек). Заключение о природе компонентов анализируемой пробы сделано путем сравнения полученных масс-спектров с имеющимся банком данных, а также – с масс-спектрами изученных ранее эфирных масел некоторых хвойных. Физико-химические показатели эфирного масла определяли по общепринятым методикам [4].

Установлено, что содержание эфирного масла в созревших плодах тмина обыкновенного составляет 3,3% вес. (табл. 1). Основными индивидуальными веществами, входящими в состав эфирного масла, являются карвон (62,8% вес.) и D-лимонен (29,7% вес), относящиеся к моноциклическим терпенам. Кроме указанных углеводородов в составе эфирного масла плодов тмина обыкновенного идентифицировано еще 13 веществ алифатического (3,3% вес.), моноциклического (4,95% вес.) ряда и их нор-производные, а также сесквитерпен – β-кариофилен. Содержание карвакрола, обусловливающего сильный аромат и горьковато-пряный вкус эфирного масла, составляет 0,3% вес.

Содержание эфирного масла в плодах кориандра – около 1,2% вес. Показано наличие 16 индивидуальных веществ, входящих в состав эфирного масла (табл. 2). Установлено, что преобладающей фракцией являются алифатические терпены (69,7% вес.), на долю моноциклических терпенов приходится 13% от веса эфирного масла, сесквитерпенов – 17,3% вес.

Эфирное масло из надземной части базилика камфорного выделено в количестве 0,95% вес. Установлено, что в состав последнего входят 23 индивидуальных вещества, из которых идентифицировать с помощью имеющейся базы данных удалось 17 веществ. Неидентифицированные соединения содержатся в анализируемом образце в следовых количествах. Полученные данные представлены в таблице 3.

Показано, что преобладающей фракцией являются кислородсодержащие производные терпенов. На их долю приходится более 70% от веса эфирного масла. Именно с наличием терпеноидов связано противовоспалительное, обезболивающее и бактерицидное действие препаратов на основе базилика камфорного.

Таблица 1. Основные компоненты эфирного масла плодов тмина обыкновенного

Определяемый параметр	Количественное содержание, %
Алифатические терпены:	
– мирцен	1,1
– транс-оцимен	0,9
– линалоол	1,3
Моноциклические терпены:	
– d-лимонен	29,7
– карвакрол	0,3
– d-дигидрокарвеол	0,1
– d,l-дигидрокарвеол	0,05
– цимол	0,4
– α-терпинеол	0,25
– карвон	62,8
– периллальдегид	0,65
– α-туйен	0,5
– сабинен	0,7
– борнилацетат	0,45
Сесквитерпеновые углеводороды:	
– β-кариофилен	0,2

Таблица 2. Основные компоненты эфирного масла плодов кориандра обыкновенного

Определяемый параметр	Количественное содержание, %
Алифатические терпены:	
– мирцен	0,7
– орто-цимен	0,6
– линалоол	67,7
– линарол	0,7
Моноциклические терпены:	
– лимонен	4,8
– γ-терпинен	7,3
– терпинолен	0,3
– карвон	0,2
– α-терпинеол	0,2
– α-фелландрен	0,2
– α-туйен	11,4
– сабинен	0,9
– α-пинен	1,8
– камфора	0,9
– борнеол	1,2
– α-дельпинен	1,1

Разнообразные классы химических соединений, представленные в эфирных маслах исследованных пряно-ароматических растений, обеспечивают прежде всего их бактерицидные и антиоксидантные свойства, обусловливают широкий спектр биологической активности изученного пряно-ароматического сырья, способствуют повышению сопротивляемости организма человека, особенно на фоне воздействия неблагоприятных экологических факторов. Последнее обстоятельство в сочетании с высоким содержанием эссенциальных макро- и микроэлементов в изученных растениях позволяет рекомендовать данное пряно-ароматическое сырье для создания «лекарственной пищи» – качественно новых продуктов, не только сбалансированных по пищевой ценности, но и обогащенных биологически активными веществами, обладающими адаптогенным и иммуномоделирующим действием.

Таблица 3. Основные компоненты эфирного масла надземной части базилика камфорного

Определяемый параметр	Количественное содержание, %
Алифатические терпены:	
– транс-оцимен	1,0
– артол	0,6
Моноциклические терпены:	
– α-терпинен	0,8
– трициклен	0,6
– γ-миролен	4,2
– транс-α-бергамотен	5,8
Сесквитерпены:	
– β-элеменон	0,6
– Δ-3-карен	0,8
– Δ-2-карен	1,8
– транс-галалинен	1,0
– α-кубинен	1,1
– гермагрен	10,3
Кислородсодержащие производные:	
– вербенол	37,1
– камфоленаль	1,6
– эстрагол	31,1
– метилэвгенол	1,1
– α-терпинеол	0,4

Известно, что состав большинства эфирных масел непостоянен и зависит от множества факторов: условий произрастания растений, сроков заготовки сырья и условий хранения, способа получения эфирного масла и т.д. Поэтому необходим тщательный учет особенностей биосинтеза эфирного масла эфироносных растений и стандартизация каждой конкретной популяции при заготовке сырья для пищевой промышленности и практического здравоохранения. В связи с этим исследования в данном направлении будут продолжены.

Литература

1. Красина И.Б., Безуглая И.Н., Кияшко Е.С. Новые ингредиенты в производстве мучных кондитерских изделий функционального назначения // Эколого-экономические проблемы региональных товарных рынков: Мат. межрегион. науч.-практ. конф. Красноярск, 2004. С. 123–125.
2. Пряно-ароматические растения / М.А. Кудинов, Л.В. Кухарева, Г.В. Пашина, Е.В. Иванова. 2-е изд., перераб. и доп. Минск, 1986. 160 с.
3. Государственная фармакопея СССР. XI изд. М., 1989. Т. 2. 389 с.
4. Горяев М.И., Плива И. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата, 1962.

СПИРОФЛАВОНОИДЫ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

С.З. Иванова, Т.Е. Федорова, Н.В. Иванова, С.В. Федоров, В.А. Бабкин

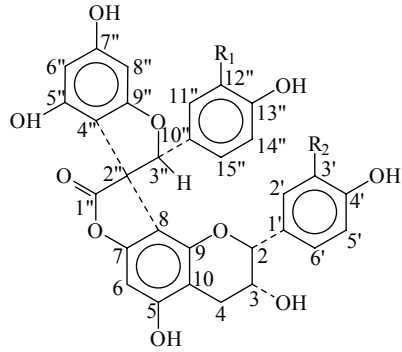
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия)
E-mail: babkin@irioch.irk.ru

Ранее было показано, что в коре лиственницы сибирской (*Larix sibirica Ledeb.*) и лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii (Rupr.) Rupr.*) обнаружен первый представитель нового класса флавоноидов – спиробифлавоноид лариксинол (**1**), структура которого была установлена в 1985–1986 гг. [1–2].

К настоящему времени кроме лариксинола из коры лиственницы сибирской и даурской нами выделено еще два спирофлавоноидных соединения (**2**, **3**), структура одного из которых – лариксидинола (**2**) – была установлена нами недавно [3].

Структура спирановой системы лариксинола и лариксидинола имеет характеристичные спектральные признаки. В ИК-спектре этих соединений и их производных в области ~ 1785–1810 $см^{-1}$ проявляется интенсивная полоса карбонильной группы γ-лактонного цикла. В спектре ЯМР ^{13}C диагностическими являются сигналы: при 179,1 м.д., принадлежащий атому углерода карбонильной группы γ-лактона (C-1″); при 91,0 м.д., принадлежащий метиновому атому углерода (C-3″), связанному с кислородом второго гетерокольца; и при 61,1 м.д., относящийся к четвертичному атому углерода спироцентра (C-2″) [2, 3].

Комплексом спектральных методов показано, что лариксидинол является аналогом лариксинола и отличается от него только типом замещения бокового кольца верхнего модуля, т.е. производным эриодиктиола и (-)-эпиафцелехина.



$R_{1,2}$=H – лариксинол (**1**)
R_1=OH; R_2=H – лариксидинол (**2**)

Новое третье спирофлавоноидное соединение (**3**) было получено при хроматографическом разделении экстракта коры лиственницы из фракций, обогащенных лариксинолом (**1**) и лариксидинолом (**2**). При анализе методом ТСХ (R_f **1** – 0,5; R_f **2** – 0,46; R_f **3** – 0,42; бензол-ацетон, 1 : 1, Silufol), **3** давал одинаковую с **1** и **2** цветную реакцию при опрыскивании пластинок «Silufol» 1%-ным раствором ванилина в конц. HCl – красно-малиновый цвет пятен.

Нами была сделана попытка выделить **3** в фенольной форме, но из-за нестабильности, значительно более низкого содержания по сравнению с лариксинолом и лариксидинолом, очень небольшой разницы в

их хроматографической подвижности этого сделать не удалось. Соединение **3** было выделено в виде полного ацетата (~15–20 мг) из фракции, ацетилированной смесью уксусный ангидрид–пиридин. Ацетат соединения **3** (**3а**) имеет температуру плавления 126–128 ºС (пластинки из диэтилового эфира).

В ИК-спектре **3а** наблюдается интенсивная характеристичная полоса карбонильной группы γ-лактонного цикла ν (C=O) в области 1785–1810 $см^{-1}$.

Предварительный анализ полученных спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C **3а** подтвердил, что это соединение относится к классу спирофлавоноидов с γ-лактонным циклом. Спектры содержат все сигналы, характерные для ацетата лариксинола [4], а также ряд дополнительных сигналов, указывающих, что в состав соединения **3** наряду с лариксинолом входит флаван-3-ольный модуль.

Сигналы, относящиеся к атомам углерода С-2‴, С-3‴ и С-4‴ гетерокольца дополнительного модуля, наблюдаются в спектре ЯМР ^{13}C при δ 76.0, 65.8 и 25.6 м.д. соответственно. Следовательно, заместители при атомах С-2‴ и С-3‴ в гетерокольце этого модуля находятся в 2,3-*цис*-конфигурации [5]. Сигналы при δ 159.1, 153.3 и 150.5 м.д. отнесли к кислородзамещенным углеродным атомам С-9‴, С-5‴ и С-7‴ кольца *А* дополнительного модуля соответственно. Свободный от межфлавановой связи атом углерода С-6‴ кольца *А* проявляется в области 97.2 м.д., а атом С-8‴, участвующий в образовании межфлавановой связи, – в области 108.6 м.д.

Результаты анализа значений химических сдвигов атомов кольца *В* показали, что флаван-3-ольный модуль имеет п-гидроксифенильный тип замещения бокового кольца. В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются интенсивные сигналы при δ 126,9 м.д. (С-2′‴, 6′‴) и 121.7 м.д. (С-3′‴, 5′‴), а в спектре ЯМР ^{1}H сигналы протонов Н-2′‴,6′‴ и Н-3′‴,5′‴ проявляются как дублеты с КССВ 8.5 Гц в области 6.94 и 6.93 м.д. Сигналы атомов углерода С-1′‴ и С-4′‴ кольца *В* наблюдаются при δ 134.0 и 150.4 м.д. соответственно.

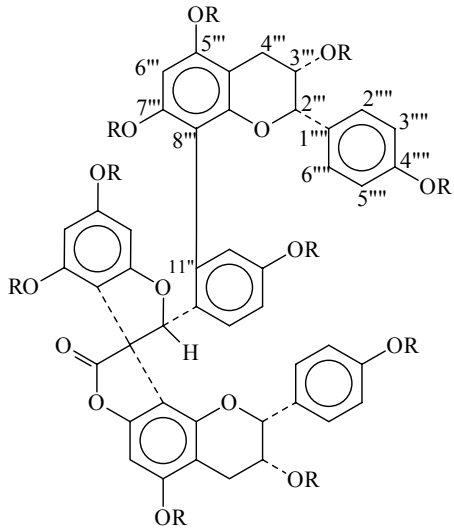
Таким образом, на основании анализа полученных спектральных данных установлено, что дополнительный флаван-3-ольный модуль, входящий в состав соединения **3**, – это (-)-эпиафцелехин.

Наиболее сложным вопросом в установлении структуры **3а** является место присоединения (-)-эпиафцелехинового модуля к единице лариксинола. В спектрах ЯМР ^{1}H **3а** сигнал атомов водорода при С-4

модуля лариксинола проявляется при δ 2.82 м.д. как двухпротонный мультиплет, а в спектре ЯМР ^{13}C сигнал С-4 наблюдается при δ 26.2 м.д. Следовательно, в данном соединении наиболее часто встречающаяся у проантоцианидинов межфлавановая связь С-4→С-8 (по атому С4 нижнего модуля лариксинола и С-8‴ (-)-эпиафцелехина) не реализуется. Вместе с тем в спектре ЯМР ^{1}H **3а** отсутствуют сигналы двух протонов Н-11″,15″ (при δ 7,25 м.д.) и появляется интенсивный сигнал в области 7,15 м.д. (Н-15″). Это может свидетельствовать о том, что в образовании межфлавановой связи участвует атом С-11″ верхнего модуля лариксинола (в спектре ЯМР ^{13}C проявляется в диапазоне 131.9 м.д.) и атом С-8‴ (-)-эпиафцелехина.

Исходя из вышеизложенного для нового спирофлавоноидного соединения нами предложена наиболее вероятная структура **3а**.

Таким образом, из коры лиственницы выделен третий представитель нового класса спирофлавоноидов, являющийся продуктом конденсации димера спиротипа, – лариксинола и флаван-3-ола – (-)-эпиафцелехина.



3а
R = Ac

Ранее нами было показано, что в состав олиго- и полимерных флавоноидных соединений коры лиственницы, на долю которых приходится 40–50% массы экстрактивных веществ коры, наряду с фрагментами флаван-3-олов входят бифлавоноиды спиротипа [4]. Обнаружение и установление структуры соединения **3** является важным этапом в исследовании строения этих сложных биологически активных природных полимеров, так как демонстрирует, каким образом спиробифлавоноидные модули могут быть включены в их структуру.

Литература

1. Пашинина Л.Т., Чумбалов Т.К., Лейман З.А. Лиственол – новый флавоноид коры *Larix sibirica* // Химия природных соединений. 1973. №4, 5. С. 623–629.
2. Shen Z., Falshaw C.P., Haslam E., Begley M.J. A Novel Spiro-Biflavonoid from Larix gmelini // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. №16. P. 1135–1137.
3. Федорова Т.Е., Иванова С.З., Иванова Н.В., Федоров С.В. и др. Лариксидинол – новый спиробифлавоноид из коры лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина // Химия растительного сырья. 2003. №2. С. 5–8.
4. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Иванова Н.В., Федоров С.В. и др. Флавоноидные соединения коры лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина // Химия растительного сырья. 2002. №4. С. 5–13.
5. Khan M.L., Haslam E., Williamson P. Structure and conformation of the procyanidin B-2 dimer // Magn. Reson. Chem. 1997. V. 35. №12. P. 854–858.

ФИТОЭКДИСТЕРОИДЫ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ ВИДОВ РОДА *SERRATULA* L.

Е.В. Зарембо[1], В.Г. Рыбин[2], А. Н. Воробьева[1], Е. В. Болтенков[2]

[1]Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 (Россия) E-mail: zarelena@rambler.ru

[2]Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр

Одна из актуальных задач традиционной медицины – разработка безопасных фитопрепаратов «недопинговой» природы, положительно

влияющих на белковый обмен организма в условиях стресса или интенсивной физической нагрузки. Альтернативой анаболическим средствам могут служить препараты растительного происхождения, содержащие фитоэкдистероиды – полигидроксилированные стероиды с *цис*-связью между кольцами А и В, содержащими 14α-ОН и 7-ен-6-он хромофорную группу.

В связи с применением экдистероидсодержащих препаратов в фитотерапии существует потребность в поиске продуцентов этих соединений. Выбор в качестве объекта исследования дальневосточных представителей рода *Serratula* обусловлен тем, что виды данного таксона являются суперпродуцентами фитоэкдистероидов.

Цель работы – изучение содержания фитоэкдистероидов (20-гидроксиэкдизон (20Е), интегристерон А, 2-дезокси-20-гидроксиэкдизон) в растениях дальневосточных видов рода *Serratula* L.: *Serratula manshurica* Kitag., *S. komarovii* Iljin, *S. centauroides* L. Образцы для исследования собраны в 1999–2004 гг. в Приморском крае и Амурской области.

Идентификацию экдистероидов проводили методами УФ-спектрофотометрии и хромато-масс-спектрометрии. УФ-спектры регистрировали с помощью детектора на диодной матрице SPD-M6A («Shimadzu», Япония). Масс-спектры записывали на хромато-масс-спектрометре Agilent 1100 Series LC/MSD («Hewlett Packard», США) в режиме химической ионизации при атмосферном давлении.

20-гидроксиэкдизон. УФ-спектр (ацетонитрил; λ_{max}, нм): 248 (lg ε 4.23). Масс-спектр (m/z, %): 481 ($[M+H]^+$, 100), 463 (30), 445 (45), 427 (18), 409 (5), 391 (3).

Интегристерон А. УФ-спектр (ацетонитрил; λ_{max}, нм): 248 (lg ε 4.09). Масс-спектр (m/z, %): 497 ($[M+H]^+$, 7), 479 (32), 461 (100), 443 (53), 425 (4), 407 (1).

2-дезокси-20-гидроксиэкдизон. УФ-спектр (ацетонитрил; λ_{max}, нм): 248 (lg ε 4.09). Масс-спектр (m/z, %): 465 ($[M+H]^+$, 100), 447 (38), 429 (84), 411 (33), 393 (4).

Количественное определение фитоэкдистероидов (в мкг на мг воздушно-сухого сырья) осуществляли высокоэффективной жидкостной хроматографией. При подготовке образцов использовали твердофазную экстракцию на колонке Supelclean C_{18} («Supelco», США). Анализ осуществляли на хроматографе LC-6A («Shimadzu», Япония) на колонке Zorbax ODS (4,6×250 мм, 5 мкм; «DuPon», США) с использованием предколонки Shim-Pack FLC-ODS (4,6×50 мм, 3 мкм; «Shimadzu», Япо-

ния). Система растворителей: ацетонитрил–вода (20:80), температура колонки 55 ºС, скорость элюирования 2 мл/мин. Регистрацию сигналов проводили с использованием УФ-детектора с диодной матрицей SPD-M6A («Shimadzu», Япония).

Изучение динамики содержания фитоэкдистероидов у дальневосточных представителей рода Serratula показало, что виды характеризуются значительными колебаниями содержания фитоэкдистероидов в одних и тех же органах на разных этапах развития растений. Содержание 20Е в вегетативных и генеративных органах S. manshurica в зависимости от органа и фазы развития растений варьировало от 0,12 до 18 мкг/мг. Максимальное количество 20Е обнаружено в неразвернувшихся верхних стеблевых листьях (18,0 мкг/мг), в развернутых листьях содержание оказалось ниже (10,9 мкг/мг). В период бутонизации количество 20Е в листьях S. manshurica уменьшается. К моменту цветения содержание этого соединения резко снижается: в верхних стеблевых листьях в 3 раза (до 5,78 мкг/мг), в средних и нижних стеблевых листьях – в 2,3–3,7 раза (4,75 и 3,72 мкг/мг соответственно). Максимальное количество 20Е (7,22 мкг/мг) обнаружено в формирующихся соцветиях в фазу цветения, а минимальное (0,24 мкг/мг) – в листьях к моменту отмирания надземной части.

Изучение содержания 20Е в отдельных частях соцветия *S. manshurica* показало, что в начале цветения максимальное количество этого вещества характерно для оберток (5,04 мкг/мг), высокое содержание отмечено в цветках и молодых незрелых семянках (2,38 и 2,56 мкг/мг соответственно), а минимальное – в хохолках (0,97 мкг/мг). К концу цветения количество 20Е в семянках, обертках и хохолках увеличивается (6,75, 5,71 и 5,73 мкг/мг соответственно). В корневищах максимальное количество 20Е отмечено в начале и конце вегетации (1,18 и 1,49 мкг/мг соответственно).

Содержание 20Е в надземных органах *S. centauroides* в период цветения варьировало от 4,51 до 16,92 мкг/мг, что в 10–40 раз превышало его количество в подземных органах (0,45 мкг/мг). Высокое содержание этого вещества отмечено в листьях (16,92 мкг/мг), стеблях (14,16 мкг/мг) и соцветиях (6,49 мкг/мг).

Содержание 2-дезокси-20-гидроксиэкдизона в надземных органах в период цветения варьировало от 1,05 до 3,16 мкг/мг (верхняя часть стебля), что в 20–60 раз превышало таковое в корневищах (0,05 мкг/мг) в эту фазу развития растений.

Для интегристерона А выявлено более равномерное распределение в органах *S. centauroides*. Содержание его в наземной части в период цветения составляло 0,1–0,25 мкг/мг, что в 1,5–3 раза превышало содержание этого фитоэкдистероида в корневищах (0,08 мкг/мг), где его количество было минимальным. Максимальное содержание интегристерона А отмечено в листьях (0,25 мкг/мг) и несколько ниже в стеблях и соцветиях (0.17 и 0.12 мкг/мг соответственно).

Изучение динамики содержания 20Е в вегетативных и генеративных органах *S. komarovii* показало, что его количество в растениях зависело от органа и фазы развития и варьировало от 0,01 до 4,68 мкг/мг. Высокое содержание его отмечено в активно развивающихся частях органов: листьях (3,05 мкг/мг) в период развития генеративного побега, верхней части стебля (2,88 мкг/мг) в период бутонизации, обертках и хохолках в период цветения (3,14 и 2,47 мкг/мг соответственно), семянках (4,68 мкг/мг) в период плодоношения.

Анализ полученных данных указывает на то, что количество 20Е в наземной части растений к концу вегетационного периода снижается, а в корневищах возрастает.

Изучение динамики содержания минорных фитоэкдистероидов (интегристерон А и 2-дезокси-20-гидроксиэкдизон) в течение развития растений *S. komarovii* не выявило корреляционной зависимости. Максимальное количество интегристерона А в период бутонизации обнаружено в верхней части стебля (0,24 мкг/мг), в период цветения – в обертках и хохолках (0,12 и 0,15 мкг/мг соответственно), в период плодоношения – в корневищах (0,065 мкг/мг). Высокое содержание 2-дезокси-20-гидроксиэкдизона (от 0,33 до 0,47 мкг/мг) наблюдается в корневищах на всех стадиях вегетации, а также в прикорневых листьях (0,43 мкг/мг) в начале вегетации и молодых листьях (0,23 мкг/мг) в период бутонизации. Максимальное содержание 2-дезокси-20-гидроксиэкдизона (0,80 мкг/мг) обнаружено в семянках.

Таким образом, проведенное нами исследование показало, что наиболее перспективным сырьем для получения фитопрепаратов, содержащих экдистероиды, являются молодые листья *S. manshurica*, заготовленные в начале вегетации растений или в период бутонизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке и грантов Дальневосточного отделения РАН (№05-3-Г-06-019, № 05-3-Е-06-007).

ЭКСТРАКТИВНЫЕ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ *CHAMERION ANGUSTIFOLIUM* (L.) HOLUB

И.В. Полежаева[1], Н.И. Полежаева[2]

[1]Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: piv@akadem.ru

[2]Сибирский государственный технологический университет, ул. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)

Метод фракционирования позволяет выделить из растительного сырья узкую группу органических соединений. Диэтиловый эфир извлекает основную массу терпеноидных соединений, а также фенольные, жирные и смоляные кислоты. При экстракции этилацетатом в раствор переходят катехины, стиблены, лейкоантоцианы. В изопропиловый спирт и воду переходят сахара, полиглюкозиды флаваноидов, олигомерные лейкоантоцианы и конденсированные фенольные соединения.

В работе использовали надземную часть кипрея узколистного *Chamerion angustifolium* (L.) Holub, заготовленного в Саянском и Емельяновском районах Красноярского края в июле 2004 г.

Химический состав кипрея узколистного, произрастающего в Саянском и Емельяновском районах Красноярского края, представлен в таблице 1.

Полученные данные показывают, что основными компонентами кипрея являются полисахариды, целлюлоза и лигнин. В вегетативной части растения, собранного в Емельяновском районе, отмечается большее содержание биологически активных веществ и витаминов, по сравнению с Саянским районом.

С целью определения количества и состава основных классов экстрактивных веществ была проведена последовательная и исчерпывающая экстракция кипрея узколистного следующей группой растворителей: диэтиловый эфир, этилацетат, изопропанол и вода. Полученные данные представлены в таблицах 2, 3.

Таблица 1. Химический состав вегетативной части кипрея узколистного

Определяемые показатели	Содержание	
	Саянский район	Емельяновский район
Влажность, % вес.	8,37	7,58
Зольность, % вес.	5,71	6,40
Лигнин, % вес.	21,67	23,27
Целлюлоза, % вес.	16,01	32,82
Легкогидролизуемые полисахариды, % вес	29,03	26,93
Трудногидролизуемые полисахариды, % вес.	14,06	27,66
Дубильные вещества, % вес.	16,63	24,00
Антоцианы, % вес.	30,11	38,12
Аскорбиновая кислота, мг%	29,52	49,11
Рутин, мг%	15,68	17,72
Каротин, мг%	4,16	7,59

Таблица 2. Выход экстрактивных веществ при экстракции вегетативной части кипрея узколистного, произрастающего в Саянском районе

Растворитель	Содержание (в % от а.с.с.) при	
	последовательной экстракции	исчерпывающей экстракции
Диэтиловый эфир	4,10	4,10
Этилацетат	3,24	10,06
Изопропанол	11,50	22,84
Вода	26,31	46,07
Общий выход	45,15	

Таблица 3. Выход экстрактивных веществ при экстракции вегетативной части кипрея узколистного, произрастающего в Емельяновском районе

Растворитель	Содержание (в % от а.с.с.) при	
	последовательной экстракции	исчерпывающей экстракции
Диэтиловый эфир	6,20	6,20
Этилацетат	2,32	13,54
Изопропанол	10,97	23,32
Вода	34,41	54,11
Общий выход	53,90	

ИК-спектроскопическое исследование полученных экстрактов показало, что во всех фракциях присутствуют алифатические CH_3- и CH_2-группы, о чем свидетельствует сильное поглощение в области 2930–2850 $см^{-1}$ (валентные колебания CH_3- и CH_2-групп) и области 1463–1320 $см^{-1}$ (деформационные колебания). Причем длина алифатической цепи наибольшая в соединениях, присутствующих в эфирном, этилацетатном и изопропанольном экстрактах. Количество ароматических соединений в составе фракций зависит от природы экстрагента, их количество возрастает в следующем ряду: водный > изопропанольный ~ этилацетатный > эфирный. ИК-спектры всех экстрактов имеют интенсивные полосы поглощения в области 1700–1735 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний $\nu_{C=0}$ групп.

Эфирные, этилацетатные, изопропанольные и водные экстракты кипрея, полученные в результате последовательной экстракции, были проанализированы на содержание витаминов: аскорбиновой кислоты (С), рутина (Р) и каротина (А) (табл. 4).

Определение элементов проводили методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с использованием спектрометра серии IRIS Intrepid (Thermo Electron, США). Навески образцов предварительно разлагали путем мокрого озоления. Результаты определения элементного состава в листьях и стеблях кипрея узколистного представлены в таблице 5.

Таблица 4. Содержание витаминов в экстрактах, выделенных при последовательной экстракции кипрея узколистного растворителями с возрастающей полярностью

Экстракты	Саянский район			Емельяновский район		
	Витамины (мг% вес.)					
	С	Р	А	С	Р	А
Эфирный	69,38	33,04	12,90	71,74	30,24	11,41
Этилацетатный	164,17	64,32	21,69	142,03	59,81	20,25
Изопропанольный	93,85	47,58	17,54	96,42	45,16	15,22
Водный	244,07	84,00	29,87	263,50	80,22	19,62

Таблица 5. Содержание химических элементов в листьях и стеблях кипрея узколистного из разных мест произрастания на территории Красноярского края (мг/кг сухого сырья)

Элемент	Орган растения	Район произрастания	
		Саянский	Емельяновский
1	2	3	4
Al	Листья	169,3	245,0
	Стебли	146,2	208,8
As	Листья	1,025	3,761
	Стебли	0,2462	2,245
Ba	Листья	13,39	18,44
	Стебли	24,30	19,71
Be	Листья	0,0042	0,0075
	Стебли	0,0024	0,0044
Bi	Листья	0	0
	Стебли	0,0378	0,1487
Ca	Листья	5824,0	7844,0
	Стебли	3600,0	7709,0
Cd	Листья	0,0640	0,0500
	Стебли	0,0325	0,0430
Ce	Листья	0,3213	0,3962
	Стебли	0,1971	0,3657
Co	Листья	0,0788	0,1330
	Стебли	0,0715	0,1127
Cr	Листья	77,32	89,44
	Стебли	65,66	86,29
Cu	Листья	12,84	20,13
	Стебли	18,65	25,67
Fe	Листья	159,6	230,8
	Стебли	74,16	198,3
Ga	Листья	0,0704	0,0819
	Стебли	0,1050	0,0935
Hg	Листья	0	0,0828
	Стебли	0	0,3032
K	Листья	3116,20	4383,02
	Стебли	2710,02	3002,77
Mg	Листья	908,4	916,9
	Стебли	803,0	889,5
Mn	Листья	55,09	80,71
	Стебли	34,62	80,41
Na	Листья	279,0	340,1
	Стебли	322,2	364,7

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4
Ni	Листья	1,731	2,098
	Стебли	2,725	2,300
Pb	Листья	0,0013	0,01
	Стебли	0,003	0,015
Sb	Листья	1,109	5,681
	Стебли	0,1503	1,746
Se	Листья	0,7480	2,484
	Стебли	0,0776	0,2379
Sr	Листья	30,92	46,35
	Стебли	33,97	48,43
Ti	Листья	4,069	10,20
	Стебли	2,599	7,526
V	Листья	0,8314	1,335
	Стебли	0,5988	1,159
Zn	Листья	56,93	84,89
	Стебли	34,02	79,99

Полученные результаты показывают, что в кипрее узколистном содержится 26 элементов. Установлено, что растения накапливают большое количество алюминия, кальция, бария, хрома, меди, железа, калия, магния, марганца, натрия, стронция и цинка. Химические элементы распределены по органам растения неравномерно. Содержание исследуемых элементов больше в листьях, за исключением Ba, Cu, Ga, Hg, Na, Ni, Pb и Sr. Концентрации Be, Bi, Cd, Co, Ga, Hg, Se и V незначительны. Уровень концентраций токсичных элементов в кипрее, произрастающем в Саянском и Емельяновском районах Красноярского края, находится в пределах фоновых значений, что позволяет отнести это растительное сырье к категории экологически чистой.

На основании проведенных исследований показано, что кипрей узколистный может быть использован как лекарственное и пищевое сырье, обогащенное микроэлементами и витаминами.

СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ *RHODIOLA ROSEA L.* В ПРИРОДЕ И КУЛЬТУРЕ НА ЕВРОПЕЙСКОМ СЕВЕРЕ

И.Г. Захожий, Т.К. Головко

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар (Россия)
E-mail: zakhozhiy@ib.komisc.ru

Всего известно более 50 видов рода *Rhodiola* L. [1]. Исследования на биологическую активность прошли препараты около 10 представителей данного рода [2]. Наибольший интерес исследователей привлекает родиола розовая (*Rhodiola rosea* L.), что связано со способностью этого вида синтезировать и накапливать не только салидрозид (родовой признак для *Rhodiola* L.), но и гликозиды коричного спирта и, в частности, розавин (рис. 1) [3]. Присутствие салидрозида и розавина обусловливает повышенную физиологическую активность препаратов р. розовой по сравнению с извлечениями из других видов рода *Rhodiola* L. [4].

В результате интенсивной эксплуатации природных популяций ресурсы данного вида сильно истощены, что послужило основанием для включения *R. rosea* в группу редких и исчезающих видов и занесения ее в Красные книги различных рангов [5, 6]. Для пополнения сырьевой базы вида на территории европейского Севера проведены исследования по введению р. розовой в культуру [7, 8]. Большое значение при проведении таких работ имеет оценка биопродуктивности и накопления биологически активных веществ.

Цель данной работы – определить содержание биологически активных веществ в растениях р. розовой из различных природных ценопопуляций на европейском Севере, выявить сезонную динамику накопления и локализацию розавина и салидрозида в органах культивируемых растений.

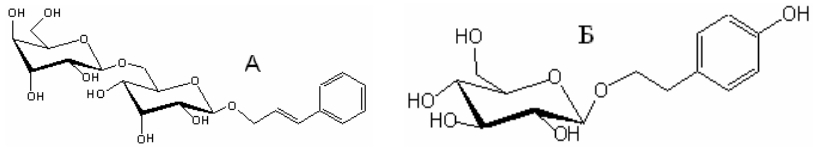


Рис. 1. Структурные формулы гликозидов *Rhodiola rosea*: салидрозид (А) и розавин (Б)

Для проведения биохимических анализов в июле 2003 г. отбирали растения, произрастающие на Приполярном Урале (бассейн р. Кожим) и Кольском п-ве (пос. Дальние Зеленцы). Растения находились в фазе цветения – начала плодоношения.

Изучение сезонной динамики накопления розавина и салидрозида проводили на восьми–девятилетних растениях, культивируемых на делянках вблизи г. Сыктывкара (подзона средней тайги). Растения выращивали из семян, собранных на Приполярном Урале. Почвы экспериментального участка среднеокультуренные, пахотные, подзолистые. Для проведения анализов отбирали 4–5 особей в следующие периоды: отрастание побегов (май), цветение – начало плодоношения (июнь), отмирание побегов (август), переход растений в состояние покоя (ноябрь).

Растения выкапывали, тщательно отмывали от почвы корневую систему и разделяли на органы: листья, стебли, каудекс (утолщенная часть основания стебля и верхушки корня), корни – главный, боковые и придаточные. Фиксацию проб органов для последующего определения гликозидов проводили этиловым спиртом. Навеску измельченного сырого растительного материала (2 г) помещали в пробирку, заливали 10 $см^3$ 96% этанола и кипятили в течение 1 мин. Определение гликозидов проводили методом обращенно-фазовой ВЭЖХ, в сочетании с твердофазной экстракцией гликозидов, как основного этапа пробоподготовки экстрактивных веществ. При расчете содержания гликозидов использовали метод внутреннего стандарта. Более подробно разработанная нами методика количественного определения салидрозида и розавина описана в работе [9].

Результаты анализов показали, что надземные органы (листья и стебли) р. розовой не содержали гликозидов. Салидрозид и розавин были обнаружены в подземной части растений. По содержанию гликозидов каудекс в 2–3 раза превосходил корни (табл.).

Наибольшее содержание гликозидов выявлено в растениях из мест естественного произрастания на Приполярном Урале. Минимальным содержанием суммы гликозидов характеризовались растения из природных ценопопуляций на Кольском п-ове. Растения, выращенные из семян, собранных на Приполярном Урале, в условиях культуры сохранили способность синтезировать и накапливать значительные количества биологически активных веществ. По содержанию розавина они практически не уступали дикорастущим растениям Приполярного Урала. При сравнении выявлены существенные отличия в содержании салидрозида в культиви-

руемых и дикорастущих растениях. Корни растений из мест естественного произрастания накапливали около 1% данного гликозида, а в корнях культивируемых растений салидрозид обнаружен в следовых количествах. Однако, как показали дальнейшие исследования, ко времени перехода культивируемых растений в состояние покоя (ноябрь) содержание салидрозида значительно увеличивалось.

Изучение сезонной динамики накопления биологически активных веществ в растениях, выращенных в культуре, выявило, что максимум накопления салидрозида в каудексе и корнях, 2.44 и 0.58% соответственно, приходился на периоды ранневесенней вегетации и переход растений в состояние покоя (рис. 2).

Содержание гликозидов – салидрозида и розавина в подземных органах *Rhodiola rosea* L. в фазе цветения, в % от сухой массы

Место отбора растения	Салидрозид		Розавин		Сумма гликозидов	
	каудекс	корни	каудекс	корни	каудекс	корни
Приполярный Урал	2,19±0,11	0,87±0,18	2,52±0,42	0,96±0,14	4,71	1,83
Кольский п-ов	1,36±0,25	0,86±0,11	1,37±0,12	0,74±0,09	2,73	1,6
Опытные посадки	1,19±0,41	следы	2,41±0,54	1,65±0,41	3,6	1,65

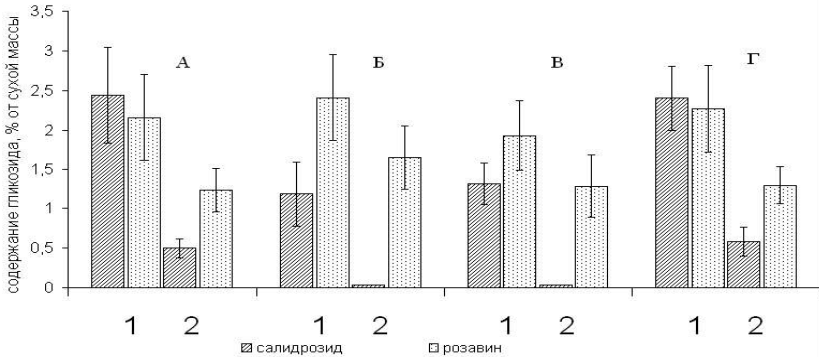


Рис. 2. Сезонная динамика накопления гликозидов в подземных органах культивируемых растений *Rhodiola rosea*. А – отрастание побегов, Б – цветение – начало плодоношения, В – отмирание побегов, Г – переход растений в состояние покоя; 1 – каудекс, 2 – корни

Во время цветения, плодоношения и отмирания побегов происходило снижение содержания салидрозида. Причем, если в каудексе концентрация салидрозида снижалась на 40–50%, то в корнях она уменьшалась до следовых количеств. Нами не обнаружено четкой сезонной динамики накопления розавина. Несколько повышенная концентрация гликозида отмечена в период цветения–начала плодоношения. По накоплению розавина каудекс растений значительно превосходил корни. Наибольшее суммарное содержание гликозидов выявлено у растений после завершения активной вегетации – до 4,7% в каудексе и до 1,88% в корнях.

Природный ареал *Rhodiola rosea* L. на территории европейского севера России представлен двумя фрагментами: уральским (Северный, Приполярный, Полярный Урал) и арктическим (побережье и о-ва Белого и Баренцева морей). Растения из мест естественного произрастания на европейском Севере могут служить ценным исходным материалом при введении данного вида в культуру. По способности к накоплению БАВ исследованные нами растения уральской ценопопуляции превосходили растения Кольской ценопопуляции. При выращивании в культуре растения р. розовой уральского происхождения сохраняли способность синтезировать и накапливать значительные количества биологически активных веществ (салидрозида и розавина). Лекарственное сырье, полученное из культивируемых растений, может служить ценным источником для пополнения сырьевой базы данного вида.

Литература

1. Арктическая флора СССР. Критический обзор сосудистых растений, встречающихся в арктических районах СССР. Л., 1984. Вып. IX. Ч. 1.
2. Brown R., Cerborg P., Ramazanov Z. Rhodiola rosea. A Phytomedicinal overview // J. Amer. Bot. Council. 2002. V. 56. P. 40–52.
3. Куркин В.А., Запесочная Г.Г., Горбунов Ю.Н. Химическое исследование некоторых видов родов *Rhodiola* L. и *Sedum* L. и вопросы их хемосистематики // Растительныt ресурсы. 1986. Вып. 3. С. 310–319.
4. Быков В.А., Запесочная Г.Г., Куркин В.А. Родиола розовая (*Rhodiola rosea* L.): традиционные и биотехнологические аспекты получения лекарственных средств (обзор) // Химико-фармацевтический журнал. 1999. №1. С. 28–39.
5. Красная книга СССР. М., 1978.
6. Красная книга Республики Коми. Редкие и находящиеся под угрозой виды растений и животных. М., 1998.

7. Андреев Г.Н., Андреева В.Н. Опыт введения в культуру родиолы розовой на Кольском полуострове // Природа и хозяйство Севера. Петрозаводск, 1981. С. 39–46.
8. Фролов Ю.М., Полетаева И.И. Родиола розовая на европейском Северо-Востоке. Екатеринбург, 1998.
9. Захожий И.Г. Новая методика количественного определения гликозидов тирозола и коричного спирта в растениях рода *Rhodiola* L. // Актуальные проблемы биологии и экологиии: Мат. XI молодеж. науч. конф. (Сыктывкар, 19–23 апреля 2004 г.). Сыктывкар, 2004. С. 98.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА ГРУШАНКОВЫХ (*PYROLACEAE*), СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В.А. Юрова, Л.М. Федосеева, Т.Н. Пензина

Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул (Россия) E-mail: rector@agmu.ru

В настоящее время продолжает увеличиваться частота обнаружения полиантибиотикорезистентных штаммов грамположительных и грамотрицательных бактерий. Одной из важных задач медицины является исследование и разработка новых эффективных антибактериальных средств, в том числе растительного происхождения.

Растения семейства грушанковых (*Pyrolaceae*) издавна применяются в гомеопатии и народной медицине в качестве противовоспалительных и потогонных средств, для лечения и обработки гнойных ран, в качестве мочегонных средств, и средств, дезинфицирующих мочевые пути, для лечения некоторых форм диабета, в качестве антисептических и противовоспалительных средств при хронических кожных заболеваниях.

Вещества, обусловливающие антимикробное действие – дубильные вещества, флавоноиды, фенологликозиды (арбутин), содержатся в листьях ортилии однобокой, зимолюбки зонтичной, грушанки круглолистной.

В связи с этим представляется актуальным сравнительное изучение состава фенольных соединений и антибактериальных свойств данных лекарственных растительных средств.

Объектом исследований служили листья ортилии однобокой, зимолюбки зонтичной, грушанки круглолистной, собранные в окрестностях г. Барнаула. Готовили отвар 1 : 10, а также настойки в 70 и 40% этиловом спирте.

Количественное определение дубильных веществ, флавоноидов и арбутина в ЛРС, отварах и настойках из листьев ортилии однобокой, грушанки круглолистной и зимолюбки зонтичной проводили по методике Государственной фармакопеи XI издания.

Антибактериальную активность определяли с использованием метода диффузии в агар, рекомендованного С.М. Навашиным и И.П. Фоминой (1982). Противомикробная активность лекарственных форм оценивалась как высокая, если диаметр зоны задержки роста микроорганизмов вокруг лунки с исследуемым веществом составлял 15 мм и более, и низкая, если диаметр составлял менее 15 мм.

В работе были использованы 30 штаммов микроорганизмов: *Escherichia coli* (5 штаммов), *Klebsiella pneumonia* (2 штамма), *Proteus mirabilis* (2 штамма), *Proteus vulgaris* (2 штамма); *Pseudomonas aeruginosa* (4 штамма), стафилококки коагулазоположительные (4 штамма), стафилококки коагулазоотрицательные – (6 штаммов), грибы рода *Candida* (5 штаммов). Микроорганизмы были выделены из клинического материала от больных с гнойно-воспалительными, гинекологическими, урологическими, стоматологическими заболеваниями. Все использованные штаммы отличались множественной антибиотикорезистентностью.

Статистическую обработку проводили с определением критерия Стьюдента.

В результате проведения качественных реакций в исследуемых лекарственных растительных средствах (ЛРС) обнаружены арбутин, дубильные вещества, флавоноиды. Количественное определение БАВ в ЛРС и в исследуемых лекарственных формах проводили по методике ГФ XI издания: титриметрические методы и спектрофотометрия. Результаты количественного определения БАВ представлены в таблице.

Как видно из таблицы, ЛРС и исследуемые лекарственные формы содержат комплекс фенольных соединений (дубильные вещества, флавоноиды, арбутин).

Содержание БАВ в лекарственном растительном сырье и исследуемых лекарственных формах, %.

Сырье	БАВ	ЛРС	Отвар	Настойка в 70% этаноле	Настойка в 40% этаноле
Ортилия	Дубильные вещества	18, 20	1,73	3,17	1,52
	Флавоноиды	0,65	0,35	0,07	0,06
	Арбутин	15,90	1,49	1,73	1,28
Зимолюбка	Дубильные вещества	16,7	1,39	1,36	3,17
	Флавоноиды	0,51	0,04	0,08	0,04
	Арбутин	21,10	1,98	1,82	1,55
Грушанка	Дубильные вещества	14,6	1,11	1,14	1,07
	Флавоноиды	0,90	0,08	0,08	0,12
	Арбутин	20,60	1,68	1,75	1,71

Анализируя результаты по антимикробной активности, прежде всего надо отметить, что вещества, использованные в качестве контрольных (для отваров – дистиллированная вода, для настоек – 40% и 70% спирт соответственно), не давали задержки роста микроорганизмов. Это объясняется тем, что дистиллированная вода бактерицидными свойствами не обладает, а спирт испаряется быстрее, чем диффундирует в агар.

Все лекарственные формы ортилии однобокой и зимолюбки зонтичной оказывали выраженное антибактериальное действие на коагулазоположительные и коагулазоотрицательные стафилококки, а также на грибы рода Candida. При этом в одинаковой степени оказывали антибактериальное действие отвар и 40% и 70% настойки.

Настойки грушанки круглолистной (40% и 70%) также оказывали выраженное антибактериальное действие на стафилококки и грибы рода Candida. Однако отвар грушанки круглолистной обладал слабой антибактериальной активностью в отношении указанных микроорганизмов. Способность задерживать рост стафилококков и грибов рода Candida у отваров ортилии однобокой и зимолюбки зонтичной была достоверно выше, чем у отвара грушанки круглолистной (t=5,84, P=0,01; t=6,99, P=0,01 соответственно). Кроме того, антибактериальная активность 40% настойки грушанки круглолистной в отношении стафилококков и грибов рода *Candida* достоверно выше антибактериальных свойств отвара того же растения (t=12,92, P= 0,001).

При изучении антибактериального действия представителей семейства грушанковых в отношении грамотрицательных микроорганизмов выявлено следующее.

Все лекарственные формы ортилии однобокой обладали высокой антибактериальной активностью в отношении всех изучаемых грамотрицательных микроорганизмов. При этом степень выраженности действия отвара и настоек существенно не различалась. Кроме того, антибактериальное действие отвара ортилии однобокой в отношении грамотрицательных микроорганизмов оказалось достоверно более выраженным, чем действие отваров из грушанки круглолистной и зимолюбки зонтичной (t=8,61, P=0,001, t=2,99, P=0,05 соответственно). Кроме того, антибактериальная активность 40% и 70% настоек ортилии однобокой в отношении грамотрицательных микроорганизмов была достоверно более высокой, чем активность соответствующих лекарственных форм из грушанки и зимолюбки (t=4,60, P=0,01, t=2,78,P=0,05 соответственно).

Следует подчеркнуть, что отвар и 40% и 70% настойки ортилии однобокой оказывал выраженное антибактериальное действие даже на такие обладающие множественной антибиотикорезистентностью микроорганизмы, как *Ps. aeruginosa* и *Proteus*.

Лекарственные формы из листьев грушанки круглолистной и зимолюбки зонтичной в большинстве случаев обладали слабым антибактериальным действием в отношении грамотрицательных микроорганизмов.

В заключение следует отметить, что:

1. Листья ортилии однобокой, зимолюбки зонтичной, грушанки круглолистной содержат комплекс фенольных соединений – дубильные вещества, флавоноиды, арбутин.

2. Водные и спиртовые извлечения из листьев ортилии однобокой содержат дубильные вещества, арбутин, флавоноиды и обладают высокой антибактериальной активностью как в отношении грамположительных, так и в отношении грамотрицательных, отличающихся множественной лекарственной резистентностью, микроорганизмов (*Pseudomonas aeruginosa, Proteus*), а также в отношении грибов рода *Candida*.

3. Водные и спиртовые извлечения из листьев зимолюбки зонтичной содержат комплекс фенольных соединений и оказывают выраженное антибактериальное действие на грамположительные микроорганизмы и грибы рода *Candida*. Лекарственные формы из зимолюбки

зонтичной обладают слабыми антибактериальными свойствами в отношении грамотрицательных микроорганизмов.

Водные и спиртовые извлечения из листьев грушанки круглолистной содержат сумму БАВ (дубильные вещества, флавоноиды, арбутин), при этом лишь спиртовые извлечения грушанки оказывают выраженное антимикробное действие на грамположительные микроорганизмы и грибы рода *Candida*. Отвар и 70 и 40% настойки из листьев грушанки проявляет незначительную антибактериальную активность в отношении грамотрицательных микроорганизмов.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ФИТОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВИДОВ СЕМЕЙСТВА *LAMIACEAE*, ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ НА СТАВРОПОЛЬЕ

О.Е. Самсонова, Е.В. Бородина, Ю.А. Дударь

Ставропольский государственный университет, ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355009 (Россия) E-mail: oes_ok@mail.ru

Лекарственные растения (ЛР) и получаемые из них препараты издавна используются для лечения и профилактики болезней различной этиологии. При этом многие ЛР широко представлены в рационе питания в виде травяного чая и/или как зеленые культуры.

Получение биологически активных веществ (БАВ) из природных источников является одной из актуальных задач современной фармакогнозии и биотехнологии. Несомненный интерес представляют данные, раскрывающие особенности первичного метаболизма и синтеза БАВ в лекарственных растениях.

Материалы и методы

Нами рассмотрены особенности аминокислотного и элементного состава мелиссы лекарственной, змееголовника молдавского, мяты перечной, иссопа лекарственного, лаванды узколистной, душицы обыкновенной при интродукции в условиях Ставрополья.

Подготовку образцов к анализу (мокрое озоление) осуществляли с использованием азотной, серной и хлорной кислот; определение содержания элементов – методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС прибор Perkin Elmer 2280; пламя ацетилен–воздух).

Определение содержания аминокислот проводили на аминокислотном анализаторе ААА 339 чешского производства. Смесь аминокислот, получаемых после гидролиза белков, вносили в верхнюю часть колонки, заполненной ионообменником. Концентрацию аминокислот выявили изменением интенсивности окраски, которая возникает при добавлении к раствору аминокислоты нингидрина. Определение белка и аминного азота (N) проводили по Кьендалю.

Результаты и обсуждения

Несмотря на характерные климатические условия Ставрополья, данные растения прочно прижились и успешно возделываются как эфироносные культуры.

Содержание аминного азота (N) и белка в видах семейства Lamiaceae примерно одинаково (%): мелисса лекарственная – 1,8 и 11,2, мята перечная – 1,8 и 11,2, змееголовник молдавский – 1,7 и 10,62, иссоп лекарственный – 1,68 и 10,5 соответственно.

Нами установлено, что виды семейства *Lamiaceae* концентрируют Mn, Zn, Se (табл. 1).

У лекарственных растений, синтезирующих все группы БАВ (в том числе и компоненты эфирных масел), роль кофакторов и активаторов ферментов, как правило, выполняют те химические элементы, концентрирование которых у этих видов происходит особенно часто (Ловкова М.Я., 2001). Так, влияние Co и Zn реализуется на уровне первичного синтеза из ароматических предшественников – фенилаланина, тирозина и триптофана, а Mn, Cu, Cr и Fe являются активаторами (прямо или опосредованно) огромного количества окислительно-восстановительных реакций на различных стадиях биогенеза.

Таблица 1. Биогеохимическая специализация лекарственных растений семейства *Lamiaceae*

Душица обыкновенная *Origanum vulgare* (трава)	Концентрирует Mn, Se, Pb.
Иссоп лекарственный *Hyssopus officinalis* (трава)	Концентрирует Cu, Se, Co, Cr, Cd. Может накапливать Mn, Zn, Pb.
Лаванда узколистная *Lavandula angustifolius Bieb.* (трава)	Концентрирует Zn, Se. Может накапливать Cr.
Мелисса лекарственная *Melissa officinalis* (трава)	Концентрирует Fe, Zn, Cu, Se.
Мята перечная *Mentha piperita* (трава)	Концентрирует Cd, Zn.
Змееголовник молдавский *Dracocephalum moldavicum* (трава)	Концентрирует Cu, Se, Mn, Zn. Может накапливать Cd, Pb, Ni.

В связи с тем, что у данных видов ЛР наблюдается выраженная биогеохимическая специализация к Se, нами поставлена серия опытов при внекорневой обработке растений различными концентрациями растворов селенита натрия.

Результаты исследования аминокислотного состава в опыте и контроле представлены в таблицах 2 и 3 (контроль I – начало фазы бутонизации; контроль II – фаза бутонизации и цветения).

В целом отмечено резкое увеличение количества всех аминокислот в период бутонизации и начала цветения, плавно снижающееся в период последующих фенологических стадий. Видовой аминокислотный состав данных растений идентичен. Степень динамики отдельных аминокислот различна и зависит от концентрации Se. На фоне высокого содержания элемента снижается влажность фитосырья.

Аминокислотный состав травы мелиссы лекарственной характеризуется повышенным содержанием лейцина и треонина в фазе окончания цветения, что, возможно, связано с ролью данных аминокислот в биогенезе составляющих эфирных масел. Аналогичная динамика лизина и треонина наблюдается у змееголовника молдавского. Содержание метионина относительно постоянно.

Таблица 2. Содержание незаменимых аминокислот мелиссы лекарственной и змееголовника молдавского в течение срока вегетации (г/кг сухого вещества)

Аминокислота Контроль	Лиз	Арг	Вал	Гис	Изо	Лей	Мет	Тре	Фен
Мелисса лекарственная Контроль I	7,6	7,25	6,79	3,35	5,36	8,9	1,0	4,49	6,01
Контроль II	10,81	9,77	9,13	4,42	7,63	12,51	1,71	6,94	8,45
Массовое цветение	9,46	8,26	7,43	3,92	6,17	10,15	1,0	5,42	6,76
Окончание цветения	7,2	6,4	7,4	3,3	5,8	10,0	1,0	5,2	6,4
Змееголовник молдавский Контроль I	9,0	8,1	7,6	2,6	5,6	6,7	0,7	3,9	5,9
Контроль II	12,0	8,8	8,7	3,0	6,4	7,6	0,8	4,4	6,7
Окончание цветения	10,0	7,7	6,8	2,4	5,1	8,4	0,7	3,8	5,3

Таблица 3. Содержание аминокислот в опытных образцах мелиссы лекарственной и змееголовника молдавского при хранении (условия сушки ГФ XI) (г/кг сухого вещества)

Концентрация раствора Na_2SeO_3, % Аминокислота	Мелисса лекарственная					Змееголовник молдавский		
	0,006	0,0001	контроль	0,001	0,06	0,0001	контроль	0,001
Лизин	10,1	10,8	7,2	10,4	9,8	7,0	8,7	9,9
Аргинин	9,2	9,7	6,4	9,9	7,5	9,6	8,6	11,3
Валин	13,6	11,1	7,4	14,2	9,6	8,1	7,6	9,4
Гистидин	4,3	4,5	3,3	4,4	4,3	2,4	2,7	3,0
Изолейцин	7,6	8,2	5,8	8,3	6,7	5,7	5,7	6,6
Лейцин	13,1	13,7	10,0	13,8	–	9,6	9,4	11,2
Метионин	1,3	1,5	1,0	1,5	0,8	0,8	0,7	0,7
Треонин	7,2	7,4	5,2	7,9	7,1	4,4	4,2	4,8
Фенилаланин	8,6	9,7	6,4	9,2	9,1	6,2	5,9	7,0
Аланин	10,0	8,2	5,8	10,5	6,5	4,3	3,9	4,9
Аспарагиновая кислота	14,9	16,1	12,4	16,7	–	11,2	12,6	13,5
Глицин	–	6,6	4,8	7,0	–	6,7	6,6	7,8
Глютаминовая кислота	16,3	16,4	12,6	17,1	12,7	15,7	15,1	18,7
Серин	5,5	5,6	4,0	5,8	5,7	3,1	2,8	2,9
Тирозин	5,7	6,0	4,1	5,9	4,4	–	–	–

Сведения о содержании первичных аминокислот – аланина, аспарагиновой и глютаминовой кислот, дают важную информацию о наличии связи между первичным и вторичным метаболизмом. Уровень аланина (табл. 3) указывает на его активное участие в процессах биосинтеза БАВ. На этом фоне изменение количественного состава двух других аминокислот является менее динамичным.

Показательна динамика фенилаланина под влиянием низких концентраций Se – она положительна и выше, чем в фазу цветения и бутонизации.

Независимо от фенологической фазы развития и концентрации Se динамика накопления гистидина низкая.

Выводы

Данные аминокислотного состава эфироносов в опыте при внесении в виде внекорневой подкормки микроэлемента Se свидетельствуют о нелинейности взаимоотношений и накопления аминокислот.

Специфичность химизма видов семейства *Lamiaceae* обусловливает возможность их широкого использования в профилактики заболева-

ний и пищевой промышленности, а также позволяет рассматривать методы интенсификации лекарственного растениеводства.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ СТЕПНЫХ СООБЩЕСТВ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Л.Б. Буянтуева, С.В. Жигжитжапова

Бурятский государственный университет, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000 (Россия) E-mail: Zhig2@ yandex.ru

Степи Забайкалья не представляют собой единого массива. Они состоят из отдельных участков, приуроченных к днищам относительно крупных межгорных депрессий. Окружающие их горно-таежные пространства по площади значительно больше. Тем не менее это самая интересная по составу и генезису из всех экосистем Забайкалья. Все степные массивы этого региона имеют в своем строении и составе характерные черты, свойственные степям северной части Центральной Азии и Монголии.

Объектами исследования были выбраны широко распространенные растительные сообщества: злаково-разнотравное, злаково-холоднополынное и сведорожконосное.

Сбор растительного материала проводился в 2002–2003 гг. на территории Иволгинской котловины. Биологическую продуктивность надземной фитомассы травостоя проводили методом укосных площадок в пяти повторностях в период массового цветения (Родин и др., 1968). При оценке органического вещества использовали общепринятые методики (Александрова, 1980; Братерский, Пелявин, 1983; Методы биохим. исследований раст., 1987; Практикум по агрохимии..., 1987). Макро- и микроэлементный состав определяли на атомно-адсобционном спектрофотометре SOLAAR M6 (США).

Описанные растительные сообщества характеризуются незначительной видовой насыщенностью (17–22 вида на 1 $м^2$), слабым проективным покрытием (30–40%) и низкой продуктивностью (2,0–2,4 ц/га). Крайне резкая континентальность климата, жесткость термического

режима обусловливают низкорослость, разреженность травостоя и низкую биологическую продуктивность степных фитоценозов.

Одной из важнейших характеристик фитоценозов является содержание в них белка. Больше всего протеинов обнаружено в растительных остатках злаково-холоднополынного сообщества (12,3–17,3%). Особенностью растительных остатков степей Забайкалья является высокое содержание целлюлозо-лигнинного комплекса. Содержание целлюлозы и лигнина в растительном материале составляет 19,2–33,4% и 22,9–38,4% соответственно. Высокую лигнифицированность растительных остатков рассматривают, по мнению некоторых авторов, (Жамьянова, Чимитдоржиева, 1995) как приспособительную реакцию растений к неблагоприятным криаридным условиям резко континентального климата Забайкалья. Содержание липидов и водорастворимых органических веществ в растительных образцах колеблется от 1,4 до 3,1 % и от 15,3 до 25,8% соответственно.

Проведено исследование количественного содержания элементного состава растительных остатков исследуемых фитоценозов. Макро- и микроэлементы в растительных остатках (за 2002–2003 гг.) в зависимости от их концентрации можно расположить следующим образом:

Злаково-разнотравное

1) Ca>N>K>P>Mg>Fe>Na>Mn>Zn>Cr>Cd

2) N>Ca >K>Na>P>Mg>Fe>Mn>Zn>Cr>Cd

Злаково-холоднополынное

1) N>Ca >K>P>Fe>Mg>Na >Mn>Zn>Cr>Cd

2) N>Ca >K>P>Mg>Fe>Na>Mn>Zn>Cr>Cd

Сведорожконосное

1) N>Na>Ca>K>P>Mg>Fe>Mn>Zn>Cr>Cd

2) N>Na>Ca>K>P>Mg>Fe>Mn>Zn>Cr>Cd

Различия в концентрации элементов в растениях исследуемых фитоценозов проявляются достотаточно ярко и связаны с разницей в элементном составе доминантных видов. Большое накопление азота, калия, фосфора, натрия и магния отмечено в растительных остатках сведорожконосного сообщества, произрастающего на солончаке. Особенно высока концентрации натрия (2,2%) и магния (0,3%).

Особый интерес представляют концентрации азота, фосфора, калия, лимитирующие рост и развитие растений. Общие запасы азота в надземной части растений составляют 1,3–3,6%, фосфора – 0,1–0,4% и калия – 0,2–1,4%. Тип химизма круговорота химических элементов в исследуемых фитоценозах – азотный. Высокое содержание азота ха-

рактерно для степных сообществ не только Забайкалья, но и для Центрально-Азиатского региона.

Проведено исследование содержания микроэлементов – цинка, марганца, хрома, кадмия и кобальта, выполняющих важные функции в растительных организмах. Обнаружено большое количество марганца в растительных остатках злаково-разнотравного и сведорожконосного сообществ. Отмечено низкое содержание кобальта в исследованных растительных сообществах. Незначительное содержание кобальта является причиной возникновения эндемического заболевания человека и животных – акобальтоза.

В растениях, собранных в 2003 г., наблюдаются более высокие концентрации практически всех макро- и микроэлементов по сравнению с растениями 2002 г. сбора. По-видимому, это связано с тем, что в результате сильной весенне-летней засухи 2003 г. произошли изменения в составе растительности, в общей величине фитомассы и, как следствие, различия в химическом составе растительных остатков.

Общее количество макро-(N, P, K, Ca, Mg, Fe, Na) и микроэлементов (Mn, Zn, Cr, Cd), вовлеченных в биологический круговорот, в исследуемых сообществах составляет 6,0–22,9 кг/га.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ АЛТАЯ

Л.М. Федосеева, Н.Н. Кнауб

Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул (Россия) E-mail: rector@agmu.ru

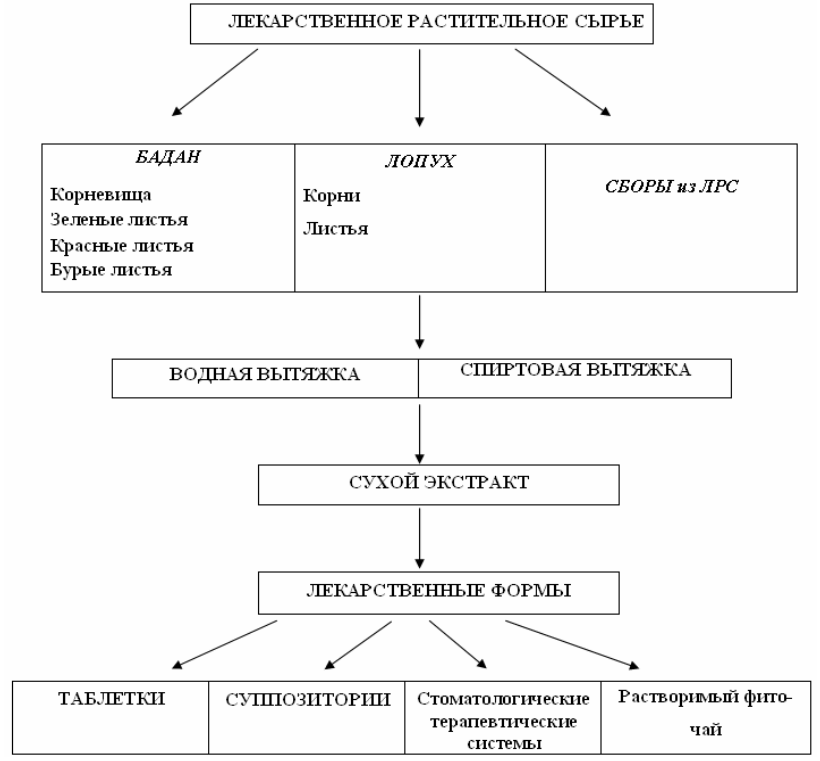
Сокращение запасов лекарственного растительного сырья доказывает необходимость расширения сырьевой базы за счет дополнительных растительных источников и комплексного их использования.

В течение многих лет на кафедрах фармакогнозии и фармацевтической химии с курсами токсикологической и органической химии АГМУ проводятся фармакотехнологические исследования бадана толстолистного (*Bergenia crassifolia (L.) Fitsch.*) семейства камнеломковых (*Saxifragaceae*), лопуха большого (*Arctium lappa*) семейства сложно-

цветных (*Compositae*) и некоторых других растений, из которых составлены фитосборы.

Представляют интерес для изучения те растения, у которых в научной медицине используются подземные органы, а надземные являются отходами. Так например, в качестве лекарственного сырья используют корневища бадана и корни лопуха, листья практического применения в научной медицине не нашли и являются отходами при заготовке сырья, хотя в народной медицине они используются очень широко. Следует отметить, что соотношение в весе листьев и корневищ бадана составляет 1 : 1 и 1 : 2,36 у лопуха, что свидетельствует о больших непроизводительных потерях. Нами проводится комплексное изучение возможности использования всего растения, а для сохранения вида в природе – применения надземных частей наравне или взамен подземных.

Исследования проводятся по следующим схемам:



1. **Фармакогностическое изучение** лекарственного растительного сырья (ЛРС):

– установление подлинности и доброкачественности.

2. **Технологическое изучение ЛРС:**

– установление технологических параметров ЛРС;

– разработка технологии и схемы производства экстрактов;

– разработка технологии и схемы производства лекарственных форм.

3. **Фармакологическое изучение –** оценка токсичности и специфической активности:

– ЛРС;

– экстракта;

– лекарственной формы.

4. **Разработка нормативной документации на ЛРС**, экстракт, лекарственные формы.

Доклад посвящен результатам фитохимического изучения зеленых, красных, бурых листьев, корневищ и экстракта бадана и листьев, корней, экстракта и сока листьев лопуха.

Фитохимический анализ включал качественное и количественное определение основных групп биологически активных веществ и проводился по следующей схеме:



Объектами исследования служили подземные и надземные органы бадана, заготовленные в разных районах Алтайского края. Дикорастущие и культивируемые растения Алтайского края (НИИ садоводства им. Лисавенко, ботанического сада АГУ), Республики Алтай: Майминского, Турочакского, Шебалинского и Чарышского районов. Листья и корни лопуха были собраны в окрестностях г. Барнаула, Смоленском и

Первомайском районах. Сырье собирали в разные фазы вегетации 2000–2004 гг.

В результате исследований бадана толстолистного во всех видах сырья и экстракте обнаружены фенольные соединения (простые фенолы, кумарины, флавоноиды, дубильные вещества), сахара, водорастворимые витамины, липофильный комплекс (хлорофиллы, каротиноиды, ретинолы, токоферолы).

Установлено, что количественное содержание в сырье арбутина составляет 4,41–15,53%, в экстракте – 42,54%, гидрохинона – 1,80–6,51%, бергенина – 0,35–1,1%, флавоноидов – 0,22–1,30%, в экстракте – 2,56%, дубильных веществ – 11,50–24,40, в экстракте – 44,32%, сахаров – 1,01–2,55%, в экстракте – 4,85%, аскорбиновой кислоты – 17,12–84,20 мг/%, в экстракте – 264 мг/%, сумма липофильных веществ – 2,29–3,45%, из них хлорофиллы (в красных и зеленых листьях – 1,15–1,35%, каротиноиды – 0,73–1,48%, ретинолы – 0,01–0,05%, токоферолы – 0,13–0,54%.

Проведено изучение минерального состава с использованием спектрального анализа и фотоэлектроколориметрии. Результаты показывают, что образцы сырья и экстракта бадана содержат калий, натрий, магний, марганец, кальций, железо, медь, цинк. Проведена экологическая оценка и установлено, что особо токсичные элементы: свинец, кадмий и мышьяк – присутствуют в ничтожно малых количествах, ртуть в изучаемых образцах не обнаружена, что дает возможность говорить об экологически чистом сырье, собранном в разных районах произрастания.

При установлении состава фенольных соединений в исследуемых образцах бадана обнаружено 18 веществ фенольной природы: гидрохинон, арбутин, бергенин, 6 флавоноидов, 9 оксикоричных и оксибензойных кислот.

Стандартизацию сырья и препаратов бадана проводили по арбутину. Качественное обнаружение по реакциям с фосфорномолибденовокислым натрием, с 4-аминоантипирином, с диазотированной сульфаниловой кислотой. На основании БХ, СТХ, ВЭЖХ и СФ установлено, что спектральная кривая арбутина имеет максимумы поглощения при $\lambda = 220$ и 284 нм. Для количественного определения арбутина модифицирован спектрофотометрический метод, основанный на измерении оптической плотности в видимой области спектра после получения антипиринового красителя.

Идентификацию БАВ проводили физико-химическими методами на основании сравнения физико-химических констант с образцами достоверных свидетелей. При сравнении физических констант, свойств, величин Rf в различных растворителях, идентичности УФ- и ИК-спектров обнаружены следующие флавоноиды: катехин, рутин, кверцетин, кемпферол, апигенин, лютеолин.

Для обнаружения кумаринов использовали их способность флуоресцировать в УФ-свете, взаимодействовать с диазосоединениями, микросублимацию. Выделено 5 веществ. Идентифицирован изокумарин – бергенин, его содержание в зеленых листьях 0,99%, красных – 2,0%, бурых – 0,74%, в корневищах – 2,2%.

Сумма дубильных веществ бадана представлена конденсированными и гидролизуемыми соединениями. Составной частью конденсированных дубильных веществ являются катехины. Идентифицированы по ИК-спектру, на основании УФ-спектроскопии и с применением комплексообразующих и ионизирующих реагентов. Лейкоцианидины не обнаружены.

После кислотного гидролиза установлено, что гидролизуемые дубильные вещества состоят из эфиров оксикоричных и оксибензойных кислот: о-пирокатехиновой, ванилиновой, эллаговой, галловой, о-кумаровой, феруловой, флороглюцинкарбоновой, синаповой и кофейной.

В результате проведения качественных реакций, БХ и ТСХ с образцами достоверных свидетелей во всех частях бадана и экстракте отмечено наличие глюкозы в свободном (1,0–4,47%) и связанном (0,1–0,35%) состоянии, сумма 1,01–4,82%. Обнаружена аскорбиновая кислота в количестве 17,12–264 мг/%.

Изучен липофильный комплекс, экстракцию которого проводили н-гексаном. Проведено разделение, идентификация и количественный анализ индивидуальных веществ. Разработана методика количественного определения жирорастворимых витаминов ВЭЖХ, в основе которой лежит метод определения веществ в обращенной фазе с градиентом элюации в УФ-области. Подобраны условия проведения анализа: сорбент – нуклеосил С-18, элюирующие смеси – метанол (от 60 до 100%) и *н*-пропанол. В составе липофильной фракции идентифицированы хлорофиллы, каротиноиды, ретинолы, токоферолы, определено их количественное содержание.

В результате фитохимического анализа образцов сырья и препаратов лопуха большого идентифицированы углеводы, аскорбиновая ки-

слота, дубильные вещества, флавоноиды, липофильные соединения (жирорастворимые витамины, каротиноиды, хлорофиллы). Установлено их количественное содержание. Проведена экологическая оценка сырья. Определены: железо, цинк, никель, кобальт, медь, особо токсичные свинец, кадмий, ртуть, мышьяк. Установлено, что содержание особо токсичных элементов в сырье и препаратах соответствует нормам СанПиН 2.3.2.1078-01

По результатам фитохимического изучения состава БАВ надземных, подземных органов бадана и лопуха проведен анализ данных, установлена их идентичность, что позволяет говорить о возможности применения зеленых, красных и бурых листьев бадана и листьев лопуха наравне или взамен корневищ и корней.

ТВЕРДОФАЗНАЯ ФЕРМЕНТАЦИЯ ГРИБОВ РОДА TRICHODERMA НА РАСТИТЕЛЬНЫХ СУБСТРАТАХ

Н.А. Заика

Сибирский государственный технологический университет, ул. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: gromovykh@public.krasnet.ru

В настоящее время в лесной зоне России продолжается накопление отходов лесопромышленного комплекса в виде коры, лигнина, активного ила очистных сооружений целлюлозно-бумажных комбинатов, что, очевидно, ухудшает экологическую обстановку в этих районах страны. Вместе с тем при использовании биологических агентов эти отходы могут быть использованы в качестве органического удобрения, для создания биопрепаратов по борьбе с болезнями растений и биологически активных веществ, мелиорантов почв и др.

Проблема ресурсов доступного и дешевого сырья для промышленной биотехнологии остается весьма актуальной, поэтому перспективным является расширение сырьевой базы для производства биопрепаратов за счет использования отходов деревоперерабатывающей промышленности, в частности, коры хвойных пород [1–5].

В естественных условиях кора деревьев, особенно хвойных, разлагается до органического удобрения десятки лет. Наиболее полно разложение древесины в природных условиях изучено для грибной микрофлоры. Предполагается, что основные ассоциации организмов, поселяющихся на древесине в почве, состоят преимущественно из макро- и микромицетов, миксобактерий, аэробных бактерий. Все они способны с различной скоростью и до различных конечных продуктов разлагать один из компонентов древесины – целлюлозу. Обращает на себя внимание тот факт, что непосредственно целлюлозные бактерии в чистой культуре не способны разлагать древесину. Это означает, что в разложении коры должны участвовать несколько видов или комплекс микроорганизмов, тесно взаимодействующих между собой и образующих активно работающую биосистему.

Многочисленные работы указывают на участие в разложении древесины, коры и лигнина комплекса микроорганизмов. Почвенные микромицеты, такие как *Trichoderma, Aspergillus, Penicillium*, вызывая минерализацию и гумификацию органического вещества, в том числе и малодоступного микроорганизмам (лигнина, кератина, целлюлозы и др.), входят в агроценозы как компоненты гетеротрофного блока. Отмечено ингибирование деятельности патогенных и других микромицетов в присутствии лигнина [3].

Доминирующее положение в успешном регулировании численности популяций фитопатогенов и получении противогрибных препаратов занимают виды грибов *Trichoderma sp*. На основе различных штаммов этих грибов в нашей стране и за рубежом созданы биопрепараты – триходермины, использующиеся для борьбы с широким спектром фитопатогенов растений. Большинство видов грибов рода *Trichoderma* образуют комплекс целлюлолитических ферментов, поэтому кора, одубина, отходы окорки являются вполне пригодным субстратом для их культивирования.

Объектами исследований послужили новые аборигенные штаммы грибов рода *Trichoderma:* МГ 97/6 *Trichoderma asperellum* Samuels, Lieckfelt et Nirenberg и М 99/5 *Trichoderma harzianum* Rifai, обладающие высокой целлюлолитической, антагонистической и гиперпаразитической активностью в отношении фитопатогенов хвойных и злаковых.

В работе использовали отходы деревообрабатывающей промышленности: кору хвойных пород (пихты, ели, лиственницы), лигнин. Растительное сырье измельчали, увлажняли до 70%, вносили минеральное

питание (NH_4NO_3), помещали в чашки Петри и подвергали стерилизации. Затем субстраты засевали споровой суспензией гриба из расчета $1 \cdot 10^6$ спор на 1 г. Культивирование грибов осуществляли при температуре 25–27 ºС в течение 30 суток. Химический состав растительных субстратов анализировали по методикам, принятым в химии растительного сырья. В исходных образцах определяли влажность весовым методом. Содержание лигнина – по методу Кенинга с 72%-ной серной кислотой. Количество полисахаридов – эбулиостатическим методом, основанном на принципе прямого титрования. Убыль массы образца субстрата после биодеструкции определяли весовым методом по отношению к исходному образцу, взятому до биодеструкции. Продуктивность роста штаммов оценивали по числу спор. Выход спор с 1 г субстрата определяли с помощью расчета в камере Горяева под микроскопом.

Исследования показали, что изучаемые штаммы МГ 97/6 *T. asperellum* и М 99/5 *T. harzianum* способны утилизировать такие твердые растительные субстраты, как кора ели, пихты, лиственницы и гидролизный лигнин.

Выявлено, что биодеструкции подверглись как углеводная, так и лигниновая часть субстратов. Штамм М 99/5 T.harzianum лучше утилизирует кору пихты и лиственницы, а штамм МГ 97/6 T. asperellum – кору ели. Так, в коре ели и пихты содержание легкогидролизуемых полисахаридов после культивирования грибов рода *Trichoderma* снизилось в среднем в 2,1 раза по сравнению с исходным содержанием. На коре лиственницы при культивировании штамма МГ 97/6 – в 1,3 раза, при культивировании штамма М 99/5 – в 1,6 раза, на гидролизном лигнине при культивировании штамма МГ 97/6 – в 1,2 раза, при культивировании штамма М 99/5 – в 1,3 раза.

Трудногидролизуемая часть полисахаридов также подвержена биодеструкции: содержание их при этом уменьшилось в среднем в 1,3 раза при культивировании штамма МГ 97/6, и в 1,4 раза при культивировании штамма М 99/5. В целом сумма полисахаридов уменьшилась в среднем при росте штаммов в 1,6 раза на коре пихты и ели, в 1,1 раза на коре лиственницы, в 1,2 раза на гидролизном лигнине.

На коре ели и пихты наибольший результат по выходу спор на 30 сутки культивирования отмечен у штамма М 99/5, который составил $7{,}22 \cdot 10^8$ спор на 1 г субстрата и $5{,}58 \cdot 10^8$ спор на 1 г субстрата соответственно. На 30 сутки культивирования меньший выход спор наблюдал-

ся на коре ели и пихты у штамма МГ 97/6 и составил $1{,}48 \cdot 10^8$ спор и $2{,}11 \cdot 10^8$ спор на 1 г субстрата соответственно. Выход спор на коре лиственницы для штамма МГ 97/6 составил $1{,}91 \cdot 10^8$ спор на 1 г субстрата, для штамма М 99/5 – $0{,}81 \cdot 10^8$ спор на 1 г субстрата.

Комплекс лигноподобных соединений коры и гидролизного лигнина исследуемыми штаммами утилизируется значительно хуже. Их доля в растительном остатке после твердофазной ферментации возрастает.

Таким образом, исследования показали, что кору пихты и ели можно использовать в качестве сырья для микробиологической конверсии.

Литература

1. Ким Н.Ю., Махова Е.Г., Громовых В.С., Чупрова Н.А. и др. Биодеструкция коры коры хвойных пород // Химия и технология растительных веществ: Сборник трудов. Сыктывкар, 2000. С. 203.
2. Ким Н.Ю. Безотходная переработка одубины хвойных пород: Автореф. дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 2001.24 с.
3. Свиридова О.В., Михалева Л.В., Воробьев Н.И., Кочетков В.В. Разложение коры хвойных деревьев грибами и бактериями // Микология и фитопатология. 2001. Т. 35. Вып. 6. С. 38–47.
4. Телешева Г.М., Панкова Р.Е. Удобрения на основе лигнина. Рига, 1978. 64 с.
5. Katzen R., Monceaux D.A. Development of Bioconversion of Cellulosic Wastes // Applied Biochemistry and Biotechnology. 1995. V. 51–-2. N. SPR. P. 585–592.

ВЛИЯНИЕ ВИДА СУБСТРАТА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПОРООБРАЗОВАНИЯ ГРИБОВ РОДА *TRICHODERMA*

Т.А. Лунева, Т.В. Рязанова, Н.А. Чупрова, А.В. Власов, Л.Р. Мукина

Сибирский государственный технологический университет, ул. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)

В условиях массовой добычи и переработки природных ресурсов важной экологической и экономической задачей является рациональное использование древесных отходов. На крупных целлюлозно-бумажных и деревообрабатывающих предприятиях страны в результате окорки древесины ежегодно скапливается до 30 млн т коры. Практически ос-

новная масса этих отходов до сих пор не нашла широкого применения, вследствие чего скапливается в больших количествах на предприятиях, вывозится в отвалы, засоряя многочисленные территории, водоемы и представля пожарную опасность.

В настоящее время известны как физико-химические, так и биологические способы переработки отходов окорки древесины, в частности коры лиственницы сибирской. Биологические способы имеют ряд преимуществ, ввиду их экологической безопасности и возможности на их основе получения новых биологически активных соединений. Одним из способов утилизации лигноуглеводных отходов является биоконверсия грибами рода *Trichoderma*. Эти микроорганизмы за счет высокой биологической активности быстро усваивают субстрат, активно участвуют в разложении органических соединений, используются для регуляции численности многих фитопатогенных микромицетов – возбудителей ризоктониза картофеля, корнееда свеклы, сосудистого бактериоза капусты, корневых гнилей злаков, сосудистых микозов сеянцев хвойных пород. В результате видится перспективность использования коры лиственницы для биоконверсии грибами рода Trichoderma с целью получения защитных биопрепаратов.

Известно, что штаммы рода *Trichoderma* гетерогенны по степени усвояемости источников питания. Интенсивность роста мицелия и спорообразования может стимулироваться или тормозиться в зависимости как от источников углерода, так и азота, входящих в состав питательной среды. В данной работе в качестве субстратов для культивирования грибов использовали:

– субстрат 1 – одубина, полученная в результате обработки коры лиственницы (в дезинтеграторе, со степенью помола 6 °ШР) 1,5%-ным раствором NaOH в 15%-ном растворе этанола с целью извлечения дубильных веществ;

– субстрат 2 – кора лиственницы (35–42 °ШР, полученная в аппарате гидродинамического размола) с цеолитом и торфом в соотношении 80 : 10 : 10 соответственно;

– субстрат 3 – кора лиственницы (35–42 °ШР) с цеолитом и торфом в соотношении 80 : 4 : 16 соответственно.

Субстраты увлажняли до содержания влаги 70–72%, в качестве дополнительного источника азота в увлажненные субстраты вводили азотно-кислый натрий в количестве 3% от абсолютно сухого субстрата. В качестве биодеструктора был выбран штамм «МГ-97/6» *Trichoderma*

asperellum. Субстраты стерилизовали и засевали мицелиальной суспензией из расчета $1 \cdot 10^6$ конидий на 1 г а.с.с. Гриб культивировали в чашках Петри в термостате при температуре 25–27 °С. Отбор проб на одубине коры лиственницы проводили через 8, 14, 22 и 28 суток; на коре с торфом и цеолитом – через 4, 7, 10 и 17 суток. В качестве основного параметра был выбран выход конидий.

В таблице представлена динамика конидиегенеза штамма «МГ-97/6» *Trichoderma asperellum* на одубине и коре лиственницы с цеолитом и торфом.

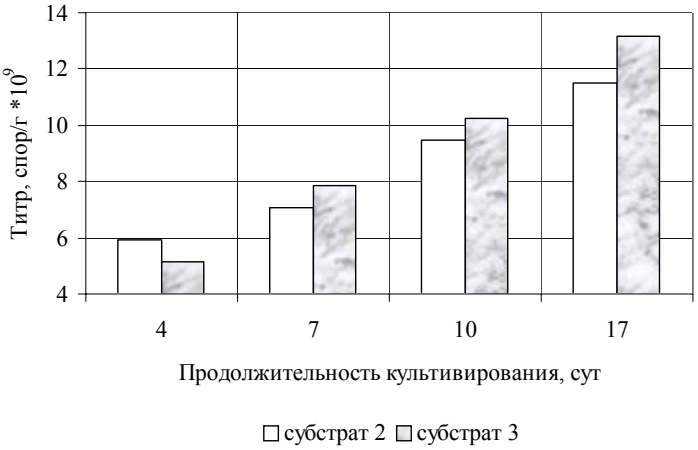
Как видно из таблицы, первый отбор проб субстрата 1 проводили на четверо суток позже, чем субстрата 2 и 3. Это связано с тем, что на одубине штамм «МГ-97/6» накапливает мицелиальную массу, но практически до восьми суток не переходит к конидиегенезу. Процесс массового спороношения гриба рода Trichoderma на одубине коры лиственницы выявлен на 14-е сутки культивирования, что составляет $2{,}87 \cdot 10^8$ спор/г. При увеличении продолжительности биодеструкции до 28 суток выход конидий остается неизменным.

Начало конидиегенеза штамма «МГ-97/6» T. asperellum на коре лиственницы с цеолитом и торфом в соотношении 80 : 10 : 10 и 80 : 4 : 16 соответственно наблюдали уже на четвертые сутки культивирования, выход конидий составил $5{,}94 \cdot 10^9$ спор/г и $5{,}16 \cdot 10^9$ спор/г соответственно, что в $5{,}94 \cdot 10^3$ и в $5{,}16 \cdot 10^3$ раз больше засевного титра.

На рисунке представлена динамика выхода конидий на субстратах 2 и 3.

Динамика конидиегенеза штамма «МГ-97/6» *Trichoderma asperellum* на одубине и коре лиственницы с цеолитом и торфом в соотношении 80 : 10 : 10 и 80 : 4 : 16 соответственно, спор/г а.с.с.

Продолжительность культивирования, сут	Наименование		
	Субстрат 1	Субстрат 2	Субстрат 3
1	2	3	4
4	–	$5{,}94 \cdot 10^9$	$5{,}16 \cdot 10^9$
7	–	$7{,}05 \cdot 10^9$	$7{,}83 \cdot 10^9$
8	$2{,}22 \cdot 10^8$	–	–
10	–	$9{,}49 \cdot 10^9$	$10{,}24 \cdot 10^9$
14	$2{,}87 \cdot 10^8$	–	–
17	–	$11{,}52 \cdot 10^9$	$13{,}18 \cdot 10^9$
22	$2{,}87 \cdot 10^8$	–	–
28	$2{,}86 \cdot 10^8$	–	–



Динамика конидиегенеза штамма «МГ-97/6» *T. asperellum* на коре лиственницы с цеолитом и торфом в соотношении 80 : 10 : 10 и 80 : 4 : 16 соответственно

Как видно из рисунка, субстраты 2 и 3 ведут себя по-разному. Так, на четвертые сутки культивирования наиболее активным для спорообразования *T. asperellum* является субстрат 2. Его показатель выхода конидий в 1,15 раза превышает показатель субстрата 3. Но уже на седьмые сутки показатели субстратов изменяются. Титр спор субстрата 3 увеличивается по сравнению с четвертыми сутками в 1,52 раза, а по сравнению с субстратом 2 на седьмые сутки в 1,11 раз. На 10-е и 17-е сутки биодеструкции показатели субстратов параллельно увеличиваются относительно друг друга, причем на 17-е сутки выход конидий обоих субстратов достигает максимума.

Следует отметить, что показатель выхода титра спор штамма «МГ-97/6» *T. asperellum* на коре лиственницы с цеолитом и торфом в соотношении 80 : 4 : 16 на 17-е сутки выше в 1,14 раз, чем на этих же компонентах субстрата в соотношении 80 : 10 : 10 соответственно.

По результатам проведенных опытов установлено, что на интенсивность спорообразования гриба на лигноуглеводных субстратах существенное влияние оказывают такие факторы, как продолжительность культивирования, гранулометрический состав субстрата, содержание доступных источников углерода и азота.

Так, использование одубины коры лиственницы со степенью помола 6 °ШР без дополнительных минеральных компонентов (цеолит) и дополнительного источника углерода (торф) в качестве субстрата для получения биопрепарата не предоставляется возможным, так как максимальный показатель выхода конидий составил $2{,}87 \cdot 10^8$ спор/г, что не соответствует требованиям, предъявляемым к защитным биопрепаратам.

Таким образом, выявлено, что субстраты, состоящие из коры лиственницы, торфа и цеолита, являются наиболее доступными для роста гриба, что проявляется в ускорении прорастания мицелия, перехода к стадии конидиегенеза и интенсивном спорообразовании.

Доступность комбинированных субстратов объяснятся не только их структурой (дополнительное измельчение коры лиственницы), но и содержанием отдельных компонентов, а именно углеводным комплексом. Результаты исследования по изменению химического состава коры и одубины коры лиственницы в процессе биодеструкции свидетельствуют о том, что в комбинированном субстрате происходит более значительное снижение как легкогидролизуемых, так и трудногидролизуемых полисахаридов на 2,06 и 14,59% соответственно, по сравнению с этими же компонентами одубины коры лиственницы.

Таким образом, полученные результаты позволяют рекомендовать кору лиственницы сибирской (со степенью помола 35–42°ШР) с цеолитом и торфом в соотношении 80 : 4 : 16 соответственно в качестве субстрата для культивирования гриба рода *Trichoderma asperellum*, штамм «МГ-97/6» и получения на его основе защитного биопрепарата с высоким титром спор – $13{,}18 \cdot 10^9$ спор/г.

Литература

1. Рязанова Т.В., Репях С.М. Химия и технология коры хвойных. Красноярск, 1996. 302 с.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.М., Лефрович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учеб. пособие для вузов. М., 1991. 320 с.
3. Билай В.И. Основы общей микробиологии. Киев, 1987. 289 с.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЛИПИДОВ ПОЧЕК ТОПОЛЯ

Е.В. Исаева, Г.В. Рейсер

Сибирский государственный технологический университет, ул. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: Amursk@rambler.ru

Исследованию липидов в настоящее время посвящено довольно большое число работ. Достижения науки показали, что липиды выполняют важные и разнообразные функции в живых организмах и в растениях, в частности. Нейтральные липиды наиболее подробно исследованы для хвойных пород – сосна, кедр, лиственница, пихта и др. Среди лиственных пород изучены лишь береза, липа, клен.

В настоящее время у ряда исследователей проявляется научный интерес к тополю как представителю одной из быстро растущих пород, обладающему биологическими особенностями и хозяйственной ценностью. Особое значение имеют тополя в озеленении населенных пунктов. Они развивают огромную листовую массу и играют важную роль в очистке воздуха от пыли и обогащении его кислородом. Летучие выделения молодых листьев губительны для вредных микроорганизмов.

Изучались различные виды тополя: бальзамический, серебристый, черный и другие, но в большинстве своем работы были посвящены исследованию общего содержания экстрактивных веществ, эфирных масел, фенольных соединений. При изучении тополя бальзамического, произрастающего в Красноярском крае, установлено, что на 50% и более экстрактивные вещества представлены веществами липидной природы, причем на их долю приходится примерно 70% нейтральных липидов.

Липиды в растениях играют большую роль, они служат энергетическим материалом (запасающая функция) и выполняют защитную функцию от неблагоприятных факторов окружающей среды. Поэтому изучение липидов, в частности нейтральных, является весьма актуальным с точки зрения физиологии растения.

Объектом исследования служили почки тополя бальзамического и тополя черного. Тополь бальзамический – крупное быстрорастущее дерево, довольно холодостокое. В настоящее время широко применен при озеленении городов, но, к сожалению, большинство посадок отно-

сится к женским особям, поэтому нуждается в ежегодных обрезках. Тополь черный, или осокорь, как правило, дикорастущее дерево, также хорошо переносит низкие температуры, растет по заливным долинам рек, на приречных песках, по островам, берегам озер. Иногда культивируется как декоративное растение.

Цель данной работы – исследование нейтральных липидов почек тополя с определением сезонной динамики основных групп соединений, составляющих этот комплекс.

Пробы были отобраны в период с октября по апрель 2002–2003 гг. с деревьев, произрастающих в районе города Красноярска.

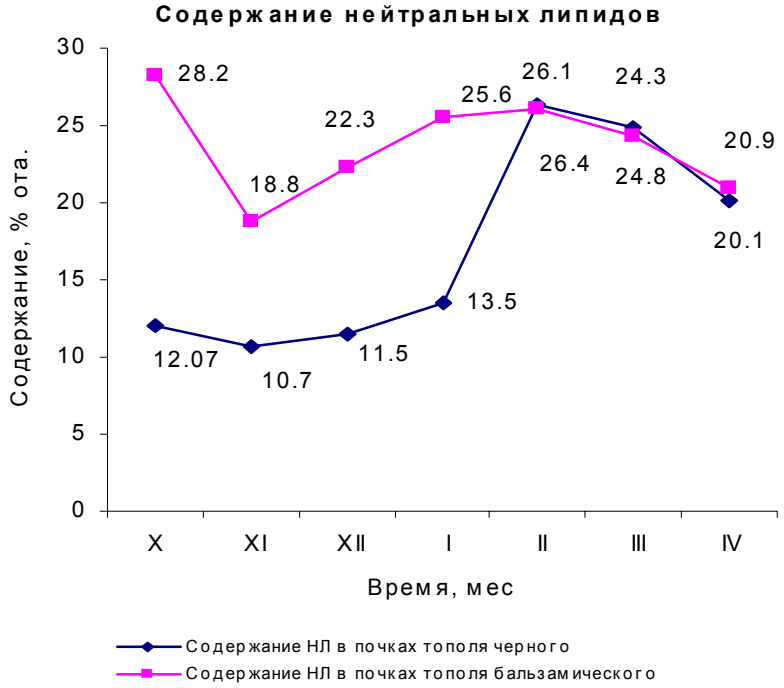
Экстракцию суммарных липидов проводили методом Блайя и Дайера, путем предварительного настаивания в течение 24 ч.

Как показали полученные данные, содержание экстрактивных веществ колеблется от 39,2 до 46,9% от а.с.с. для бальзамического тополя и от 19,3 до 35,1% от а.с.с. – для осокоря. Для обоих видов тополя период минимального и максимального содержания экстрактивных веществ совпадает. Минимум приходится на ноябрь, максимум – на март.

При изучении сезонной динамики суммарных липидов (СЛ) установлено, что в почках тополя черного минимальное их содержание приходится на ноябрь и составляет 16,9%. Последующие периоды развития почек характеризуются увеличением содержания СЛ до 33,2% от а.с.с. (март). В динамике содержания суммарных липидов почек тополя бальзамического наблюдаются два максимума, осенний, который приходится на октябрь (28,2%) и зимний – январь (39,1%). Минимальное содержание СЛ в почках тополя бальзамического наблюдается так же, как и у осокоря, в ноябре (34,8%).

Фракцию нейтральных липидов НЛ выделяли методом абсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле L 100/250. Результаты количественной оценки НЛ приведены в виде графиков на рисунке. Как свидетельствуют результаты, при переходе тополя в состояние покоя в почках происходит увеличение содержания нейтральных липидов. Максимальное количество их (26,1 и 26,4% от а.с.с.) отмечено в феврале для обоих видов. Для деревьев умеренного пояса это связано с превращением крахмала в ацилглицерины, которые повышают морозостойкость древесной ткани. Как правило, переход сахара и крахмала в ацилглицерины начинается после прекращения активного роста ткани и органа. Нужно отметить, что для тополя черного выявлен резкий скачок в содержании нейтральных липидов в период с января по февраль почти в два раза.

Содержание нейтральных липидов тополя бальзамического увеличивается равномерно в период с ноября по февраль. С началом вегетации происходит усиление ростовых процессов в дереве и как следствие – снижается концентрация НЛ. Снижение концентрации липидов для тополей бальзамического и черного практически одинаково, в 1,2–1,3 раза соответственно. Это вызвано действием липаз и других ферментов, превращающих нейтральные липиды в сахара, которые используются для биосинтеза белка при построении биологических мембран в интенсивно растущих тканях, какими являются почки.



Содержание нейтральных липидов

Качественный состав НЛ анализировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках с силикагелем в системе растворителей петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота (80 : 20 : 1). В качестве проявителя использовали пары йода и фосфорно-молибденовую кислоту. Идентифицировали классы соединений срав-

нением их хроматографической подвижности (R_f) с литературными данными. Количественную оценку выделенных групп веществ проводили по методу Кабара после разделения липидов на группы в тонком слое силикагеля. Полученные результаты представлены в таблицах 1, 2 (в процентах от суммы нейтральных липидов).

Таблица 1. Содержание отдельных групп нейтральных липидов почек тополя бальзамического

Компонент	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель
Моноацилглицерины	8,17	8,9	8,8	8,6	8,1	6,6	6,2
Диацилглицерины	19,89	17,9	19,4	20,1	21,0	17,1	15,2
Триацилглицерины	21,31	20,5	24,3	21,6	21,4	18,3	16,1
Сумма ацилглицеринов	49,4	47,3	52,5	50,3	50,5	42,0	37,5
Эфиры стеринов	4,4	4,6	4,5	4,7	4,8	4,6	4,2
Углеводороды	13,4	14,5	14,8	13,1	14,2	15,6	16,0

Таблица 2. Содержание отдельных групп нейтральных липидов почек тополя черного

Компонент	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель
Моноацилглицерины	7,2	7,4	7,3	7,2	6,8	6,1	5,7
Диацилглицерины	18,7	17,8	19,2	20,2	20,8	19,2	17,3
Триацилглицерины	19,5	20,0	22,1	20,1	20,7	18,9	16,5
Сумма ацилглицеринов	45,4	45,2	48,6	47,5	48,3	44,2	39,5
Эфиры стеринов	3,6	3,9	3,7	3,8	3,9	3,7	3,5
Углеводороды	11,8	12,3	12,5	12,3	12,6	13,01	14,2

Как видно из таблиц, и в том и другом случае основной группой нейтральных соединений являются ацилглицерины, содержание которых составляет для осокоря 40–49%, для тополя бальзамического – 37,5–52,5%. Изменение содержания суммы ацилглицеринов для обоих видов имеет почти одинаковую временную зависимость. Наблюдаются два максимума: в декабре (48,6% для черного тополя и 52,5% для бальзамического) и феврале (48,3 и 50,5% соответственно). В период вегетации содержание ацилглицеринов снижается, достигая своего минимума в апреле. Это связано с ростовыми процессами, проходящими в почке, сопровождающимися частичным гидролизом собственно ацилглицеринов.

Рассматривая динамику отдельных групп ацилглицеринов в почках тополя, установлено следующее. В период подготовки к глубокому покою, т.е. с октября по декабрь, происходит накопление триацилглицеринов, их доля увеличивается с 43 до 46% от суммы ацилглицеринов. В то же время наблюдается снижение содержания диацилглицеринов. В период вынужденного покоя (январь–февраль) содержание триацилглицеринов снижается, при этом постепенно накапливаются диацилглицерины. С началом ростовых процессов содержание отдельных групп ацилглицеринов продолжает снижаться, достигая своего минимума в апреле.

Содержание эфиров стеринов практически не изменяется на протяжении всего исследуемого периода и составляет в среднем 3,7% от суммы НЛ для черного тополя и 4,5% от суммы НЛ для бальзамического. Содержание углеводородов тоже существенно не изменяется, но в то же время в весенний период их количество возрастает. Так, для тополя бальзамического в апреле сумма углеводородов составила 16% от Σ НЛ, для черного – 14,2% от Σ НЛ.

Кроме, того, в нейтральных липидах были обнаружены свободные жирные кислоты, которые являются промежуточным продуктом общего липидного обмена. Их содержание в среднем составило около 20% от суммы НЛ. Эти данные требуют дополнительной проверки.

Таким образом, установлено, что суммарные липиды на 54,2–80,2% представлены нейтральными соединениями, основной группой которых являются ацилглицерины.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛОДОВ ROSA ACICULARIS LINDL.

Л.П. Рубчевская, Е.В. Шанина, Е.А. Речкина

Сибирский государственный технологический университет,
ул. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: pavlov@sibstu.kts.ru

В последние десятилетия во всем мире возрос интерес к использованию в пищевой, парфюмерно-косметической и фармацевтической промышленности биологически активных веществ из природного растительного сырья. Особый акцент делается на использование местных дикорастущих растений. Огромный резерв полезных растений с повышенным содержанием биологически активных веществ представляет флора Сибири. Шиповник иглистый (*Rosa acicularis Lindl*) особо интересен как источник витаминов, полисахаридов, пектинов и других соединений. Несмотря на то, что он широко распространен в Сибирском регионе, до сих пор для промышленной переработки используется ограничено. Одной из причин является недостаточная изученность его химического состава. В настоящей работе представлены результаты исследований химического состава плодов *Rosa acicularis Lindl*.

Плоды собирали с растений *Rosa acicularis Lindl*, произраставших на территории Хакасии вдоль поймы реки Абакан на расстоянии 10–15 км от Абакана, в период июль – сентябрь в 2002–2003 гг. Среди биологически активных веществ особое место занимают витамины. В ходе созревания плодов прослеживается уменьшение содержания витаминов (витамина С – в пределах 1901,50–1341,60 мг%, витамина Р – 0,90–0,76 мг%, витамина B_1 – 2,00–1,40 мг%, витамина К – 0,70–0,10 мг%). Количество хлорофилла снижается с 7,80 до 5,20 мг%, а каротиноидов, напротив, возрастает с 5,60 до 14,20 мг%. В процессе созревания семян происходит накопление в них липидов, причем нейтральные липиды составляют основную их массу (75,80–84,00%). В составе жирных кислот липидов происходит увеличение доли непредельных кислот с 35,85 до 64,50% от суммы кислот, а количество линолевой и линоленовой кислот достигает в созревших плодах 49,40%. Содержание эфирного масла в плодах невелико и по мере их созревания снижается с июля по сентябрь от 0,17 до 0,08%. В групповом составе эфирных масел сесквитерпены количественно доминируют над другими группами

соединений (74,60% от массы эфирного масла). Содержание легко- и трудногидролизуемых полисахаридов в плодах меняется в ходе вегетации с 11,54 до 17,00% и с 10,90 до 15,60% соответственно. Количество пектиновых веществ, напротив, возрастает с июля по сентябрь с 4,40 до 5,00%, причем в групповом составе пектиновых веществ наблюдается увеличение доли растворимого пектина, его количество достигает 50,0% от общей массы пектина. Таким образом, сроки заготовки плодов *Rosa acicularis Lindl* будут влиять на состав получаемых из них продуктов.

НОВЫЙ ПОДХОД К ИДЕНТИФИКАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУХОГО ЭКСТРАКТА БОСВЕЛЛИИ МЕТОДОМ ВЭЖХ

А.Ю. Ещенко, И.Г.Зенкевич

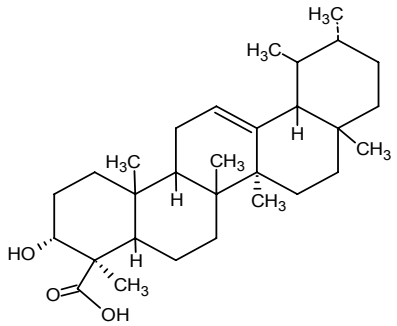
Межрегиональный центр Адаптоген, Пискаревский пр., 47/5, Санкт-Петербург, 195067 (Россия)
E-mail: anna_eshenko@mail.ru.

В традиционной индийской народной медицине аюрведы издавна используется смола священного (ладанного) дерева Босвеллия (*Boswellia serrata*, Frankincense – англ.) в качестве противовоспалительного средства при лечении артритов, остеоартритов, заболеваний легких, кишечника [1]. Главными действующими компонентами этой смолы считаются пентациклические тритерпеновые кислоты: β-босвеллиевая (I), ацетил-β-босвеллиевая (II), 11-кето-β-босвеллиевая (III) и ацетил-11-кето-β-босвеллиевая (IV) [2–4].

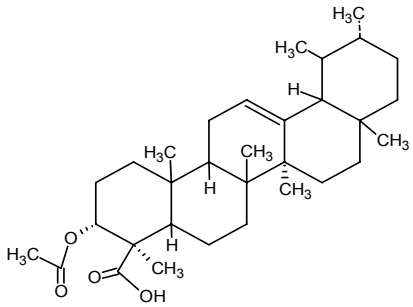
В МЦ «Адаптоген» Санкт-Петербург разработан БАД на основе сухого экстракта Босвеллии. Идентификацию и количественный анализ босвеллиевых кислот в сухом экстракте и БАДе проводили методом обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Главная проблема использования ВЭЖХ связана с труднодоступностью стандартных образцов босвеллиевых кислот. Поэтому идентификацию этих соединений проводили по относительным временам

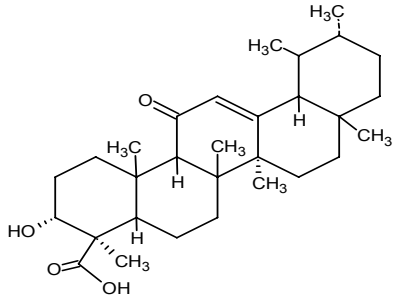
удерживания в сравнении с единственным доступным источником информации [5]. Фактически это потребовало создания нового способа хроматографической идентификации нескольких компонентов образца одновременно, основанного на неизвестных ранее свойствах относительных времен удерживания.



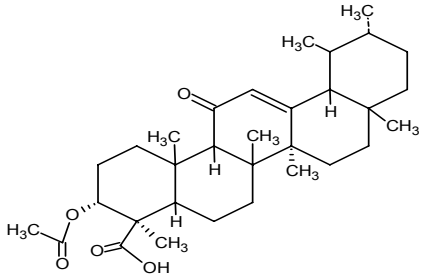
(I)



(II)



(III)



(IV)

Экспериментальная часть

Подготовка проб для анализа. Навеску экстракта 0,1 г (точная навеска) помещали в центрифужную пробирку, растворяли в 5 мл этилового спирта 95%, встряхивали в течение 1 мин и центрифугировали 5 мин при 3000 об/мин. Надосадочную жидкость анализировали методом ВЭЖХ.

Условия анализа. Хроматограф высокого давления фирмы «Beckman» с УФ-детектором и колонкой Luna C_{18} 4,6×150 мм (размер

частиц сорбента 5 мкм) с предколонкой длиной 20 мм, заполненной тем же сорбентом. Использован режим градиентного элюирования смесью ацетонитрил – 0,03% водный раствор трифторуксусной кислоты (pH~3,1) с линейным изменением концентрации ацетонитрила от 75 до 100% в течение 20 мин. Анализ проводили при длинах волн детектирования 210 и 254 нм. Скорость потока элюента 1,0 мл/мин. Объем проб 20 мкл. Время анализа около 30 мин.

Результаты и их обсуждения

В каждом из трех различных образцов сухого экстракта Босвеллии были идентифицированы четыре босвеллиевые кислоты (I–IV). При длине волны детектирования 210 нм регистрировались пики всех четырех босвеллиевых кислот, а при длине волны детектирования 254 нм – только 11-кето-β-босвеллиевая и ацетил-11-кето-β-босвеллиевая кислоты [5].

Идентификация по относительным временам удерживания хорошо известна в хроматографическом анализе. Относительное время удерживания : RRT = t_R (x) / t_R (ст.); где t_R (x), t_R (ст.) – абсолютное время удерживания характеризуемого компонента и соединения, выбранного в качестве стандарта.

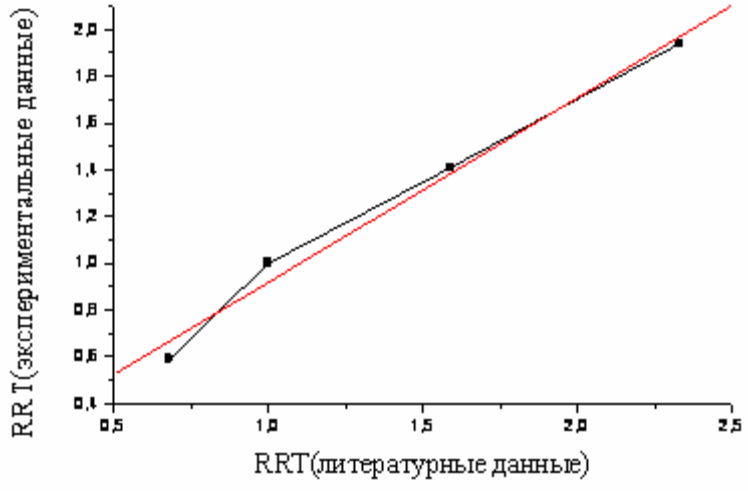
В данной работе обсуждается новый подход к идентификации нескольких компонентов пробы одновременно по относительным временам удерживания. Суть метода заключается в рассмотрении зависимости относительных времен удерживания, полученных в результате анализа и литературных данных (либо данных в других режимах). Если число анализируемых компонентов в пробе больше или равно трем, то критерием одновременной идентификации всех компонентов могут служить высокие значения коэффициентов корреляции (R>0,99) наборов данных. Именно в соответствии с этим критерием оказалась возможной идентификация четырех босвеллиевых кислот (I–IV). На заключительном этапе работы стали доступными стандартные образцы босвеллиевых кислот. Непосредственное измерение их времен удерживания подтвердило корректность предлагаемого метода.

В таблице представлены относительные времена удерживания, кислот (I–IV), полученные в результате ВЭЖХ анализа трех образцов сухого экстракта *Boswellia seratta*, литературные значения, параметры стандартных образцов и значения коэффициентов корреляции относительных времен удерживания анализируемых образцов и литературных данных.

Относительные времена удерживания босвеллиевых кислот (I–IV) в трех образцах сухих экстрактов Босвелии и стандартных соединений в сравнении с литературными данными

Соединение	Относительные времена удерживания, RRT				
	образец №1	образец №2	образец №3	литературные данные	образцы сравнения
β-B.A (I)	1,44	1,41	1,41	1,59	1,38
Ac-β-B.A (II)	1,94	1,92	1,94	2,33	1,90
11-keto-β-B.A. (III)	0,59	0,60	0,59	0,68	0,60
Ac-11-keto-β-B.A. (IV)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
R	0,992	0,993	0,993	1,0 (по определению)	0,993

На рисунке представлен график зависимости относительных времен удерживания идентифицированных кислот, полученных в результате эксперимента на примере образца №3 сухого экстракта Босвеллии и литературных данных [5]. Математическую обработку данных проводили с помощью программного обеспечения ORIGIN 4.1.



Зависимость относительных времен удерживания, полученных в результате анализа сухого экстракта Босвеллии №3 и литературных данных ($Y = a \cdot X + b$, (SD = 0,08 , R = 0,993))

Высокие значения коэффициентов корреляции экспериментальных и литературных данных доказывают, что такой метод может быть применен в хроматографическом анализе сложных смесей органических соединений природного происхождения [6].

Выводы

Таким образом, идентификация босвеллиевых кислот (I–IV) была проведена на основании следующих критериев:

1) информации о наличии в представленных образцах анализируемых компонентов;

2) УФ-спектральных характеристик этих соединений;

3) высоких значений коэффициентов корреляции относительных времен удерживания босвеллиевых кислот анализируемых образцов и литературных данных.

Литература

1. Ennet D., Poetsch F., Groditsch D. Indischer Weihrauch // Deutsche Apotheker Zeitung. 2000. V. 140. P. 1887–1895.
2. Kimmatkar N., Thawani V., Hingorani L., Khiyani R. Efficacy and tolerability of Boswellia serrata extract in treatment of osteoarthritis of knee – A randomized double blind placebo controlled trial // Phytomedicine. 2003. №10. P. 3–7.
3. Pardhy R.S., Brattacharya S. β-boswellic acid, acetyl-β-boswellic acid, acetyl-11-keto-β-boswellic acid and 11-keto-β-boswellic acid four pentacyclic triterpene acids from the resin of Boswellia serrata Rob // Indian J. of Chemistry. 1978. V. 16b. P. 176–178.
4. Александрова А.Е., Макаров В.Г., Рыженков В.Е. и др. Противовоспалительная активность и механизм действия нового комплексного растительного средства // Актуальные проблемы создания новых лекарственных препаратов природного происхождения: Тр. VIII Междунар. съезда. СПб., 2004. С. 345–352.
5. http://www.sabinsa.com/products/boswell_new_std.htm – Redefining our standards Boswellin.
6. Зенкевич И.Г., Ещенко А.Ю. Критерий одновременной хроматографической идентификации нескольких компонентов в смесях на основании ранее не известных закономерностей относительных времен удерживания // Труды III научной сессии УНЦХ СПбГУ. СПб., 2004. С. 241–243.

ВЫДЕЛЕНИЕ АЛКАЛОИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Г.П. Прокопьева[1], Н.А. Панкрушина[2]

[1]Новосибирский государственный педагогический университет, Вилюйская 28, Новосибирск, 630126 (Россия)

[2]Новосибирский институт органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-Mail pankrush@nioch.nsc.ru

Дитерпеновые алкалоиды обладают высокой физиологической активностью, благодаря чему препараты из них нашли применение в медицине при определенных заболеваниях и при строго нормированных дозировках.

Биологически активные вещества выделяют из растительного сырья традиционным способом – экстракцией. Эта технология многостадийная, дорогостоящая и не удовлетворяет экологическим требованиям, поэтому цель данной работы – поиск экологически чистого и эффективного способа получения биологически активных веществ из растительного сырья.

Перспективным источником дитерпенового алкалоида лаппаконитина, основного действующего вещества лекарственного препарата антиаритмического действия аллапинина, является борец северный *Aconitum septentrionale*.

По традиционному способу выделения лаппаконитина из корней аконита северного экстракцией выход алкалоида составил 0,26% в пересчете на исходное сырье. Использование нами совместной механохимической обработки корня аконита северного и окиси алюминия в мельнице-активаторе планетарного типа с последующей промывкой реакционной массы хлороформом позволило получить фильтрат с концентрацией лаппаконитина в нем 75–80%, по данным ВЭЖХ. После упаривания фильтрата лапаконитин выделили кристаллизацией. Выход технического лаппаконитина составил 2,08 % от массы корней.

Аконит Щукина *Aconitum sczukinii Turcz.*, произрастающий на Дальнем Востоке, является малоизученным видом. Нами начато изуче-

ние химического состава алкалоидов этого вида. Традиционной экстракцией из воздушно-сухих корней аконита Щукина была выделена сумма алкалоидов с выходом 1,37%. Среди дитерпеновых алкалоидов идентифицирован мезаконитин, строение других алкалоидов устанавливается.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ МАЛОПОЛЯРНЫХ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РОДА ARTEMISIA.

Т.П. Кукина, З.В. Фотина, А.В. Чесных, Л.Г. Овсянникова, А.М. Чибиряев, Л.М. Покровский, О.И. Сальникова, Е.В. Малыхин, Е.А. Королюк

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: kukina@nioch.nsc.ru

Род *Artemisia* насчитывает более 200 видов, значительные сырьевые запасы многих из них сосредоточены на территории России и ближнего зарубежья. Большинство видов полыней используется народной и официнальной медициной разных стран, так как обладают широким спектром биологической активности, обусловленным богатым компонентным составом этого вида растительного сырья. Наиболее полно изучены легколетучие вещества полыней – составляющие эфирных масел, получаемых обычно гидродистилляцией свежего или воздушно-сухого сырья.

Особый интерес представляют сесквитерпеновые лактоны, часть из которых также является компонентами эфирных масел и составляет основу ряда медицинских препаратов, но препаративное выделение этих веществ осуществляется с помощью экстракции органическими растворителями, в основном хлороформом, так как не все сесквитерпеновые лактоны могут быть количественно выделены из растительного сырья путем гидродистилляции.

Еще одна группа биологически активных веществ, входящих в состав полыней, широко изучаемая и находящая практическое применение, – флавоноиды. В этой группе идентифицировано более сотни раз-

личных компонентов с разнообразной биологической активностью. Наиболее детально исследованы полиоксифлавоны как в свободном, так и в гликозидированном виде. Традиционно в качестве экстрагентов для извлечения флавоноидов применяют спирты, воду, водно-спиртовые смеси различной концентрации или хлороформ, поэтому при такой схеме выделения наиболее полно извлекаются полярные флавоноиды, такие как кверцетин, кверцитрин, изорамнетин, кемпферол, нарингенин и другие легко растворимые в полярных растворителях вещества. Высокополярные флавоноиды представляют несомненный интерес в качестве доступных и эффективных антиоксидантов, противоопухолевых агентов, кардиостимуляторов, гипотензивных средств, спазмолитиков, противовоспалительных, антиаллергических, капилляроукрепляющих и Р-витаминных препаратов, диуретиков, выводящих из организма избыток натриевых солей.

Для оптимизации схемы комплексной переработки мы изучили гравидинамику ступенчатой экстракции воздушно-сухого сырья полыней различных видов растворителями в порядке повышения полярности. В качестве экстрагентов нами применены петролейный эфир (гексан), эфиры диэтиловый или метил-трет-бутиловый, спирты этиловый или изопропиловый и вода. В качестве сырья использовано воздушно-сухое сырье надземной части полыней *Artemisia sieversiana Willd, Artemisia vulgaris, Artemisia dracunculus L., Artemisia sublessingiana, Artemisia schrenkiana, Artemisia absinthium L., Artemisia obtusiloba, Artemisia santolinifolia, Artemisia abrotanum L., Artemisia glauca Pall., Artemisia laciniata Willd., Artemisia marschalliana*. Экстракцию проводили методом проточной перколяции, растворитель подогревали до температуры 50–60 ºС (за исключением диэтилового эфира). Смену растворителя осуществляли, когда прирост экстрактивных веществ составлял не более 0,1% от веса загруженного сырья. Остатки предыдущего растворителя удаляли из перколятора сжатым воздухом, выгрузки сырья и полного высушивания не проводили. Суммарный выход экстрактивных веществ составил до 30–35% от веса загруженного сырья, при этом на некоторых видах (*Artemisia sublessingiana*) выход петролейно-эфирного (гексанового) экстракта достигал 11%, что облегчало последующее фракционирование и детальное исследование состава экстрактов. Поскольку одним из объектов нашего научно-практического интереса являлись биологически активные полиизопре-

ноиды – полипренолы и долихолы, схема исследования включала следующие этапы.

УФ- и ВЭЖХ-сканирование цельных нефракционированных экстрактов давало возможность оценить содержание в них свободных и ацетилированных полипренолов, хлорофиллов и каротиноидов. Следующий этап включал отделение свободных кислот путем экстракции 2%-ным водным раствором щелочи. После перевода кислот в свободную форму их фракционировали метилированием метанолом в присутствии хлористого ацетила. Известно, что не все кислоты в данных условиях легко этерифицируются. Алифатические кислоты реагируют с образованием метиловых эфиров, которые далее анализируют при помощи хромато-масс-спектрометрии. Жирнокислотный состав установлен сравнением спектров с базой данных. ХМ-спектры записаны на приборе Hewlett Packard G 1800 A, состоящем из газового хроматографа HP 5890 серии II и масс-селективного детектора HP 5971. Колонка 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм с сорбентом HP-5MS (5% — дифенил, 95% — диметилсилоксан). Газ-носитель — гелий (1 мл/мин). Температура колонки: 2 мин при 50 ºС, далее 4°/мин до 300 ºС, 25 мин при 300 ºС. Температура испарителя 280 ºС, источника ионов 170 ºС. Использование вышеуказанных условий записи хроматограммы позволило идентифицировать ранее не описанные для данного вида растительного сырья насыщенные неразветвленные алифатические кислоты с длиной углеродной цепи от 22 до 34 единиц, а также ранее не идентифицированные в этих видах полыни нечетные кислоты с длиной цепи 13–33 единицы. Ди- и тритерпеновые кислоты, а также фенольные соединения в этих условиях не этерифицируются и могут быть отделены экстракцией 2%-ным водным раствором щелочи. Для ХМС-анализа проводят их метилирование с помощью диазометана. При этом метилированию могут подвергаться и гидроксильные группы флавоноидов, но этот процесс протекает гораздо медленнее, чем для карбоновых кислот. Исследование показало, что в гексановый экстракт переходят только наименее полярные полиметоксилированные флавоноиды. Согласно литературным данным, летучесть таких флавоноидов позволяет анализировать их при помощи газожидкостной хроматографии [1]. ХМС-анализ концентрата малополярных полиметоксилированных флавоноидов привел к идентификации 3,5-дигидрокси-3',4’,6,7-тетраметоксифлавона, 5-дигидрокси-3',4’,6,7-тетраметоксифлавона, 5-гидрокси-3,3',4’,6,7-пентаметоксифлавона, 3,3',4’,5,6,7-гексаметоксифлавона, 3',4’,5,6,7-пентаметоксифлавона. Однозначное опреде-

ление положения гидроксильных и метоксильных групп в дигидрокситриметоксифлавоне требует дополнительной спектральной информации. Высокий выход полиметоксилированных флавоноидов в сочетании с доказанной противоопухолевой активностью дает возможность рассматривать полынь в качестве потенциального источника биологически активного препарата.

Нейтральные вещества после отделения свободных кислот для дальнейшего исследования подвергли щелочному гидролизу по традиционной методике. После разделения гидролизата на нейтральные и кислые компоненты последние метилировали диазометаном и анализировали в вышеприведенных условиях при помощи хроматомасс-спектрометрии. В результате, помимо известных компонентов, среди свободных кислот удалось идентифицировать четные 3-гидроксикислоты с длиной цепи от 16 до 26.

Для идентификации алифатических и терпеновых соединений – компонентов нейтральной части – образцы анализировали при помощи хроматомасс-спектрометрии в вышеприведенных условиях. В результате, помимо обнаружения соединений, входящих в состав эфирных масел, существенно уточнен состав алифатических углеводородов и спиртов, идентифицирован ряд компонентов, ранее в полынях не выявленных. Значительно расширен круг видов полыней, в которых определено содержание биологически активных фитостеринов: β-ситостерина, кампестерина, стигмастерина, а также тритерпеновых спиртов α- и β-амиринов, ранее обнаруженных только в составе отдельных видов [2]. Впервые в полынях идентифицированы обтузифолиол и циклоартенол, проявляющих значительную биологическую активность, в том числе противоопухолевую.

Для анализа и идентификации полиизопреноидов использовали специально разработанную авторскую методику ВЭЖХ-анализа. В качестве аналитического прибора применялся хроматограф Милихром (или соответствующий ему по классу) с УФ-детекцией при длине волны 210 нм; колонка 6,3 × 0,2 см, заполненная сорбентом Lichrosorb RP-18 (зерно 5 мкм); элюент – смесь метанола с ацетоном (1 : 3 по объему). В результате идентифицировано 11 соединений, относящихся к полипренолам, и 7 соединений, относящихся к долихолам – полиненасыщенным полиизопреноидным спиртам с высокой физиологической активностью. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии идентифицированы

полипренолы с длиной цепи от 12 до 22 изопреновых единиц и долихолы с длиной цепи от 14 до 20 изопреновых звеньев.

Таким образом, с помощью ХМС-анализа и ВЭЖХ исследован химический состав полыней 12 видов. Это позволило, помимо известных ранее компонентов, идентифицировать 49 биологически активных соединений, не описанных ранее для растений рода *Artemisia*.

Литература

1. Harborn J.B., Marby T.J. The Flavonoids: advances in research. London; New York: 1982. 745 p.
2. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейство Asteraceae (Compositae). СПб., 1993. 352 с.

ПОЛИИЗОПРЕНОИДЫ ПОЛЫНИ

Т.П. Кукина, З.В. Фотина, А.В. Чесных, Л.Г. Овсянникова, А.М. Чибиряев, Е.В. Малыхин, Е.А. Королюк

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: kukina@nioch.nsc.ru

В качестве исходного материала наработки образцов для лабораторных исследований при помощи экстракции использованы следующие виды сырья: *Artemisia sieversiana Willd, Artemisia vulgaris, Artemisia dracunculus L., Artemisia sublessingiana, Artemisia schrenkiana, Artemisia absinthium L., Artemisia obtusiloba, Artemisia santolinifolia, Artemisia abrotanum L., Artemisia glauca Pall., Artemisia laciniata Willd., Artemisia marschalliana*. Ранее полиизопреноидные компоненты этого растительного сырья не изучались [1]. В качестве экстрагентов использовали гексан, диэтиловый эфир, метил-трет-бутиловый эфир, этиловый и изопропиловый спирты, воду. Для оптимизации процесса выделения полипренольной фракции была изучена динамика ступенчатой экстракции двух видов полыни – *Artemisia laciniata Willd.* и *Artemisia marschalliana* растворителями с увеличивающейся полярностью: гек-

сан–диэтиловый эфир–этанол–вода. Отобранные в ходе экстракции пробы анализировались на содержание полиизопреноидов. Прямой анализ экстракта дает возможность анализировать полиизопреноиды, содержащиеся в сырье в свободном виде или в виде ацетатов.

Полипренолы, этерифицированные алифатическими кислотами, требуют для анализа тщательной пробоподготовки, заключающейся в гидролизе сложных эфиров, отделении кислых компонентов и отмывке гидролизующего реагента. Перевод этерифицированных алифатических и полициклических спиртов в свободную форму путем омыления освобождает экстракты от значительного количества кислых компонентов, повышая тем самым концентрацию целевых ингредиентов смеси. На каждом этапе фракционирования может определяться содержание полипренолов, каротиноидов и иных БАВ в полученных фракциях. В качестве аналитического прибора используется хроматограф Милихром (или соответствующий ему по классу) с УФ-детекцией при длине волны 210 нм; колонка 6,3 × 0,2 см, заполненная сорбентом Lichrosorb RP-18 (зерно 5 мкм); элюент – смесь метанола с ацетоном (1 : 3 по объему). Навеску 4–5 мг исследуемого образца в пенициллиновом флаконе, взятую с точностью до 0,0001 г на аналитических весах, растворяют в рабочем элюенте для получения раствора с концентрацией 3–5 мг/мл. Раствор анализируют свежеприготовленным. Раствор внешнего стандарта готовят аналогичным образом из расчета 0,5 мг/мл.

Анализ динамики экстракции сырья полыни *Artemisia laciniata Willd.* и *Artemisia marschalliana* по выходу свободных и нативных ацетилированных полипренолов показал, что полное их извлечение достигается уже на третьей ступени экстракции гексаном, следующая порция как того же, так и более полярного экстрагента не содержит полиизопреноидов. Выход ацетатов полипренолов из первого вида сырья – 0,025% в пересчете на сырье в соотношении по фракциям 40 : 10 : 1. Выход свободных полипренолов – 0,020% в соотношении 16 : 3 : 1. При экстракции второго сырья выход ацетатов полипренолов – 0,017% в соотношении 11 : 10 : 1 по фракциям, свободных полипренолов – 0,014% в соотношении 11 : 10 : 1.

Детальный анализ компонентного состава проведен после дополнительной пробоподготовки с использованием щелочного гидролиза, так как прямой ВЭЖХ-анализ экстрактов не дает возможности исследования полиизопреноидов, этерифицированных жирными кислотами. В результате методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

идентифицированы полипренолы с длиной цепи от 12 до 22 изопреновых единиц и долихолы с длиной цепи от 14 до 20 изопреновых звеньев, а также установлено их компонентное соотношение. В таблицах 1 и 2 сведены данные по содержанию полипренолов и долихолов в полыни различных видов и их составу. (В таблице 2 указаны основные полипренольные компоненты, составляющие не менее 10% и долихолы, вклад которых не менее 5% от общей полиизопреноидной фракции.)

Таблица 1. Содержание полипренолов и долихолов в полыни

Вид	Общее содержание полиизопреноидов в сырье (%)	Содержание долихолов в сумме полиизопреноидов (%)	Содержание долихолов в сырье (%)
A. sieversiana	0,017	22,6	0,004
A. vulgaris	0,027	16,6	0,0045
A. dracunculus	0,033	24,4	0,008
A. sublessingiana	0,064	21,6	0,014
A. schrenkiana	0,063	11,9	0,0075
A. absinthium	0,007	28,3	0,002
A. obtusiloba	0,026	31,9	0,008
A. santolinifolia	сл,	сл,	сл,
A. abrotanum	0,032	22,7	0,007
A. glauca	0,024	25,3	0,006
A. laciniata	0,036	17,7	0,006
A. marschalliana	0,018	23,2	0,004

Таблица 2. Основные компоненты полиизопреноидов полыни

Вид	Основные компоненты полипренолов (длина цепи)	Основные компоненты долихолов (длина цепи)
A. sieversiana	16,17	16,17
A. vulgaris	16,17,18	15,16,17
A. dracunculus	15,16,17	15,16
A. sublessingiana	16,17,18,19	16,17
A. schrenkiana	15,16,17,18	
A. absinthium	16,17,18	17,18,19
A. obtusiloba	16,17,18	16,17,18,19
A. santolinifolia		
A. abrotanum	16,17,18,19	17,18,19
A. glauca	17,18,19	17,18
A. laciniata	14,15,16,17	15,16
A. marschalliana	14,15,16,17	15,16

Из таблиц видно, что низкое содержание суммарной полиизопреноидной фракции компенсируется в большинстве исследованных видов полыни высоким содержанием биологически активных полиизопреноидов долихолов. По содержанию последних такие виды, как *Artemisia dracunculus, Artemisia schrenkiana, Artemisia obtusiloba, Artemisia abrotanum*, превосходят большинство других растительных источников, а *Artemisia sublessingiana* и животные источники. Основными компонентами полипренолов и долихолов являются соединения с 15–17 изопреновыми звеньями. Для идентификации использованы стандартные образцы полипренолов из *Abies sibirica* и долихолов из *Hippophae rhamnoides* с установленным компонентным составом.

Список литература

1. Хидырова Н.К., Шахидоятов Х.М. Полипренолы растений и их биологическая активность // Химия природных соединений. 2002. №2. С. 87–98.
2. Swieżewska E., Sasak W., Mankowski T., Jankowski W., Vogtman T., Krajewska I., Hertel J., Skoczylas E., Chojnacki T. The search for plant polyprenols // Acta Biochim. Polon. 1994. V. 41. P. 221–260.

ПОЛИПРЕНОЛЫ В ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА ПРЕПАРАТА «НОВОСИЛ» И ЭКСТРАКТАХ НА ИХ ОСНОВЕ

Т.П. Кукина, Л.Г. Овсянникова, А.М. Чибиряев, Е.В. Малыхин

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: kukina@nioch.nsc.ru

Повышенный интерес, проявляемый к экстрактивным веществам хвойных растений с начала прошлого века, обусловлен высокой биологической активностью различных классов соединений, присутствующих в экстрактах. Наряду с исследованиями, направленными на разработку препаратов фармакологического, парфюмерно-косметического, технического и репеллентного назначения [1–6], постоянно расширяется и совершенствуется ассортимент препаратов для сельского хозяйства. В их число входят репелленты от грызунов на основе экстрактов сырья *Pinus* [7], репелленты от кровососущих насекомых для крупного

рогатого скота на основе сесквитерпеноидов хвойных, пищевые добавки для сельскохозяйственных животных, включающие полиизопреноидные спирты [8].

Особое место в этом ряду составляют препараты ростостимулирующего и фунгицидного действия на основе липидных концентратов из древесной зелени (ДЗ) пихты *Abies sibirica*. Один из первых препаратов был запатентован в конце прошлого века под названием «СИЛК» [9]. Впоследствии в результате усовершенствования технологии разработан препарат «Новосил», выпускаемый рядом отечественных предприятий. Эти препараты обеспечивают прибавку урожая на таких различных сельскохозяйственных культурах, как рис, масличные растения, картофель и овощи, сахарная свекла, томаты, зерновые. Эффект в основном обусловлен фунгицидным действием тритерпеновых кислот, входящих в состав этих препаратов. Кроме того, для мариесиановых и фирмановых кислот, являющихся составляющими суммы кислых тритерпеноидов ДЗ пихты, выявлена бактерицидная активность по отношению к некоторым грамположительным бактериям и актиномицетам [6]. Помимо препаратов на основе суммы кислот, запатентован препарат «Растстим», включающий нейтральные компоненты ДЗ пихты [10]. По-видимому, круг потенциально пригодных для сельского хозяйства препаратов на основе экстрактов и фракций из ДЗ пихты не исчерпывается липидами кислого и нейтрального характера.

Производство препарата «Новосил» предоставляет в распоряжение специалистов по комплексной переработке растительного сырья два основных вида технологических отходов: шрот размолотой ДЗ пихты после экстракции растворителем фунгицидного ростстимулирующего концентрата и нейтральные компоненты экстракта, полученные в результате извлечения свободных кислот. Оба вида отходов могут представлять интерес в качестве самостоятельного сырья для наработки биологически активных соединений. Сумма нейтральных компонентов может использоваться как в качестве самостоятельного сельскохозяйственного препарата [10], так и для выделения концентратов моно- и сесквитерпеновых соединений с репеллентной, фунгистатической, бактерицидной активностью. В то же время кубовый остаток после отгонки легко летучих веществ обогащается стеринами, полиизопреноидами и нейтральными дитерпеноидами с гепатопротекторными, противоопухолевыми, антивирусными свойствами.

Шрот также представляет значительный интерес в связи с тем, что применяемые при производстве препарата «Новосил» в различных ва-

риациях технологического процесса растворители, обеспечивая оптимальное извлечение тритерпеновых кислот, существенно отличаются по отношению к экстракции малополярных ацетилированных полиизопреноидов или сложных эфиров фитостеринов с алифатическими кислотами. Для оптимизации производства препаратов сельскохозяйственного назначения необходима ресурсоведческая оценка содержания БАВ в технологических отходах.

Поэтому цель нашей работы – количественная оценка содержания полипренолов во всех видах отходов производства препарата «Новосил» по сравнению с нативным сырьем, изучение экстрагирующей способности различных растворителей по отношению к ацетилированным полипренолам пихты, получение концентратов полипренолов. Для этого при помощи специально разработанной методики, включающей ВЭЖХ с внешним стандартом, определено содержание ацетатов полипренолов в экстрактах нативной и отработанной древесной зелени пихты различными экстрагентами. Стандарт может использоваться и в качестве внутреннего, так как его время удерживания не совпадает с определяемыми компонентами.

В качестве исходного сырья для изучения динамики экстракции использовали нативную древесную зелень (ДЗ-0) пихты, высушенную при комнатной температуре на воздухе до остаточной влажности 7–10% и измельченную на шнековой дробилке промышленного образца до размера частиц 0,5–2 мм. Сырье заготовлено в мае 2003 г. в Маслянинском районе Новосибирской области. Второй образец сырья был заготовлен в сентябре 2003 г, и проэкстрагирован водным изопропиловым спиртом в условиях технологического регламента производства аналога препарата «Новосил» (ДЗ-ИПС). Кроме того, в работе использовалось сырье ДЗ-0, проэкстрагированное метил-трет-бутиловым эфиром (ДЗ-МТБЭ), водой (ДЗ-H_2O) и водно-этанольной смесью (ДЗ-EtOH+H_2O). В экспериментах навеска сырья 100 г загружалась в проточный перколятор, заливалась порцией экстрагента, нагретого до 50 ºС, настаивалась, и экстракт сливался через нижний кран. При смене растворителя остаток экстракта удаляли из перколятора продувкой воздуха под избыточным давлением. Порции экстракта выпаривали на роторном испарителе досуха для определения массового выхода экстрактивных веществ. Из каждой фракции брали пробу для определения содержания полиизопреноидов.

Таблица 1. Содержание полипренолов в экстрактах нативного и отработанного сырья ДЗ пихты

№ п/п	Сырье	Экстрагент	Выход, %	Содержание полипренолов в экстракте, %	Суммарный выход полипренолов, %
1.	ДЗ-0	МТБЭ	12,0–12,6	2–4	0,24–0,54
2.	ДЗ-0	Этанол	16,0	0,5–0,7	0,08–0,11
3.	ДЗ-0	Метанол	16,6	0,15–0,2	0,02–0,03
4.	ДЗ-0	ИПС	13,6–15,0	0,5–0,6	0,07–0,09
5.	ДЗ-0	Бутанол	9,7	0,5–0,6	0,05–0,06
6.	ДЗ-0	Вода	15,7–22,8*	0	0
7.	ДЗ-0	Ацетон	15,2–16,0	0,8–1,3	0,12–0,2
8.	ДЗ-0	Этанол : вода (2 : 3)	14,2–15,3	0	0
9.	ДЗ-0	ИПС:ПЭ (1:1)	15,0	2–4	0,3–0,6
10.	ДЗ-МТБЭ	Метанол	16,8–18–2	0,1–0,2	0,02–0,04
11.	ДЗ-МТБЭ	Этанол	18,2–18,6	0,3	0,05–0,06
12.	ДЗ-МТБЭ	ИПС	15,2–15,7	0,6	0,09
13.	ДЗ-МТБЭ	Бутанол	10,3	1,2	0,12
14.	ДЗ-МТБЭ	Вода	16,0–21,2*	0	0
15.	ДЗ-МТБЭ	Ацетон	3,8	0,7	0,03
16.	ДЗ-МТБЭ	Этанол : вода (2 : 3)	19,2	0	0
17.	ДЗ-H_2O	МТБЭ	11,7	8,0–10,0	0,94–1,12
18.	ДЗ-EtOH + H_2O	МТБЭ	10,1	5,3	0,54

Таблица 2. Содержание полипренолов в экстрактах и фракциях, полученных в процессе изучения динамики экстракции нативного и отработанного сырья

Сырье	Экстрагент	Фракция	Выход, г	% ПП во фракции	Выход ПП (мг)
1	2	3	4	5	6
ДЗ-0	ПЭ	ПЭ-0-1	2,0	6,3	126
ДЗ-0	ПЭ	ПЭ-0-2	1,0	3,6	36
ДЗ-0	ПЭ	ПЭ-0-3	0,4	1,8	7
ДЗ-0-ПЭ	МТБЭ	МТБЭ/ПЭ 1	5,9	3,9	230
ДЗ-0-ПЭ	МТБЭ	МТБЭ/ПЭ 2	1,8	1,4	25
ДЗ-0-ПЭ	МТБЭ	МТБЭ/ПЭ 3	0,4	0,3	0,3
ДЗ-0-ПЭ	МТБЭ	МТБЭ/ПЭ 4	1,25	сл,	сл,
ДЗ-0	МТБЭ	МТБЭ-1	3,4	2,1	71
ДЗ-0	МТБЭ	МТБЭ-2	5,0	1,5	75
ДЗ-0	МТБЭ	МТБЭ-3	2,9	4,2	120

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
ДЗ-0	МТБЭ	МТБЭ-4	1,0	2,3	23
ДЗ-ИПС	ПЭ	ПЭ-ИПС-1	0,4	13,4	54
ДЗ-ИПС	ПЭ	ПЭ-ИПС-2	0,2	6,9	14
ДЗ-ИПС	ПЭ	ПЭ-ИПС-3	0,05	0,7	0,35
ДЗ-ИПС-ПЭ	МТБЭ	МТБЭ/ПЭ-ИПС-1	0,5	0,7	3,5
ДЗ-ИПС-ПЭ	МТБЭ	МТБЭ/ПЭ-ИПС-2	0,2	4,6	9
ДЗ-ИПС-ПЭ	МТБЭ	МТБЭ/ПЭ-ИПС-3	0,2	3,5	7
ДЗ-ИПС	МТБЭ	МТБЭ-ИПС-1	0,6	2,5	15
ДЗ-ИПС	МТБЭ	МТБЭ-ИПС-2	0,8	9,8	78
ДЗ-ИПС	МТБЭ	МТБЭ-ИПС-3	0,1	12,8	13

Данные таблиц показывают, что наибольшая степень извлечения полиизопреноидов достигается ступенчатой экстракцией с использованием на начальной стадии полярного растворителя.

Литература

1. Сокирка В.В., Панина В.В., Шемерянкин Б.В. и др. // Химико-фармацевтический журнал. 1989. №2. С. 144.
2. Патент №2053992 РФ / Ралдугин В.А., Кукина Т.П., Циценко Т.А. и др. 1996.
3. А.с. 1650681 СССР / В.И. Рощин, Л.А. Колодынская, И.С. Павлуцкая и др. 1991.
4. Васильев С.Н., Рощин В.И., Выродов В.А. Состав экстрактивных веществ древесной зелени сосны обыкновенной. М., 1991. С. 72.
5. Рощин В.И., Колодынская Л.А., Ралдугин В.А. // Химия природных соединений. 1984. №1. С. 114.
6. Васильев С.Н., Рощин В.И., Ягодин В.И. // Растительные ресурсы. 1993. №1. С. 117.
7. Рощин В.И. Состав, строение и биологическая активность терпеноидов из древесной зелени хвойных растений: Дис. ... доктора хим. наук, СПб., 1995.
8. Кучин А.В., Карманова Л.П., Королева А.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. №1. С. 7–20.
9. Патент №2108803 (Россия) / В.А. Ралдугин, А.Г. Друганов, В.П. Климов и др. Опубл. 20.04.98. // БИ. №11.
10. Патент №2199861 (Россия) / В.М. Чекуров, О.В. Мишукова, А.Г. Друганов и др. // Опубл. 10.03.03. БИ. №7.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КОРНЕЙ КОПЕЕЧНИКА ЧАЙНОГО С ПОМОЩЬЮ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

О.И. Сальникова[1], Л.М. Покровский[1], И.В. Нечепуренко[1], С.Б. Нечепуренко[2], М.П. Половинка[2], Н.Ф. Салахутдинов[1]

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

[2]Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090 (Россия)

В рамках исследования редких и истребляемых растений Западной Сибири нами начато детальное изучение химического состава копеечника чайного (*Hedysarum theinum Krasnob.*). Копеечник чайный (народное название – красный или «белошный», медвежий корень) – редкий высокогорный альпийский вид, имеющий дизъюнктивный центральноазиатский, южносибирский ареал. Наиболее часто он встречается в районах с гумидным климатом нижней части высокогорного пояса: на субальпийских и альпийских лугах, каменистых склонах, лесных полянах в кедрово-лиственном редколесье. В последнее время копеечник чайный активно применяется при изготовлении различных биодобавок, большие объемы заготовки и медленная скорость возобновления ставит этот вид на грань исчезновения.

Подробный химический состав корней копеечника чайного ранее не был изучен. Имеются данные о том, что метанольный экстракт подземной части копеечника чайного при взаимодействии с ванилином и соляной кислотой дает групповую реакцию на олигомерные проантоцианидины. В настоящей работе при установлении химического состава растения использовали хромато-масс-спектрометрический метод анализа, позволяющий идентифицировать компоненты без выделения в индивидуальном виде.

Для изучения была выбрана популяция копеечника чайного, произрастающего в оптимальных эколого-ценотических условиях: субальпийское травяное редколесье, 2000 м над у.м., Коргонский хребет, Республика Алтай, 2003 г. Плотность ценопопуляции составляет 3,2 особи

на 1 квадратный метр. Была собрана подземная часть особей генеративных возрастных состояний g2 и g3. Измельченные воздушно-сухие корни копеечника чайного экстрагировали последовательно гексаном (выход экстракта – 0,24%), диэтиловым эфиром (0,19%), этилацетатом (0,51%) и этиловым спиртом (5,46%).

Для разделения на кислую и нейтральную часть, гексановый экстракт последовательно экстрагировали 2% раствором $NaHCO_3$ (экстракт **Г1**), 2% раствором Na_2CO_3 (**Г2**), 5% раствором NaOH (**Г3**). Определение компонентов смесей проводили с использованием библиотеки масс-спектров природных соединений ЛФМИ НИОХ (1 тыс. соединений) и библиотеки масс-спектров «Wiley/NBS. Registry of Mass Spectral Data» (400 тыс. соединений). После метилирования фракций диазометаном, по данным хромато-масс-спектрометрии, количественный состав экстрактов **Г1, Г2, Г3** оказался близок друг к другу. Основными компонентами являются гексадекановая, олеиновая и линолевая кислоты. В качестве примера приводятся результаты анализа фракции **Г2**, выход которой составил 24% от массы гексанового экстракта (табл. 1). После удаления жирных кислот получена фракция нейтральных соединений **Г4** с выходом 37% от массы гексанового экстракта. В составе фракции **Г4** методом хромато-масс-спектрометрии определено наличие 12 соединений, 8 из которых было идентифицировано по базе данных как тритерпеновые соединения (табл. 2). Основными являются β-ситостерол и стигмаст-4-ен-3-он. Ни в одной из фракций **Г1**–**Г4** не отмечено наличия фенольных соединений.

В составе экстракта диэтиловым эфиром (**СЭ**) при анализе методом хромато-масс-спектрометрии обнаружены как жирные кислоты, так и изофлавоноиды – медикарпин, веститол, формононетин (табл. 3). Проводится выделение изофлавоноидов в индивидуальном виде.

Из этилацетатного экстракта обработкой 5% раствором Na_2CO_3 была выделена кислая часть **Э1**, содержащая гексадекановую, линолевую и олеиновую кислоты, а также формононетин по данным хромато-масс-спектрометрии (табл. 4). Остаток после экстракции **Э2** содержит фенольные соединения ряда бутилфенола, а также изофлавоноиды – медикарпин, веститол, формононетин (табл. 5).

Таблица 1. Состав фракции Г2*

Соединение	Содержание, %
Метил гексадеканоат (С16)	16,5
Метил линолеат (С18:2)	18,5
Метил олеат (С18:1)	16,2
Метил октадеканоат (С18)	3,5
Метил докозаноат (С22)	6,5
Метил тетракозаноат (С24)	7,9
**β-ситостерол	7,6
**Стигмаст-4-ен-3-он	3,0

Таблица 2. Состав фракции Г4*

Соединение	**Содержание, %**
Стигмастерол	7,0
**β-ситостерол	22,5
**3-β-бауеренол	8,6
**Стигмаста-7,22-диен-3-он	2,9
**Лупеол	5,4
**Стигмаст-4-ен-3-он	12,9
**Фриеделин	4,3
Неидент. соед.	5,6
Неидент. соед.	2,3
**5-α-стигмастан-3,6-дион	3,1
Неидент. соед.	8,8
Неидент. соед.	2,2

Таблица 3. Состав фракции СЭ*

Соединение	Содержание, %
Гексадекановая к-та (С16)	4,1
Линолевая к-та (С18:2)	3,0
Неидент. соед.	4,3
**Медикарпин	8,6
**Веститол	8,9
**Сквален	2,2
**Формононетин	10,4
**β-ситостерол	12,4
**Стигмаст-4-ен-3-он	7,5
**Фриеделин	20,5

Таблица 4. Состав фракции Э1*

Соединение	Содержание, %
Неидент. соед.	5,0
Неидент. соед.	4,2
Гексадекановая к-та (С16)	20,4
Линолевая к-та (С18:2)	12,9
Олеиновая к-та (С18:1)	14,0
Октадекановая к-та (С18)	2,3
**Сквален	2,3
**Формононетин	20,1
Неидент. соед.	2,6
Неидент. соед.	3,8

Таблица 5. Состав фракции Э2*

Соединение	Содержание, %
**4-(4-гидроксифенил)-бутан-2-он	6,0
**4-(4-гидроксифенил)-бутан-2-ол	8,5
**Медикарпин	18,8
**Веститол	17,0
**Формононетин	25,9
**β-ситостерол	5,2
Неидент. соед.	4,4

Примечания. * В таблицах 1 – 5 приведены компоненты, содержание которых превышает 2,0%. ** Соединения идентифицированы на основе совпадения масс-спектров со спектрами библиотеки Wiley, без учета времени удерживания.

Литература

1. Агафонова О.В., Володарская С.Б. // Растительные ресурсы. 2000. Т. 36. Вып. 4. С. 47–52.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СТАНДАРТИЗАЦИИ ЛИСТЬЕВ ПОДОРОЖНИКА БОЛЬШОГО

Д.Н. Оленников, Т.М. Михайлова, Л.М. Танхаева

Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ (Россия) E-mail: oldaniil@rambler.ru

Подорожник большой (*Plantago major* L.) – лекарственное растение, широко применяемое в медицинской практике. Химический состав листьев *P. major* разнообразен, хорошо изучен и представлен следующими соединениями: водорастворимые полисахариды (Горин, 1965), полигалактуронан, арабиногалактан (Samuelsen, 1995); оксибензойные и оксикоричные кислоты (Максютина, 1971, Pailer, 1969); липиды (Guil, 1996); флавоноиды (Максютина, 1971; Harborne, 1971; Kawashty, 1994; Nishibe, 1995); иридоиды (Afifi, 1990; Andrzejewska-Golec, 1984; Bianco, 1984; Handjieva, 1991; Murai, 1996); терпены (Samuelsen, 2000; Pailer, 1969); алкалоиды (Schneider, 1990); витамины – β-каротин, аскорбиновая кислота (Zennie, 1977).

P. major входит в список официнальных растений. Препараты из него оказывают положительное влияние при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, кожи, респираторных и репродуктивных органов, обнаружены противоопухолевые и противолихорадочные виды активности (Samuelsen, 2000).

Действующая нормативная документация предлагает проводить стандартизацию сырья по содержанию полисахаридов, определяемых гравиметрическим методом, который не отражает реального содержания полисахаридов в сырье. Исследованиями установлено, что полисахаридный комплекс листьев *P. major* представляет собой трехкомпонентную систему, состоящую из белковой, минеральной и полисахаридной частей, причем на долю последней приходится не более 15–16% от общей массы полисахаридного комплекса. Минеральная компонента, которая на 80% состоит из солей кальция, составляет до 50–60% массы комплекса.

Для определения количественного содержания полисахаридов ряд авторов предлагает использовать метод, основанный на восстановлении редуцирующими сахарами пикриновой кислоты в пикрамовую (Беляков, 2004; Дзюба, 1975). Недостатком предлагаемых методик является

их длительность; ошибка единичного определения достигает величины 4,78%. Пересчет содержания ведется на глюкозу, хотя доминирующим компонентом полисахаридной части является галактуроновая кислота, что однозначно было доказано ранними исследованиями (Горин, 1965; Samuelsen, 1995).

Нами разработана спектрофотометрическая методика, использующая модифицированный антроновый метод. Расчет суммарного содержания полисахаридов в абсолютно-сухом сырье ведется в пересчете на галактуроновую кислоту, так как она является основным продуктом гидролиза полисахаридного комплекса (до 70% от массы полисахаридной части). Ошибка метода не превышает 2%. Содержание полисахаридов в листьях *P. major* в пересчете на галактуроновую кислоту составляет 2–3%.

При исследовании органических кислот листьев *P. major* установлено, что после применения ионного обмена титруемая кислотность увеличивается в 3–4 раза. Кислотный комплекс состоит из 7 компонентов, причем в свободном состоянии находится 5 веществ. После выделения фракции органических кислот и препаративной хроматографии на бумаге выделены 5 веществ, идентифицированных как винная, лимонная, яблочная, малоновая и янтарная кислоты (Оленников, 2004).

После ионного обмена на хроматограммах проявляются три дополнительных вещества. Интересным является то, что на хроматограммах до ионного обмена вместе с кислотами (желтые пятна) проявляются 3 зоны, имеющие синюю окраску (цвет фона – голубой), что соответствует веществам, имеющим основной характер. Известно, что органические кислоты растений могут находиться в форме солей натрия, калия, кальция и других металлов. Органические кислоты относятся к слабым кислотам, поэтому растворы солей щелочных и щелочноземельных металлов дают основную реакцию среды. Для проверки этого факта нами проведено препаративное выделение этих веществ с последующим ионным обменом. Хроматографическая подвижность веществ после ионного обмена совпадала с таковой у дополнительных компонентов, которые проявлялись на хроматограммах после ионного обмена. Эти вещества условно названы нами РМ1, РМ2, РМ3. Значения R_f этих веществ меньше, чем у винной кислоты, что в используемых системах растворителей наблюдается для уроновых кислот. Вещества проявляются оксалатом анилина и дают положительные реакции Эрлиха и Дише. РМ2, РМ3 после гидролиза дают единственное пятно на хрома-

тограмме. Хроматографическая подвижность РМ1 и продуктов гидролиза РМ2, РМ3 и температура плавления совпадают с таковыми галактуроновой кислоты. При окислении азотной кислотой веществ обнаружена слизевая кислота. В ходе дальнейших исследований установлено, что РМ1 – является галактуроновой кислотой, а РМ2, РМ3 – ее олигомерами (ди- и тетрамер). Катионом солей галактуроновых кислот является кальций. Изучение накопления индивидуальных компонентов кислотного комплекса показало, что содержание галактуроновой кислоты и ее олигомеров в 3–5 раз больше, чем ди- и трикарбоновых кислот.

Для определения связанной галактуроновой кислоты и ее олигомеров разработана спектрофотометрическая методика, также использующая модифицированный антроновый метод с дополнительным применением ионного обмена (ошибка единичного определения не превышает 2,5%). Содержание связанной галактуроновой кислоты в листьях *P. major* составляет 8–10%.

На основании результатов, полученных в ходе проведенной работы, разработаны методики количественного определения доминирующих компонентов в листьях *P. major*, отличающиеся простотой и достаточной воспроизводимостью.

ГАЛЕНИЯ РОГАТАЯ – ЛЕКАРСТВЕННОЕ РАСТЕНИЕ ТИБЕТСКОЙ МЕДИЦИНЫ

Т.М. Михайлова, Д.Н. Оленников, Л.М. Танхаева

Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ (Россия) E-mail: mihailova25@rambler.ru

Род Галения (*Halenia* L.) семейство Горечавковые (*Gentianaceae*) включает около 80 видов. В России этот род представлен одним видом *Halenia corniculata (L.)* Cornaz.

Halenia corniculata (L.) Cornaz (галения рогатая) – однолетнее стройное растение с тонким стеблем высотой до 50 см. Ареал вида охватывает в пределах России следующие районы: европейскую часть (Волжско-Камский), Западную Сибирь (Обский, Алтайский), Восточ-

ную Сибирь (Лено-Колымский, Ангаро-Саянский, Даурский), Дальний Восток (Охотский, Камчатский, Амурский, Приморский, Сахалинский, Курильский). За рубежом *H. corniculata* произрастает в Монголии и Маньчжурии.

H. corniculata встречается на лугах, лесных опушках, по берегам рек и ручьев, в ивняках и ерниках, на луговых склонах, в осветленных и разреженных лесах, изредка поднимается в высокогорья, где растет в субальпийских реданах и на щебнистых склонах.

Надземная часть *H. corniculata* применяется в тибетской медицине в качестве сырья «сэр-тиг» для лечения «жара желчи и заразы», а также при неврастении, энтероколитах, желтухе, гастрите, воспалительных заболеваниях кишечника, холецистите, болезнях печени и желчевыводящих путей. В народной медицине настои и настойку этого растения на водке рекомендуют в качестве возбуждающего аппетит и регулирующего пищеварения средства, при гастритах, болях в области кишечника, желудка, заболеваниях печени, колитах и энтероколитах, а также как седативное при неврозах и стенокардии. Полифенольный комплекс из *H. corniculata* обладает антиоксидантным и гепатопротекторным действием. Экспериментально подтверждено, что индивидуальные ксантоны *H. corniculata* оказывают гепатопротекторное действие, обусловленное их мембраностабилизирующим и антиоксидантным действием. Установлено, что отвар *H. corniculata* оказывает тонизирующее действие на центральную нервную систему, а водный экстракт – антипротозойное и протистоцидное.

H. corniculata – лекарственное растение, обладающее желчегонным, седативным, диуретическим, жаропонижающим, возбуждающим аппетит действием.

Химический состав растения *H. corniculata* представлен различными группами биологически активных веществ: ксантонами, флавоноидами, иридоидами, алкалоидами, эфирными маслами, дубильными веществами, сапонинами, аскорбиновой кислотой, каротином.

Наиболее исследованными классами природных соединений для *H. corniculata* являются ксантоны и флавоноиды. Основные работы были проведены российскими, монгольскими и швейцарскими учеными, которые выделили и идентифицировали три десятка γ-пироновых соединений.

В Институте общей и экспериментальной биологии СО РАН проводятся комплексные химические и фармакологические исследования

ксантоновых соединений. В ходе химических исследований разработаны рациональные способы выделения доминирующих соединений – 1-гидрокси-2,3,4,5-тетраметоксиксантона и 1-гидрокси-2,3,5-триметоксиксантона. Установлено, что эти природные соединения обладают выраженной желчегонной, гепатопротекторной и антиоксидантной активностью. В результате химической модификации получено четыре производных 1-гидрокси-2,3,4,5-тетраметоксиксантона (1-ацетокси-2,3,4,5-тетраметоксиксантон, 1-аллилокси-2,3,4,5-тетраметоксиксантон, 1-(2′,3′-эпоксипропокси)-2,3,4,5-тетраметоксиксантон, 1-(3′-бензиламино-2′-гидрокси)пропокси-2,3,4,5-тетраметоксиксантон) и три производных 1-гидрокси-2,3,5-триметоксиксантона (1-ацетокси-2,3,5-триметоксиксантон, 1-аллилокси-2,3,5-триметоксиксантон, 1-(2′,3′-эпоксипропокси)-2,3,5-триметоксиксантон).

С применением методов ВЭЖХ и ГХ/МС определено количественное содержание доминирующих ксантонов и флавоноидов в сырье: 1-гидрокси-2,3,4,5-тетраметоксиксантон (1,64–2,11%), 1-гидрокси-2,3,5-триметоксиксантон (0,87–1,08%), лютеолин (2,41–2,49%), лютеолин-7-гликозид (0,20%), апигенин (0,38%).

В лаборатории химико-фармацевтических исследований разработаны проекты нормативной документации на способы получения стандартных образцов – 1-гидрокси-2,3,4,5-тетраметоксиксантон и 1-гидрокси-2,3,5-триметоксиксантона, а также способ получения средства, обладающего желчегонным и гепатопротекторным действием (Заявл. № 2004120445/15(021847)).

В лаборатории экспериментальной фармакологии проведены доклинические испытания химически модифицированных ксантонов. Установлено, что синтетическая трансформация природных ксантонов позволяет получить соединения с большей фармакологической активностью. Наибольшей желчегонной активностью обладает 1-аллилокси-2,3,4,5-тетраметоксиксантон.

ГИПОТЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА СТРОЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛОКСИКАРБОНОВОГО КОМПЛЕКСА ЧАГИ

М.А. Сысоева, О.Ю. Кузнецова, В.С. Гамаюрова, Ф.Г. Халитов, П.П. Суханов, Г.К. Зиятдинова, Г.К. Будников

Казанский государственный технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан, 420015 (Россия) E-mail: Kuznetsovaolga@mail.ru

Увеличение ассортимента новых лекарственных препаратов и различного рода биологически активных добавок на основе нетрадиционного природного сырья приводит к потребности в более глубоком исследовании фармакологически и терапевтически активных компонентов сырья.

В данной работе в качестве перспективного природного сырья выбран березовый гриб – чага *(Inonotus obliquus)*. Традиционно водные вытяжки из этого гриба применяются в медицине при лечении онкологических и желудочно-кишечных заболеваний, относящихся к свободнорадикальным патологиям. Качество препаратов чаги оценивают по содержанию в них основного действующего вещества – полифенолоксикарбонового комплекса (ПФК), обладающего биологической активностью. В связи с чем его исследование является весьма актуальной задачей.

Надо отметить, что ПФК представляет собой достаточно сложный биологический объект. Поскольку он синтезируется древоразрушающим грибом чагой в процессе его жизнедеятельности при разрушении лигниновых полимеров и клетчатки древесины полифенолоксидазной системой гриба.

Известно также, что ПФК занимает промежуточное положение между полностью метоксилированной молекулой лигнина и почти полностью деметоксилированными гуминовыми кислотами. Отличается от обоих соединений способностью растворяться в воде. Обладает неустойчивой молекулярной структурой, может иметь различную степень полимеризации и под воздействием различных факторов легко уплотняться, окисляться и конденсироваться.

Нами проведен анализ литературных источников и собственных экспериментальных данных, в результате которого предложена гипоте-

тическая модель полифенолоксикарбонового комплекса (рис. 1), с помощью которой можно подробнее охарактеризовать этот объект исследования. Одним из плюсов представленной модели является возможность наглядно показать важнейшие составляющие ПФК.

При экстрагировании чаги образуются коллоидные растворы, частицы которых представлены ПФК, образующим в растворе мицеллы, имеющие вытянутую или близкую к сферической форму. Поэтому модель, представленная в виде схемы, иллюстрирует условное изображение мицеллы ПФК, которое показывает расположение полимеров и функциональных групп в гетерополиконденсате, его окружение в водной вытяжке, что позволяет условно оценить его реакционную способность, объем комплекса и его гидрофильность.

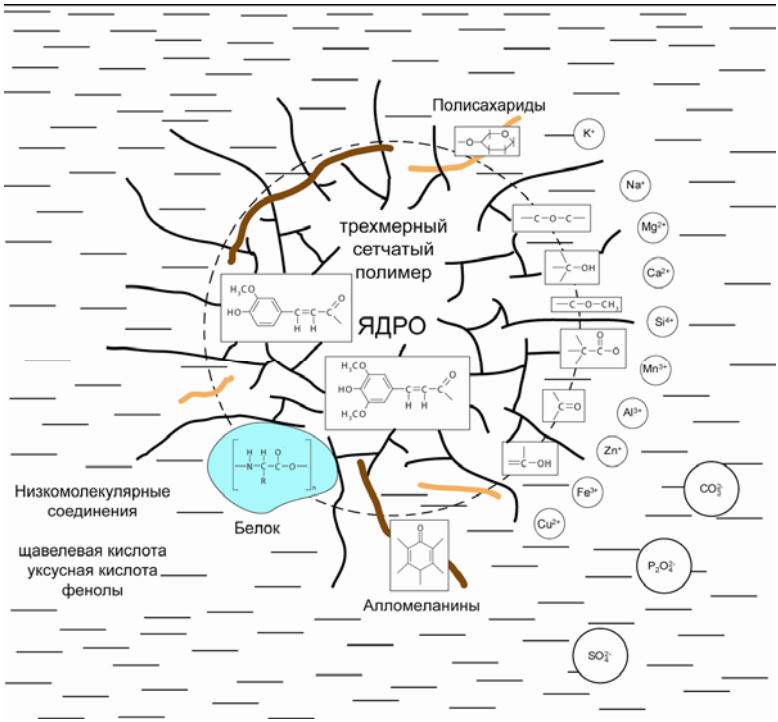


Рис. 1. Гипотетическая модель строения ПФК

Основная полимерная компонента ПФК – это высокомолекулярное соединение – трехмерный сетчатый полимер нерегулярного строения, который на представленной схеме изображен черными прерывистыми линиями. Структурными единицами этого полимера являются сиреневые и гваяциловые ядра, а также другие структурные элементы, такие как ванилин, сиреневый альдегид, сиреневая, ванилиновая, *п*-оксибензойная, галловая и протокатеховая кислоты и их производные. Поскольку ПФК синтезируется грибом чагой на базе лигниновых фрагментов, то в зависимости от того, какие фрагменты лигнина формируют полимер, в какой последовательности они будут соединены в полимерной цепи, будет зависеть и содержание функциональных групп в его составе. В зависимости от структуры этого трехмерного полимера будут зависеть многие его свойства такие, например, как размер, заряд мицеллы и степень ее гидрофильности. От них будет зависеть стабильность коллоидной системы вытяжки, а также способность ассимилировать гетерополиконденсатом в своем составе другие полимерные структуры (углеводы, белки и т.д.) и участие в комплексообразовании с зольными элементами водного извлечения.

На периферии гетерополиконденсата ассимилированы белки и алломеланины. Показано, что полисахариды, входящие в состав гетерополиконденсата, ассоциированы с основной его структурой за счет сильных и слабых взаимодействий, поэтому было высказано предположение о том, что они могут входить в состав как периферической части гетерополиконденсата, так и располагаться в области, близкой к ядру.

За счет комплексообразования и сорбции частица ПФК может содержать минеральные компоненты, в первую очередь ионы поливалентных металлов, таких как железо, марганец, кальций.

Кроме описанных свойств ПФК, особый интерес представляет связь его структурной организации с биологической активностью водного извлечения, либо выделенного ПФК, на основе которого можно создать биологически активные добавки в таблетированном виде.

Надо иметь в виду некоторые специфические особенности исследуемого объекта. Во-первых, место сбора и условия произрастания гриба чаги оказывают влияние на его биосинтез, что приводит к образованию разных по свойствам гетерополиконденсатов ПФК. Во-вторых, вероятно, ПФК, синтезирующийся в плодовом теле гриба, и ПФК, перешедший в процессе экстрагирования чаги в водную вытяжку, по-разному организованы.

В связи с этим проведено комплексное исследование сырья чаги с помощью метода ЯМР-релаксации для определения структурных особенностей и молекулярной подвижности полимерных компонентов, входящих как в состав сырья, так и в состав ПФК. Согласно релаксационным характеристикам, исследованные образцы сырья по молекулярной подвижности имеют двухкомпонентную структуру. В целом состав полимерных компонентов у всех видов сырья в основном одинаков. Качественно аналогичная картина наблюдается и у соответствующих образцов ПФК, однако она отличается от состава полимерных компонент в сырье.

Строение мицеллы ПФК зависит от проведения процесса экстракции. В вытяжке в зависимости от способа экстракции превалируют либо высокомолекулярные соединения (ПФК), либо экстрагируется больше низкомолекулярных веществ, за счет чего формируется различная коллоидная система водного извлечения чаги. Состояние коллоидной системы стабилизируется соотношением входящих в нее мицелл ПФК с низкомолекулярными компонентами и зольными элементами водных вытяжек.

Методом ЯМР-релаксации показано, что применение различных способов экстракции приводит к формированию индивидуальной водополимерной системы, в которой полифенольные комплексы существенно различаются значениями параметров релаксации. Эти экспериментальные данные подтверждены химическим гидролизом полученных ПФК.

Исследовано влияние изменения среды экстракции при введении комплексонов. Подобраны оптимальные условия экстракции чаги с применением комплексонов. Оценка полученных результатов проводилась по содержанию ПФК в водной вытяжке. При взаимодействии комплексонов с сырьем при экстракции и компонентами золя происходит формирование различного состава водной среды и, как следствие, образование различных коллоидных систем водных извлечений чаги, что сказывается как на параметрах релаксации, так и на антиоксидантной активности водных извлечений и ПФК.

Исследуемые образцы полифенолов и водных извлечений из чаги проанализированы на антиоксидантную активность. Отмечена корреляционная зависимость антиоксидантной емкости с данными, полученными с помощью метода ЯМР-релаксации. Увеличение объема комплекса и возрастание содержания в нем аморфной компоненты приводит к повышению его антиоксидантной активности.

Показано, что антиоксидантная активность вытяжек, полученных с применением комплексонов, практически вдвое ниже, чем у водной вытяжки, в то время как антиоксидантная активность ПФК в 1,5±3 раза выше контроля.

Исследование полифенолов чаги во всех описанных случаях по функциональному составу проведено с помощью метода ИК-спектроскопии. На всех полученных ИК-спектрах наибольшие изменения происходят в области колебаний связей карбоксильных групп и карбоксилат-иона 1200–1800 $см^{-1}$.

Представленная модель гетерополиконденсата хорошо согласуется с полученными нами данными о его структуре в составе сырья разных поставщиков и извлечениях на его основе, а также при различных способах получения водных извлечений и применении комплексонов в экстракции чаги.

Предполагаемую модель строения ПФК следует рассматривать только как вероятностную и предположительную, хотя она и объясняет почти все известные и полученные нами экспериментальные данные. Гипотетическая модель строения ПФК представлена впервые.

К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ СОСТАВА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПЛОДАХ НОВОГО СЕЛЕКЦИОННОГО ГИБРИДА – САНБЕРРИ

Л.В. Наймушина, И.В. Кротова

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: oa@mail.kgtei.kts.ru

Мягкость действия большинства растительных препаратов, отсутствие токсических проявлений при их применении (что связано с их естественностью, близостью к организму человека) позволяет предполагать их существенную значимость в профилактике различных заболеваний. Несомненным достоинством некоторых видов лекарственного растительного сырья является также разнообразие биологически актив-

ных веществ, которые способны обеспечить поливалентность (т.е. множественность) фармакологических эффектов.

Одним из перспективных в этом плане растений является санберри. Санберри (в переводе с англ. – *солнечная ягода*) или поздника, или садовый паслен – культура, выведенная известным американским селекционером Л. Бербанком. В настоящее время «солнечная ягода» популярна во многих странах мира: ее диетические качества и целебные свойства оценены по достоинству.

Санберри – однолетнее, сильнорослое (в открытом грунте — до 100 см высотой) растение, имеющее толстый четырехгранный стебель с мощными пасынками – по строению оно близко к помидорам. Плоды – мясистые ягоды, собранные в гроздья по 8–15 штук, сначала зеленой, потом черно-фиолетовой окраски, размером с вишню. Растение отличается неприхотливостью – холодо- и засухоустойчивостью, а также высокой продуктивностью.

Сок и плоды обладают широким спектром целебных свойств. Плоды «солнечной ягоды» благотворно влияют на остроту зрения, обладают антисептическими, слабительными, мочегонными свойствами. Сок санберри используют при неврозах, гастритах, колитах, циститах, гипертонической болезни, невралгии, бронхиальной астме, ангине. Благодаря целебным свойствам, а также приятным вкусовым качествам данное растение может быть использовано в качестве источника диетического и профилактического питания.

Однако, несмотря на популярность и широкий спектр фармакологического действия санберри, в литературе отсутствуют сведения о химическом составе этого растения, прежде всего его биологически активных составляющих.

Цель данной работы – изучение состава биологически активных веществ плодов санберри. В задачи исследования входило: 1) изучение минерального состава плодов; 2) качественный и количественный анализ экстрактивных веществ исследуемой биомассы; 3) определение адсорбционной способности пектиновых веществ плодов паслена садового.

Методическая часть

В качестве исходного сырья использовали плоды санберри урожая 2004 г. Для исследования минерального состава после сушки плодов при температуре 40–50 ºС бралась аналитическая проба в соответствии

с ГОСТ НКВТ 14143-69, ГФ-XI, статья 231 [1]. Определение содержания золы в анализируемом образце проводили в соответствии с ГОСТ 24027.2-80, а качественный и количественный состав макро- и микроэлементов – методом атомно-абсорбционного анализа.

Для выделения различных классов веществ использовали методику фракционированного экстрагирования высушенного препарата органическими растворителями возрастающей полярности (диэтиловый эфир, этилацетат, изопропанол, вода). Содержание экстрактивных веществ определяли по убыли массы образца после исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета в течение 20 и более часов с последующей сушкой образца при 105 ºС [2]. Экстракты препарата слабо- и неполярными растворителями делили на кислотную, нейтральную и фенольную фракции. Наличие различных классов химических соединений определяли по поглощению экстрактами УФ- и видимого излучения [3].

Сорбцию катионов Zn^{2+} и Pb^{2+} на пектинах санберри изучали методом комплексонометрии с последующим фотометрированием. Расчет концентраций катионов металлов осуществляли путем построения градуировочных графиков. Параллельно, с целью подтверждения содержания катионов металлов в растворах, несколько проб анализировали атомно-абсорбционным методом.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования минерального состава показали, что зольность плодов санберри (в пересчете на абсолютно сухую навеску) составляет 6,24$\pm$0,02%. Определено содержание основных макро- и микроэлементов (мг/кг): K – 3200; Na – 2600; Ca – 950; Mg – 370; Fe – 60; Zn – 19,0; Mn – 11,8; Cu – 8,71; Cr – 6,86; Ni – 0,73. Анализ минерального состава показывает, что плоды санберри, помимо достаточно большого содержания натрия, калия, кальция, железа, магния, богаты менее распространенными для лекарственного сырья, но так же необходимыми для жизнедеятельности организма микроэлементами, как марганец, медь, хром и никель. Следует отметить, что в плодах санберри содержание наиболее опасных химических элементов, таких как свинец, кадмий, мышьяк, ртуть, находится в пределах ПДК.

Известно, что большинство экстрактивных веществ относятся к биологически активным соединениям. Содержание химических соединений в экстрактах, рассчитанных в % от абсолютно сухой навески, представлено в таблице.

Содержание биологически активных веществ в экстрактах плодов санберри

Экстрагент	Содержание, %
Диэтиловый эфир	17,99
Этиловый эфир уксусной кислоты	7,44
Изопропанол	2,15
Вода	30,85
Всего	58,15

Методом УФ- и видимой спектроскопии были определены классы органических соединений и индивидуальные вещества, входящие в состав экстрактивных компонентов плодов санберри. В результате спектрофотометрического исследования установлено, что нейтральная фракция эфирного экстракта плодов санберри (рис. 1, кривая 2) практически полностью повторяет профили линий поглощения для неразделенного на фракции эфирного экстракта (рис. 1, кривая 1). Отсюда сделан вывод, что выделенные диэтиловым эфиром биологически активные вещества в основном не являются кислотами. В нейтральной фракции присутствуют следующие классы соединений: хлорофилл и его замещенные (670, 605, 415 нм), антоцианы и лейкоантоцианы (565, 535, 505, 315 нм), ауроны (395 нм), халконы (370 нм), кумарины (225, 315 нм), катехины (280 нм), простые фенолы и изофлавоны (260 нм).

Достаточно небольшая ширина полос поглощения с выраженными максимумами является показателем индивидуальности соединений, входящих в перечисленные классы. Кислая и фенольная фракции экстракта диэтиловым эфиром практически не поглощают УФ- и видимое излучение (рис. 1, кривые 3, 4).

В экстракте плодов санберри этилацетатом отмечается меньшее содержание биологически активных соединений – 7,14%. На это также указывает невысокая интенсивность полос поглощения, как неразделенного экстракта, так и его фракций (рис. 2). В неразделенной фракции (рис. 2, кривая 1) можно выделить лишь относительное небольшое содержание хлорофилла и хлорофиллзамещенных соединений (670, 415 нм), флавонов (315 нм), флаванонов (285 нм) и простых фенолов (265–275 нм). В нейтральной фракции присутствуют в небольших количествах ауроны (405, 430 нм), флавоны (315–320 нм), лейкоантоцианы (280 нм) и простые фенолы (265 нм) (рис. 2, кривая 2). Кислая и фенольная фракции не содержат соединений, поглощающих УФ- и видимое излучение (рис.2, кривые 3, 4).

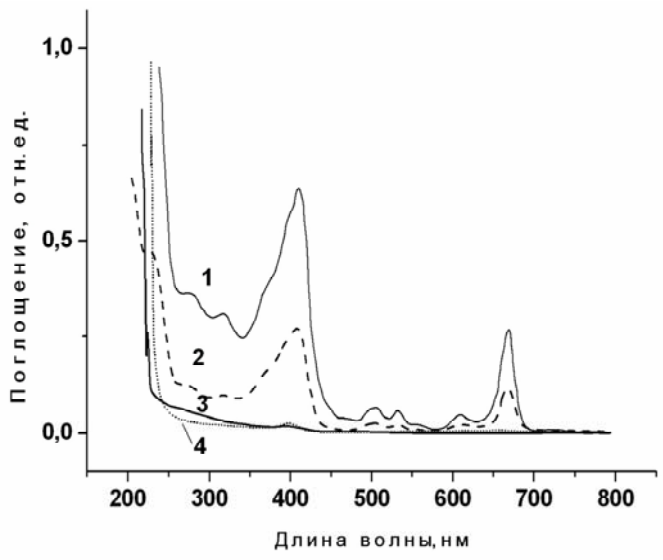


Рис. 1. УФ-спектры экстракта плодов санберри диэтиловым эфиром: 1 – неразделенный экстракт; 2 – нейтральная фракция экстракта; 3 – кислая фракция экстракта; 4 – фенольная фракция экстракта

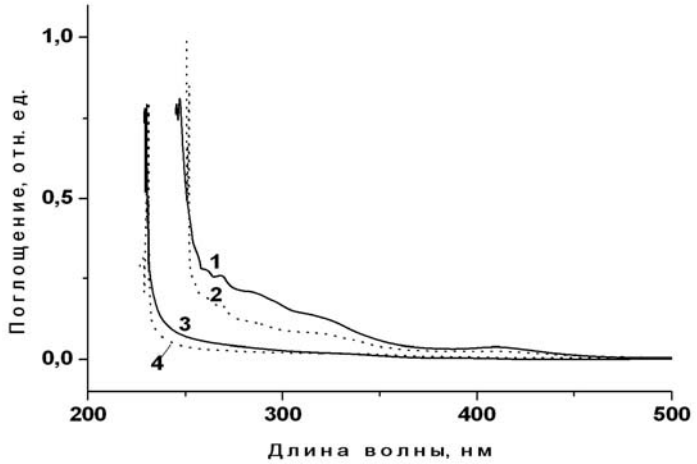


Рис. 2. УФ-спектры экстракта плодов санберри этилацетатом: 1 – неразделенный экстракт; 2 – нейтральная фракция экстракта; 3 – кислая фракция экстракта; 4 – фенольная фракция экстракта

Экстракт плодов санберри изопропанолом имеет явно выраженный максимум поглощения при 275–280 нм достаточно большей интенсивности (рис. 3, кривая 2): вероятнее всего, изопропанолом извлекаются моно- и полигликозидные формы фенольных и полифенольных соединений, имеющие более полярный характер.

УФ-спектр водного экстракта (рис. 3, кривая 1) имеет широкую полосу поглощения 270–370 нм, что свидетельствует о достаточно большом содержании в экстракте углеводных компонентов, дубильных веществ, лейкоантоцианов, катехинов, водорастворимых флавононов, флавонолов, горечей и водорастворимых органических кислот.

На основании проведенных спектрофотометрических исследований можно сделать вывод о присутствии в экстрактах значительного количества биологически активных веществ различных классов, обусловливающих широкий спектр фармакологического действия препаратов на основе плодов санберри.

Известно, что хлорофилл и хлорофиллсодержащие соединения оказывают регенерирующее, антимикробное и ранозаживляющее действие. Биофлавоноиды являются мощными антиоксидантами: связывая свободные радикалы, они предотвращают окислительные процессы в клетках организма, обеспечивая его нормальную жизнедеятельность. Кроме того, отмечены широкие возможности иммуномоделирующего и регулирующего влияния биофлавоноидов на ключевые биохимические системы организма. Наличие дубильных веществ и антоцианов обеспечивает бактерицидные свойства препаратов на основе санберри. Многие полифенолы в составе плодов обладают Р-витаминной активностью и отличаются противогипертоническим и капилляроукрепляющим действием [4].

В углеводном комплексе отмечено существенное содержание пектиновых веществ – биосорбентов тяжелых металлов и токсичных веществ. В связи с достаточно высоким содержанием в плодах санберри пектиновых веществ (15 вес. %) представляло интерес исследовать их сорбционные свойства по отношению к некоторым металлам.

Результаты изучения сорбционных процессов пектинами плодов паслена садового по отношению к катионам цинка и свинца (Zn^{2+}, Pb^{2+}) показали, что адсорбция катионов Pb^{2+} выше в 3,5–4 раза по сравнению с Zn^{2+}. В течение часа максимальное извлечение Zn^{2+} составляет 18%, тогда как Pb^{2+} – 72% от равновесной концентрации, что в пересчете на 1 г сорбента составляет 30 мг цинка и 373 мг – свинца соответственно.

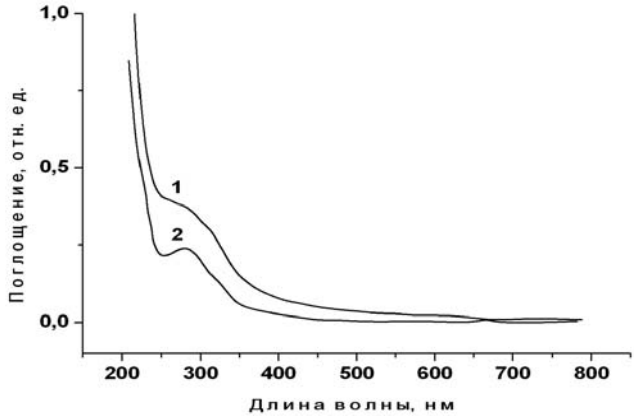


Рис. 3. УФ-спектры водного (1) и изопропанольного (2) экстрактов плодов санберри

Изучение влияния pH среды на сорбционную активность пектинов плодов санберри показало, что сорбция пектинами возрастает с увеличением значения pH среды: в 1,5–2 раза при переходе от слабокислой среды (pH=4,5) к щелочной (pH=10,5). Степень извлечения катионов свинца из раствора пектинами при этом возрастает от 55 до 80% (до 415 мг/г).

Полученные данные позволяют рекомендовать пектины плодов санберри в качестве перспективных энтеросорбентов для выведения тяжелых металлов из организма [5].

Выводы

Изучение минерального состава плодов санберри показало наличие в них необходимого комплекса макро- и микроэлементов.

Спектрофотометрическое исследование показало присутствие в плодах санберри различных классов биологически активных соединений, обеспечивающих широкий спектр фармакологического действия растения: хлорофиллсодержащих соединений, комплекса биофлавоноидов, углеводных компонентов, антоцианов и дубильных веществ.

Определено, что плоды санберри являются богатым пектинсодержащим сырьем: содержание пектиновых веществ в них достигает 15%. Установлен факт высокой степени извлечения свинца пектиновыми веществами плодов санберри. Максимальная степень извлечения катионов свинца при pH=10,5 составляет 80% от исходной концентрации Pb^{2+} (20 мг-экв*мл$^{-1}$) в течение контактного времени 60 мин; сорбционная активность пектинов при этом – 415 мг/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке ректората Красноярского государственного торгово-экономического института (грант КГТЭИ ГВ-0404).

Литература

1. Государственная фармакопея СССР. XI-е изд. М., 1989. Т. 2. 389 с.
2. Шарков В.И. Количественный химический анализ растительного сырья / В.И. Шарков, Н.И. Куйбина, Ю.П. Соловьева, Т.А. Павлова. М., 1976. 72 с.
3. Запрометов М.Н. Основы биохимии соединений. М., 1974. 213 с.
4. Зуева Е.А. Справочник по биодобавкам. Ростов-на-Дону, 2003. 322 с.
5. Решетников В.И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм // Химико-фармацевтический журнал. 2003. Т. 37. №5. С. 28–32.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИГАНДООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОВ, ФЕНОЛОВ И АЛКАЛОИДОВ

Г.Л. Рыжова, С.А. Матасова, К.А. Дычко, Д.А. Маслов, И.А. Филиппова

Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия) E-mail: dk@xf.tsu.ru

Лигандообменная хроматография – это процесс концентрирования и разделения соединений за счет образования комплексов с многовалентными металлами, нанесенными на неподвижную фазу высокомолекулярного ионита. Отличительной особенностью этого метода является его чувствительность к молекулярной структуре лиганда.

Для проведения лигандного обмена можно использовать ион любого металла, с которым разделяемые соединения образуют лабильные координационные комплексы [1]. Если связь металл – лиганд лабильна, т.е. легко образуется и разрушается, то один лиганд может замещаться на другой.

Подвижная фаза должна быть жидкой (вода, водные растворы кислот или оснований, буферные растворы, органические растворители и др.), которая образует более слабый комплекс, чем разделяемые соеди-

нения. Выбранная подвижная фаза зависит от природы определяемого соединения.

Детектором обычно служат фотометрические методы.

Комплексообразователь наносят часто на катиониты, содержащие карбоксильную группу или сульфогруппу [2]. Ряд Ирвинга – Вильямса указывает на изменение стабильности комплексов с резким максимумом для меди [2, 3]. Известно, что [4] среди жестких катионов наиболее широкое применение находит кальций, образующий комплексы с многоатомными спиртами и некоторыми сахарами. На колонках, заполненных заряженным кальцием катионообменником, обычно анализируют смеси сахаров, используя воду в качестве элюента. Хотя комплексы кальция непрочны, константы их образования в ряде случаев измерены, а механизм удерживания в основном обусловлен лигандным обменом [5]. В основе этих эффектов лежит, по-видимому, координационное взаимодействие между ионами металла и гидроксильными группами сахаров и полиолов, причем удерживание коррелирует со стереохимическими свойствами этих соединений. Соединение с аксиально-экваториально-аксиальной последовательностью гидроксильной групп благоприятствует образованию тридентатных комплексов. Такие соединения наиболее прочно удерживаются катионообменником в Ca^{2+}-форме. Колонки обычно работают при t=80–85 ºС, хотя можно использовать и более низкие температуры (55 ºС). При более высоких температурах ускоряется диффузия и получаются более узкие пики, но удерживание уменьшается. Высокие температуры применяются также для ускорения конверсии α- и β-форм, в результате чего сахара дают единый хроматографический пик. С железом (III) фенолы образуют хорошо различимые комплексы темно-красного или пурпурного цвета. Обычно железо (III) применяют для селективного извлечения фенолов из воды и других сред [5, 6].

Алкалоиды могут осаждаться ионами меди, цинка, никеля и др., комплексы с медью более стабильны [5].

Цель нашего исследования – изучение возможности разделения смеси глюкозы и фенола из раствора на КУ-2-8 в Ca^{2+}, Fe^{3+}-заряженных формах и разделение алкалоидов, выделенных УЗ-экстракцией из чистотела на КБ-4-10 в $Си^{2+}$-форме.

Для хроматографирования стандартных растворов углеводов на катионите заряженного ионами Ca^{2+} пропускают через колонку раствор глюкозы заданной концентрации, следя за выходящим объемом рас-

твора, затем элюируют дистиллированной водой со скоростью элюирования v=0,15 мл/мин., при температуре колонки 56–61 ºС. Отбор проб производят по 1 мл, обнаружение веществ фенолсернокислым методом.

Хроматографирование смеси глюкозы (С=0,2 мг/мл) и фенола (С=0,2 мг/мл) на КУ-2-8 в Ca^{2+}-форме. Объем смеси 10 мл пропускают через колонку и дожидаются выхода всей смеси из колонки. Затем проводят элюирование дистиллированной водой при температуре 59 ºС, со скоростью элюирования 0,15 мл/мин, отбирая 30 проб по 1 мл.

Содержание глюкозы в каждой из проб определялось фенолсернокислым методом на ФЭКе при при λ=490 нм (l=1см). На основании полученных данных определен выход глюкозы $C_{опр}$=0,18, что составляет 90% от первоначальной концентрации.

Прошедший через КУ-2-8 в Ca^{2+}-форме раствор смеси пропускают через КУ-2-8 в Fe^{3+}-форме и дожидаются выхода наиболее полного объема смеси. При этом происходит образование комплекса железа с фенолом. Затем проводят элюирование 0,2 н раствором ацетата натрия, скорость элюирования – 0,15 мл/мин, температура – 25 ºС, объем пробы – 1 мл, количество проб – 25.

Контроль за выходом фенола проводят спектрофотометрически с использованием 4-аминоантипирина, λ=510 нм. На основании полученных данных определен выход фенола Сопр = 0,019, что составляет 97% от первоначальной концентрации.

Разделение алкалоидов в виде ацетатов, полученных из ультразвукового сухого водного экстракта чистотела, проведено на катионите КБ- 4-10 в медной форме.

После прохождения через колонку образца ее промывали 25%-ным раствором гидроксида аммония до полного вымывания ионов меди, контроль йодометрически.

Затем через колонку пропускали хлороформ для вымывания алколоидов, пробы отбирали по 1 мл, всего 70 проб.

Содержание алкалоидов в каждой пробе определялось фотометрически при λ=440 нм, l=0,5 см с метиловым оранжевым в ацетатном буфере (pH 4,1) [7].

По результатам фотометрического изучения построена хроматограмма, в которой обнаружено 11 пиков, 9 из них идентифицировано с использованием ТСХ на пластинках «Sorbfil» по стандартным веществам и литературным данным [8–10].

При сравнении площадей пиков алкалоидов со стандартными веществами (медицинский препарат – сангвинарин) определено количественное содержание каждого из алкалоидов чистотела.

Кроме этого, был выделен комплекс сангвинарина с медью и снят его ИК-спектр в таблетках с KBr. При изучении ИК-спектра установлено, что наибольшее изменение полос приходится на область простого эфира (1000–1200 $см^{-1}$) и появилась новая полоса в области 3426 $см^{-1}$, которую можно отнести как полосу комплекса меди по гетероциклическому азоту.

Литература

1. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л., 1969.
2. Салдадзе К.М., Копылова И.Е., Валова И.В. Комплексообразующие иониты. М., 1980.
3. Салдадзе К.М. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. М., 1970.
4. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М., 2000.
5. Даванков В.А., Навратил Дж., Уолтон Х. Лигандообменная хроматография. М., 1998.
6. Хроматография: Практическое приложение метода. М., 1986.
7. Маслова Т.А. Раздельное количественное определение сангвинарина и хелеритрина в препарате «сангвиритрин» // Фармация. 1974. №2. С. 70–71.
8. Абизов Е.А., Толкачев О.Н. Копылова И.Е. Распределение суммы алкалоидов сангвинарина и хелеритрина в наземной части макяеи кьюской // Фармация. 2003. С. 9–10.
9. Копылова И.Е., Маслова Г.А., Перельсон М.Е. Применение хроматоспектрофотометрического метода для количественного определения сангвиритрина в траве маклеи // Журнал физической химии. 1980. №1. С. 58–60.
10. Цыбулько Н.С., Осипова Е.А. Метод определения протоберберинових алколоидов в культуре ткани василистника // Журнал физической химии. 1999. №4. С. 34–35.

СОДЕРЖАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЭКСТРАКТЕ КАЛИНЫ И ИЗМЕНЕНИЕ ИХ КОЛИЧЕСТВА В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ

Н.В. Сизова[1], Л.Н. Зибарева[2]

[1]Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 3, Томск, 634021 (Россия) E-mail:sizovaNV@mail.ru

[2]Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск (Россия)

Интерес к биологически активным веществам растительного происхождения в последнее время особенно возрос в связи с большим распространением БАДов и косметики с натуральными растительными компонентами.

Как правило, переработка сырья и последующее хранение приводят к потере витаминов, поэтому важен количественный анализ биологически активных веществ (БАВ) при выделении, очистке, и сохранении экстрактов. При разработке ТУ производители регламентируют содержание БАВ, поэтому интересен вопрос сохранности витаминов при хранении экстрактов.

Одним из перспективных источников БАВ является такое распространенное и доступное в Сибири сырье, как плоды калины. Как потогонное и противовоспалительное средство плоды калины значатся в Государственной фармакопеи СССР XI издания (ФС 40) [1]. В народной медицине плоды калины применялись в составе витаминных сборов, ими лечили язву желудка, регулировали кровяное давление. Сок плодов калины использовали для удаления угревой сыпи, считалось, что маска из растертых плодов смягчает, тонизирует и отбеливает кожу [2].

По данным авторов работы [3], в зависимости от места произрастания содержание витаминов в свежих плодах сильно колеблется. Содержание витаминов изменяется иногда более чем в десятки раз: витамин С – от 35 до 288 мг%, каротиноиды – от 0,03 до 5,3 мг%, катехины – от 31 до 656 мг%, флавоны – от 21 до 171 мг%.

В настоящей работе определяли содержание витаминов в свежеприготовленном экстракте ягод калины, и экстракте, произведенном 8 месяцев назад. Сырьем для изготовления экстракта служила смесь пло-

дов дикорастущей калины, собранная из разных мест произрастания. Исследованы два экстракта: первый приготовлен из замороженных ягод в марте 2004 г. (№1) , второй – из свежесобранных ягод в ноябре 2004 г. (№2).

После приготовления первого экстракта в марте были сделаны анализы витаминов нестандартным вольтамперометрическим методом, результаты приводятся в таблице 1.

Далее, в ноябре был приготовлен экстракт из свежесобранной ягоды и проанализирован параллельно с экстрактом №1, который к тому времени хранился 8 месяцев. В данном случае измерения проведены в лаборатории фитохимии ТГУ, витамин С и свободные органические кислоты определяли по общепринятым методикам [1], углеводы – по методике Н.П. Дзюба [4]. Результаты приводятся в таблице 2.

Таблица 1. Содержание витаминов в экстракте плодов калины (№1), определенные вольтамперометрическим методом

	Витамин С, мг%	B_1, мг%	B_2, мг%	Кверцетин, мг%
Содержание	225	0,04	0,03	11,5

Таблица 2. Содержание биологически активных веществ в экстрактах плодов калины

Номер экстракта	Витамин С, мг%	Органические кислоты, мг%	Углеводы, мг%	Каратиноиды, мг%
№1 (март 2004)	102.1	20,1	1480	0.25
№2 (ноябрь 2004)	211,2	16,6	2200	0.038

Выводы. Содержание витамина С понизилось в процессе хранения в два раза, что можно объяснить его разрушением. Содержание углеводов и органических кислот зависит от сорта ягод, однако явная убыль углеводов, возможно, связана с процессом связывания их в более сложные комплексы.

Литература

1. Государственная фармакопея СССР. XI изд. М., 1989. Вып. 2. 298 с.
2. Лагерь А.А. Зеленая аптека. Томск, 1991. С. 65–67.
3. Евтухова О.М., Теплюк Н.Ю., Леонтьев В.М., Иванова Т.В. Содержание БАС в плодах калины и жимолости, произрастающих в Красноярском крае // Химия растительного сырья. 2000. №1. С. 77–79.
4. Дзюба Н.П. и др. // Фармацевтический журнал. 1975. №6. С. 54–58.

ВВЕДЕНИЕ В КУЛЬТУРУ КЛЕТОК И ТКАНЕЙ КАРТОФЕЛЯ СОРТА АДРЕТТА И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛАНИНА НА КАЛЛУСОГЕНЕЗ И ОРГАНОГЕНЕЗ *IN VITRO*

М.Э. Ламберова, Ю.О. Симонова, А.А. Ламберова

Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Бийск (Россия) E-mail: chance@bti.secna.ru

Улучшение свойств сортов картофеля, районированных в Алтайском крае, методом культуры клеток и тканей *in vitro* является актуальным. Производство оздоровленного посадочного материала, его круглогодичное размножение имеют практическое значение, так как картофель является одной из основных пищевых, кормовых и технических культур. Для сорта Адретта проблемой является низкая урожайность и большие потери урожая (до 22%) при выращивании и хранении.

Техника работы с культурой клеток и тканей предполагает использование синтетических гормонов (цитокининов, ауксинов) в составе питательных сред, позволяющих получить клеточную массу (каллус), размножать ее круглый год и образовывать из нее растения – регенеранты, освобожденные от вирусов и вироидов. В настоящее время пытаются заменить частично или полностью синтетические гормоны экстрактами из природного растения. Учитывается, что надземная часть вырабатывает ауксины, направляя их в подземную часть растения, а подземная часть – цитокинины, отвечающие за прирост стеблей и листьев.

Цель данной работы – введение картофеля сорта Адретта в культуру клеток и тканей *in vitro* и исследование влияния соланина в водно-спиртовом экстракте из нативного растения на рост каллуса и органогенез. В качестве эксплантов были взяты части проросших семян, почек клубней, листьев, пазушных и апикальных меристем полевого растения. Подобраны оптимальные условия их стерилизации, не препятствующие дальнейшему каллусогенезу и органогенезу на оптимизированных нами модифицированных питательных средах Мурасиге-Скуга (МС) с добавлением в разных разведениях 40%-ного водно-спиртового экстракта, с содержанием соланина $5{,}6 \cdot 10^{-4}$г/л. Этот экстракт получали из высушенных листьев полевого растения картофеля по стандартной методике, так как содержание в них соланина составило $2{,}5 \cdot 10^{-3}$г/г, а в зеленых клубнях – $2{,}0 \cdot 10^{-4}$г/г.

Результаты оценивали по эффективности стерилизации и каллусообразования в зависимости от стерилизующих растворов и длительности их воздействия.

Эффективность стерилизации – это количество стерильных эксплантов в пробирках на среде МС после стерилизации (в % от исходного количества стерилизуемых эксплантов).

Эффективность каллусообразования – это количество стерильных эксплантов, образовавших каллус в пробирках с гормональной питательной средой МС (в % к общему числу вводимых в культуру стерильных эксплантов).

Экспланты из семян стерилизовали 70%-ным этанолом в течение 1 мин, а затем 3%-ным хлорамином при различной длительности обработки. Длительность культивирования эксплантов на среде МС – 30 суток при температуре 27±1 °С в темноте. При увеличении длительности стерилизации 3%-ным хлорамином от 2 до 10 мин эффективность стерилизации семян возрастает от 0 до 100%. Однако эффективность каллусообразования при увеличении длительности стерилизации от 4 до 10 мин падает от 87,5 до 0%. Оптимальной была стерилизация в течение 6 мин 3%-ным хлорамином. При этом эффективность стерилизации составила 80,00%, а эффективность каллусообразования – 81,25%.

Экспланты из почек клубней стерилизовали 70%-ным этанолом в течение 1 мин, а затем 5%-ным хлорамином при различной длительности обработки. При увеличении длительности стерилизации почек клубня 5%-ным хлорамином от 4 до 12 мин эффективность стерилизации возрастает от 0 до 100%. Оптимальной можно считать стерилизацию 70%-ным этанолом и 5%-ным хлорамином в течение 12 мин (100%). Эффективность каллусообразования при таком методе стерилизации тоже оптимальная (80%).

Для эксплантов из листьев при любом режиме стерилизации выбранными растворами дальнейшее образование каллуса не наблюдалось.

Экспланты из апикальных и пазушных меристем полевых растений стерилизовали либо 70%-ным этанолом в течение 1 мин, или 40%-ным этанолом (10 мин), или хлорамином разной концентрации при различной длительности обработки.

Оптимальным для меристем апикальных и пазушных можно считать вариант стерилизации 70%-ным этанолом (1 мин) и 3%-ным хлорамином (8 мин). При этом эффективность стерилизации составила 93,30%, а каллусообразования – 42,80% (рис. 1).

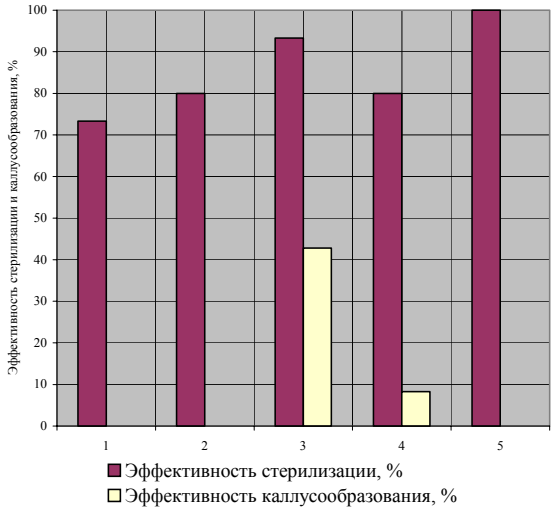


Рис. 1. Влияние метода стерилизации на эффективность стерилизации и каллусообразования для апикальных и пазушных меристем.
Метод стерилизации: 1 – 70%-ный этанол (10 мин); 2 – 70%-ный этанол (1 мин) и 40%-ный этанол (10 мин); 3 – 70%-ный этанол (1 мин) и 3%-ный хлорамин (8 мин); 4 – 70%-ный этанол (1 мин) и 5%-ный хлорамин (10 мин); 5 – 70%-ный этанол (1 мин) и 10%-ный хлорамин (10 мин)

Затем получали органогенный каллус, пассировали его и высаживали для получения придаточных органов регенерантов на среду МС, содержащую различные концентрации кинетина и 40%-ного экстракта с соланином при разной степени его разведения.

Эффективность образования придаточных органов (эффективность органогенеза) – это количество каллуса, из которого образовались придаточные органы (в % от исходного количества органогенного каллуса).

Для оценки каллусогенеза рассчитывали прирост биомассы (в г и %). Кроме того, был рассчитан средний удельный прирост биомассы в течение 30 суток, равный приросту биомассы в сутки, выраженный соответственно в г/сутки и %/сутки.

По результатам была построена сравнительная диаграмма эффективности образования придаточных органов, среднего прироста биомассы картофеля в зависимости от степени разведения 40%-ного экстракта из листьев картофеля (рис. 2). Из рисунка 2 видно, что оптимальной можно считать степень разведения $1 : 10^4$.

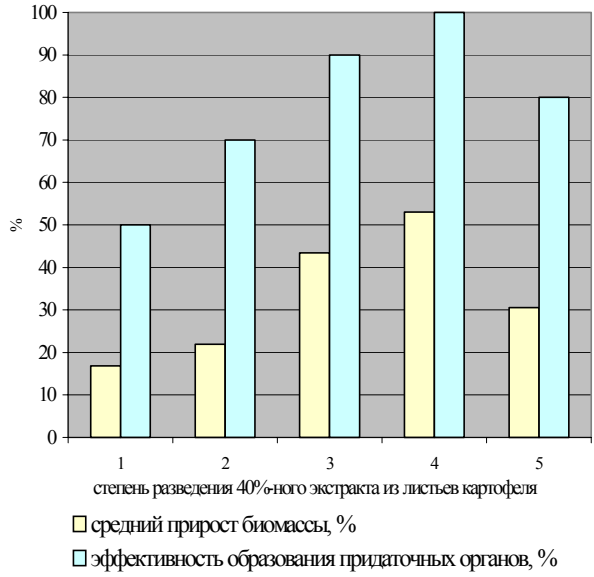


Рис. 2. Сравнительная диаграмма эффективности образования придаточных органов и среднего прироста биомассы картофеля в зависимости от степени разведения 40%-ного экстракта из листьев растения картофеля.
Степень разведения 40%-ного экстракта в среде МС: 1 – без разведения; 2 – 1 : 10^6; 3 – 1 : 10^5; 4 – 1 : 10^4; 5 – 1 : 10^3. Время культивирования – 30 дней. Температура 26±1 °С. Влажность – 80%. Освещенность – 1000Лк. Световой день – 16 ч.

Оптимальной контрольной можно считать среду МС с концентрацией кинетина 0,5 мг/л и α-НУК – 2,0 мг/л. При этом эффективность образования придаточных органов составляет 88%. При исключении из состава среды α-НУК и добавлении 40%-ного экстракта в разной степени разведения уменьшение степени разведения увеличивает эффективность образования придаточных органов от 60 до 100% и достигает максимума при степени разведения до 1 : 10^4. При дальнейшем уменьшении степени разведения этот показатель понижается. Аналогичная зависимость наблюдается для среднего прироста биомассы. Оптимальной можно считать степень разведения 1 : 10^4.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

– отработаны условия ввода в культуру клеток и тканей эксплантов: из почек клубня, семян, апикальных и пазушных меристем, изолированных из полевых растений картофеля сорта Адретта;

– на стадии введения экспланта в культуру клеток подобраны оптимальные условия стерилизации;

– оптимизирована питательная среда для каллусогенеза;

– исследовано влияние концентрации кинетина на образование придаточных органов, оптимальная составила 0,5 мг/л;

– исследовано содержание соланина в зеленой массе картофеля и в клубнях, а также в 40%-ном экстракте из сухих листьев;

– исследовано влияние 40%-ного экстракта картофеля на морфогенез клеток *in vitro*;

– выявлена оптимальная степень разведения 40%-ного экстракта на каллусогенез и органогенез.

Литература

1. Биотехнология растений: культура клеток: Пер. с англ. В.И. Негрука. М., 1989.
2. Полевой В.В. Фитогормоны: Учеб. пособие. Л., 1982.

БАКТЕРИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ

А.Ф. Сульдина, А.А. Ефремов, И.А. Рябков, В.Д. Некрасова

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: chem@kgtei.kts.ru

Наблюдающееся расширение спектра возбудителей внутрибольничных инфекций, изменение их биологических свойств, устойчивость к антибиотикам и высокий уровень заболеваемости населения делают актуальным выявление альтернативных средств, обладающих широким спектром действия на патогенную или условно-патогенную микрофлору. Одним из таких средств являются биологически активные вещества растительного происхождения – растительные ароматические биорегуляторы (РАБ), к которым относятся также эфирные масла [1–4].

На протяжении длительного времени антимикробные свойства эфирных масел интересовали многих исследователей. В результате

многочисленных экспериментов появилось большое количество работ, систематизация и анализ которых вызывают затруднения из-за разнообразия используемых методик и различных условий экспериментов. Кроме того, определенные затруднения в сравнении с бактерицидной активностью одного и того же масла связаны с тем, что на состав эфирных масел влияют не только почвенно-климатические и экологические условия произрастания растения-эфироноса, а также технология получения самого масла и условия его хранения [5–7].

Еще одним важным обстоятельством, с которыми связаны различия в свойствах эфирных масел, является генетическая неоднородность растений в пределах одного вида. Возможный диапозон антимикробного действия эфирных масел хемотипов одного вида растений показан на примере *Origanum vulgare L.* и *Origanum Tytthanthum G.* [8]. Таким образом, встречающиеся расхождения в оценке антимикробного действия могут быть обусловлены их неодинаковым составом.

С другой стороны, попытки связать активность эфирных масел с составом и наличием в них определенных, в том числе преобладающих, компонентов в большинстве случаев не дают положительного результата [9].

Попытки разделения эфирных масел на фракции и отдельные соединения показали, что наблюдаемые при этом изменения антимикробной активности имеют различный характер. При изучении антибактериальной активности некоторых смесей эфирных масел установлено несоответствие между антимикробной активностью индивидуальных терпенов и их смесей (могут наблюдаться как синергические, так и ингибирующие эффекты) [10].

Экспериментально доказано, что антимикробное действие эфирных масел распространяется практически на все группы микроорганизмов. Отмечено, что на кокковидные микроорганизмы эфирные масла влияют активнее, чем на палочковидные бактерии. Наибольшей резистентностью к биологически активным веществам растительного происхождения обладают вульгарный протей, синегнойная палочка, клебсиеллы [11].

В последние годы отчетливо проявляется тенденция к научным разработкам использования эфирных масел для оптимизации среды обитания людей. Эти разработки биологически обоснованы, технически реализуемы и экологически перспективны [12–14].

Для выбора наиболее эффективного препарата для санации помещений необходимы данные по антибактериальной эффективности эфирных масел Сибири. С этой целью в работе исследована бактерицидная активность эфирных масел дикорастущих растений Сибири, полученных методом гидродистилляции, которые были использованы сразу же по мере их получения.

Для скрининга бактерицидной активности эфирных масел были использованы дикорастущие растения, произрастающие на территории Сибирского региона в достаточно большом количестве и содержащие в своем составе более 1% эфирного масла. Это представители семейства Астровых (*Asteracea Dum*.) – полынь горькая, тысячелистник обыкновенный, пижма обыкновенная; семейства Сосновых (*Pinaceae*) – пихта сибирская, сосна обыкновенная, кедр сибирский; семейство Ароннико-вых (*Araceat Nesck.* – аир болотный; семейство Вересковых (*Ericaceat Juss*.) – багульник болотный; семейства Яснотковых (*Lamiaceae Lindl.*) душица обыкновенная и семейства Березовых (*Betulaceae S.F. Grag.*) – береза повислая.

Эфирные масла этих растений получали методом гидродистилляции, хранили в темных флаконах в холодильнике при температуре не более 4–5 ºС.

Определение антибактериальной активности проводили методом серийных разведений в жидкой среде МПБ [15]. В качестве тест-объектов выбраны условно-патогенные микроорганизмы семейства *Enterobacteriacea: Enterobacter cloacea, Proteus vulgaris, Escherichia coli, Citrobacter freundii, Pseudomonas aeroginosa, Klebsiella pneumoniae*. Для посева использовали суспензии суточной агаровой культуры бактерий. Стандартный раствор содержал 2 млрд микробных тел, после дополнительных разведений стандартного раствора микробная нагрузка составляла 250 тыс. микробных тел в 1 мл среды. Посев инкубировали при 37°С, учет растущих культур проводили через 24 ч. За бактериостатический титр принимали предельную концентрацию препарата в среде при отсутствии видимого роста культур, который оценивали в микрограммах на 1 мл питательной среды. Результаты исследований приведены в таблице.

Данные эксперимента свидетельствуют, что изученные эфирные масла обладают различающейся бактерицидной активностью.

Бактерицидная активность эфирных масел

№ п/п	Эфирные масла растений	Тест-культура/ МПК мкг/мл					
		Escherichia coli	*Proteus vulgaris*	*Enterobacter cloacea*	*Citrobacter freundii*	*Pseudomonas aeroginosa*	*Klebsiella pneumoniae*
1	Кедр сибирский (*Pinus sibirica Rupr*)	3,9	3,9	7,8	3,9	3,9	7,8
2	Багульник болотный (*Ledum palustre L.*)	3,9	3,9	7,8	3,9	31,25	7,8
3	Пихта сибирская (*Abies sibirica Ledeb.*)	7,8	15,6	15,6	3,9	7,8	15,6
4	Пижма обыкновенная (*Tanacetum vulgare L.*)	7,8	7,8	7,8	3,9	62,5	15,6
5	Корень аира болотного (*Acorus calamus L.*)	7,8	7,8	1,95	7,8	15,6	15,6
6	Полынь горькая (*Artemisia Absinthum L.*)	15,6	15,6	62,5	62,5	31,25	31,25
7	Сосна обыкновенная (*Pinus silvestris L.*)	15,6	15,6	31,25	31,25	62,5	62,5
8	Душица обыкновенная (*Origanum vulgare L.*)	31,25	31,25	31,25	3,9	62,5	31,25
9	Тысячелистник обыкновенный (*Achinellea millefolium L.*)	31,25	31,25	15,6	31,25	31,25	15,6
10	Почки березы повислой (*Betula pendula Roth.*)	125	125	62,5	62,5	31,25	62,5

По отношению к *Escherichia coli* наиболее активны эфирные масла кедра сибирского и багульника болотного (МПК 3,9 мкг/мл). Эфирные масла корня аира болотного, пихты сибирской и пижмы обыкновенной действуют на данный микроорганизм в концентрации 7,8 мкг/мл. Действующая концентрация 15,6 мкг/мл наблюдалась у эфирных масел полыни горькой и сосны обыкновенной. Менее активны по отношению ко всем тест-культурам эфирные масла душицы обыкновенной, тысячелистника обыкновенного (действующая концентрация 31,25–62,5 мкг/мл) и почек березы повислой (МПК 31,25–125 мкг/мл).

Аналогичное бактерицидное действие эфирные масла проявили по отношению к *Proteus vulgaris*.

В отношении тест-культуры *Enterobacter cloacea* наибольшая активность наблюдалась у эфирного масла корня аира болотного – 1,95 мкг/мл.

Более чувствителен к действию эфирных масел *Citrobacter freundi* (5 образцов эфирных масел проявили активность в концентрации 3,9 мкг/мл), менее чувствительны тест-культуры *Pseudomonas aeroginosa* и *Klebsiella pneumoniae* (например, активность эфирного масла багульника болотного снизилась по отношению к *Pseudomonas aeroginosa* до 31,25 мкг/мл, по отношению к другим культурам это масло было активно в концентрации 3,9–7,8 мкг/мл, т.е. из разряда активных перешло в рязряд малооактивных. Таким образом, по результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод об избирательности эфирных масел по отношению к различным тест-культурам. Наиболее выраженным бактерицидным эффектом обладает эфирное масло кедра сибирского (полное отсутствие роста микроба в концентрации 3,9–7,8 мкг/мл); эфирное масло корня аира болотного (действующая концентрация 1,95–15,6 мкг/мл), причем наиболее чувствителен к данному эфирному маслу *Enterobacter cloacea* (1,95 мкг/мл), багульника болотного (МПК 3,9–7,8 мкг/мл, к *Pseudomonas aeroginosa* в концентрации 31,25 мкг/мл) и масло пихты сибирской (3,9–15,6 мкг/мл). Менее активны эфирные масла сосны обыкновенной, полыни горькой, душицы обыкновенной, тысячелистника обыкновенного и почек березы повислой (отсутствие роста микробов в концентрации 15,6–125 мкг/мл).

Следует отметить, что изученные эфирные масла проявили сопоставимый с действием фурацилина и сангвиритрина (стандартные антибиотики) антибактериальный эффект. Предельная концентрация препарата фурацилина по отношению к *Escherichia coli* 7,8–15,6 мкг/мл, сангвиритрина – 62,5-125 мкг/мл [16].

На примере эфирного масла полыни горькой подтверждается тот факт, что эфирные масла по отношению к грамположительным микроорганизмам проявляют более выраженную антибактериальную активность, чем в отношении к грамотрицательным микроорганизмам. Минимальная подавляющая концентрация эфирного масла полыни горькой в отношении грамположительных микроорганизмов *Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis* 7,8 мкг/мл и 3,9 мкг/мл соответственно [17].

Таким образом, полученные результаты по бактерицидной активности эфирных масел изученных растений позволяют построить ряды активности этих масел по отдельным тест-культурам:

– для *Escherihia coli*:

кедровое масло = масло багульника > масло пижмы = масло аира = пихтовое > сосновое = масло полыни > масло тысячелистника = масло душицы > масло березовых почек.

– для *Proteus vulgaris*:

кедровое масло = масло багульника > масло пижмы = масло аира > пихтовое = сосновое > масло полыни = масло тысячелистника = масло душицы > масло березовых почек.

– для *Enterobacter cloacea*:

масло аира > кедровое масло = масло багульника = масло пижмы > пихтовое = масло тысячелистника > масло душицы = сосновое > масло полыни = масло березовых почек.

– для *Citrobacter freundii*:

кедровое масло=масло багульника=пихтовое масло=масло душицы=масло пижмы>масло аира>сосновое масло=масло тысячелистника>масло полыни=масло березовых почек.

– для *Pseudomonas aeroginosa*:

кедровое масло>пихтовое масло>масло аира> масло багульника=масло полыни=масло тысячелистника=масло березовых почек>масло пижмы=сосновое масло=масло душицы.

– для *Klebsiella pneumoniae*:

кедровое масло=масло багульника>пихтовое масло=масло пижмы=масло аира=масло тысячелистника>масло полыни=масло душицы>сосновое масло=масло березовых почек.

Следовательно, проведенные исследования показали выраженную антибактериальную активность исследованных эфирных масел. Кроме того, определены наиболее эффективные эфирные масла в борьбе с исследованными тест-штаммами: кедровое масло, эфирное масло багульника болотного, эфирное масло пижмы обыкновенной, эфирное масло корня аира болотного. Отметим, что эти эфирные масла могут быть использованы как наиболее эффективные в борьбе с инфекционными заболеваниями или инфекциями закрытых помещений.

Литература

1. Вичканова С.А. Петрспективы поиска антимикробных средств среди природных веществ из высших растений // Состояние и перспективы исследований биологически активных веществ из растений и создание на их основе новых лекарственных препаратов: Тр. ВИЛР. М., 1983. С. 107–118.
2. Урсов И.Г., Краснов В.А. Проблемы эпидемии туберкулеза в Западной Сибири // Проблемы инфекционной патологии в регионах Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера. Новосибирск, 1998. С. 164–165.
3. Черешнев В.А., Морозова А.А. Экологические аспекты возникновения вирусоносительства // Интерн. журнал иммунореабилитации. 1997. №6. С. 157–163.
4. Макарчук Н.М., Лещинская Я.С., Акимов Ю.А. Фитонциды в медицине. Киев, 1990. С. 171–183.
5. Митрофанов Д.П. Химический состав лесных растений Сибири // Новосибирск, 1977. 120 с.
6. Лисовский Г.М., Сидько Ф.Я., Полонский В.И. // Физиология растений. 1987. Т. 34. Вып. 4. С. 636–643.
7. Юсубов М.С., Калинкина Г.И., Дрыгунова Л.А., Покровский Л.М., Королюк Е.А., Ткачев А.В. // Химия растительного сырья. 2000. №3. С. 25–32.
8. Казаринова Н.В., Ткаченко К.Г., Музыченко Л.М. и др. Опыт использования эфирных масел *Origanum vulgare L.* и *Origanum Tytthanthum G.* для борьбы с внутрибольничными инфекциями // Раст. ресурсы. 1999. Т. 36. Вып. 4. С. 51–57.
9. Пейчев П.Н., Апостолов Г.А. Антимикробное действие эфирных масел // IV Междунар. конгресс по эфирным маслам: Тез. докл. М., 1978. Ч. 1. С. 266–270.
10. Николаевский В.В., Еременко А.Е., Иванов И.К. Биологическая активность эфирных масел. М., 1987. С. 3–17.
11. Акимов Ю.А., Остапчук И.Ф. Действие эфирных масел на патогенную микрофлору органов дыхания // 4-й симпозиум по эфиромасличным растениям и маслам: Тез. докл. Симферополь, 1985. Ч. 2. С. 42.
12. Цыбуля Н.В., Якимова Ю.Л., Рычкова Н.А. Медицинский фитодизайн детских учреждений как способ снижения численности микроорганизмов в воздухе // Раст. ресурсы. 2002. Т. 36. Вып. 4. С. 112–117.
13. Шургая А.М., Казаринова Н.В., Музыченко Л.М. Применение эфирных масел для аромосанации лечебных учреждений от возбудителей внутрибольничных инфекций и санация носителей *Staphylococcus aureus* и грибов рода *Candida*: Информационное письмо. Новосибирск, 1997.
14. Ткаченко К.Г., Казаринова Н.В., Музыченко Л.М. Санационные свойства эфирных масел некоторых видов растений // Раст. ресурсы. 1999. Т. 35. Вып. 4. С. 11–23.
15. Макарчук М.Н. Фитонциды в медицине / Макарчук Н.М., Лещинская Я.С., Акимов Ю.А. и др. Киев, 1990. 216 с.
16. Дмитрук С.И. Противовосполительные свойства, антибактериальная и антифунгальная активности экстракта из надземной части *Prunella vulgaris L* // Раст. ресурсы. 2001. Т. 35. Вып. 4. С. 92–97.
17. Пак Р.Н., Бейсенбаева А.А., Сейдахметова Р.Б. и др. Ранозаживляющие свойства эфирного масла *Artemisia glabella Kar. et Kir.* // Раст. ресурсы. 2004. Т. 34. Вып. 2. С. 101–107.

БАКТЕРИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ И СМЕСЕЙ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПО ОТНОШЕНИЮ К ТЕСТ-КУЛЬТУРЕ *ESCHERICHIA COLI*.

А.А. Ефремов, А.Ф. Сульдина, В.Д. Некрасова, И.А. Рябков

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: chem@kgtei.kts.ru

Известно, что бактерицидная активность смеси антибиотиков, так же как и смесь эфирных масел, может существенно отличаться от бактерицидной активности индивидуальных компонентов [1]. Учитывая это, мы исследовали бактерицидную активность различных сочетаний масел с целью выявления возможного синергизма в их действии на микроорганизмы.

Определение антибактериальной активности проводили методом серийных разведений в жидкой среде МПБ [2] по отношению к тест-культуре *Escherichia coli*. Для посева использовали суспензии суточной агаровой культуры бактерий. Стандартный раствор содержал 2 млрд микробных тел, после дополнительных разведений стандартного раствора микробная нагрузка составляла 250 тыс. микробных тел в 1 мл среды. Посев инкубировали при 37 ºС, учет растущих культур проводили через 24 часа. За бактериостатический титр принимали предельную концентрацию препарата в среде при отсутствии видимого роста культур, который оценивали в микрограммах на 1 мл питательной среды. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таким образом, полученные экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что смесь эфирных масел обладает менее выраженной бактерицидной активностью, чем отдельные масла. Так, например, МПК эфирного масла кедра составляет 3,9 мкг/мл. При добавлении к нему эфирного масла березовых почек в соотношении 50 : 50 (по сути дела это есть не что иное, как разбавление в 2 раза), МПК вроде бы должна упасть в 2 раза, однако она упала в 4 раза. Из экспериментов 4, 5, 6 видно, что смесь эфирного масла корня аира болотного и багульника болотного имеет МПК, характерную для менее бактерицидного масла корня аира болотного.

Таблица 1. Бактерицидная активность некоторых эфирных масел и их смесей

№ п/п	Эфирное масло или их смесь	МПК, мкг/мл
1	Эфирное масло кедровой сосны сибирской (кедра)	3,9
2	Эфирное масло березовых почек	125
3	Эфирное масло кедра+эфирное масло березовых почек (50 : 50)	15,6
4	Эфирное масло корня аира болотного	7,8
5	Эфирное мало багульника болотного	3,9
6	Эфирное масло аира+эфирное масло багульника (50 : 50)	7,8
7	Эфирное масло тысячелистника обыкновенного	31,25
8	Эфирное масло сосны обыкновенной	15,6
9	Эфирное масло тысячелистника+эфирное масло сосны (50:50)	62,5
10	Эфирное масло кедра+эфирное масло аира (50:50)	15,6
11	Эфирное масло пихты сибирской	7,8
12	Эфирное масло кедра+эфирное масло пихты+эфирное масло аира (50 : 50)	31,25

По всей видимости, биологически активные компоненты одного эфирного масла способны подавлять биологическую активность отдельных компонентов другого эфирного масла, по крайней мере по отношению к тест-культуре *Escherichia coli.*

Эфирные масла, как известно, представляют собой сложные смеси различных терпеновых углеводородов, количество которых может достигать несколько десятков [3–5]. Естественно предположить, что различные компоненты эфирных масел будут обладать различной бактерицидностью, а их сочетание может также иметь меньшую или большую бактерицидность. В связи с этим определение бактерицидной активности отдельных компонентов различных эфирных масел представляет определенный интерес, так как позволяет моделировать бактерицидную активность вновь создаваемых препаратов.

В данном случае нами выбраны следующие индивидуальные компоненты эфирного масла пихты сибирской, которые можно было бы легко получить из самого эфирного масла с достаточно высокой степенью чистоты: борнилацетат, борнеол и камфора. В качестве тест-культур выбраны *Escherichia coli, Proteus vulgaris, Enterobacter cloacea*. Антимикробную активность компонентов определяли методом серийных разведений. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Как следует из полученных результатов, бактерицидная активность борнеола – сложного эфира борнеола и уксусной кислоты заметно выше бактерицидной активности борнеола и камфоры. Так, по отношению к *Escherichia coli* бактерицидная активность борнилацетата превышает бактерицидную активность камфоры в 4 раза, а бактерицидную активность борнеола – в 8 раз, что подтверждает высказанные ранее соображения о максимальной бактерицидной активности сложных эфиров [6]. Из полученных данных следует также, что бактерицидная активность пихтового масла практически равна бактерицидной активности борнилацетата. Учитывая тот факт, что борнеол и камфора, которые содержатся в эфирном масле пихты сибирской, обладают менее выраженным бактерицидным эффектом, можно предположить, что в пихтовом масле имеются также бактерицидные компоненты, активность которых по отношению к вышеуказанным тест-культурам, выше, чем к борнилацетату.

Таблица 2. Бактерицидная активность некоторых компонентов эфирного масла пихты сибирской

Отдельные компоненты эфирного масла пихты сибирской	Тест-культуры / МПК (мкг/мл)		
	Escherichia coli	*Proteus vulgaris*	*Enterobacter cloacea*
Борнеол	62,5	62,5	125
Борнилацетат	7,8	7,8	7,8
Камфора	31,25	62,5	125
Пихтовое масло	7,8	15,6	15,6

Литература

1. Николаевский В.В., Еременко А.Е., Иванов И.К. Биологическая активность эфирных масел. М., 1987. 203 с.
2. Экспресс-метод определения антибиотиков в пищевых продуктах: Методические указания. М., 1995. 20 с.
3. Рудаков Г.А. Химия и технология камфары. М., 1976. 208 с.
4. Войткевич С.А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматеропии. М., 1999. 284 с.
5. Алякин А.А., Веретнова О.Ю., Ефремов А.А., Качин С.В. Компонентный состав и физико-химические характеристики эфирных масел некоторых дикорастущих растений Красноярского края // Вестник Красноярского гос. ун-та: Естественные науки. 2004. №2. С. 90–95.
6. Макарчук Н.М., Лещинская Я.С., Акимов Ю.А. и др. Фитонциды в медицине. Киев, 1990. 216 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ БИОРЕГУЛЯТОРОВ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРСКОГО РЕГИОНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛЕЧЕБНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

И.А. Рябков, А.А. Ефремов

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: chem@kgtei.kts.ru

В последние годы значительно возрос интерес к препаратам растительного происхождения как в нашей стране, так и за рубежом. На международном фармацевтическом рынке каждый третий препарат, применяемый в медицине, имеет растительное происхождение, а из средств, используемых для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, 80% составляют препараты растительного происхождения.

Сибирь – крупнейший лесосырьевой регион не только Российской Федерации, но и всего мира, так как содержит 19% мировых запасов древесины. Не составляет исключения в этом плане и Красноярский край, его площадь – 2400 тыс. кв. км, лесистость – в пределах 46%.

Кроме собственно таежных лесов, на территории Сибирского региона имеются перелески и луга, богатые многочисленными кустарниковыми растениями и другими видами дикорастущих лекарственных растений, которые находят применение в народной медицине. Из рекомендуемых Министерством медицинской промышленности 150 видов лекарственных растений на территории Сибири и Дальнего Востока возможна заготовка и переработка в промышленном масштабе около 70–80 видов растений.

Практически все лекарственные растения региона относятся к эфирно-масличным растениям, то есть содержат в различных частях определенное количество эфирного масла, содержание которого может составлять от 0,01 до 20%.

Для расширения сырьевой базы перерабатываемых лекарственных растений с получением препаратов, используемых в медицинских целях, и создания препаратов, заменяющих дорогостоящие импортные, необходимы сведения о наличии биологически активных веществ в различных частях растений и об эффективных методах комплексной

переработки каждого вида сырья с максимальным извлечением всего комплекса полезных соединений, в первую очередь об эфирных маслах и их качественном и количественном составе.

Переработка лекарственных растений в настоящее время может включать в себя:

– выработку эфирных масел,

– получение жирных масел,

– получение дубильных веществ,

– получение флавоноидов,

– получение гликозидов, кумаринов, сапонинов,

– получение витаминных концентратов, инулина и других пищевых добавок.

Выработка эфирных масел в промышленном масштабе возможна из растений-эфироносов, содержащих не менее 1% масла. Самым распространенным эфироносом в Сибирском регионе является пихта сибирская, при переработки лапки которой можно получать высококачественное эфирное масло пихты сибирской. Наиболее значительные площади пихты сибирской относятся к низкогорьям и среднегорьям Красноярского края (7 млн га), Иркутской области (1,6 млн га), Кемеровской области (2,2 млн га), Алтайского края (660 тыс. га), Томской области (500 тыс. га), Екатеринбургской области (180 тыс. га), Пермской области (170 тыс. га), Коми АССР (195 тыс. га) и Башкирской АССР (около 100 тыс. га).

Качество эфирного масла пихты сибирской определяется согласно ОСТ 13-221-86 и нормируется по четырем показателям: плотность, показатель преломления, кислотное число и содержание борнилацетата.

К наиболее распространенным дикорастущим эфироносам Сибирского региона следует отнести тысячелистник обыкновенный, душицу, полынь горькую, корень аира болотного, березовые почки, ромашку аптечную и др. Все они содержат в своем составе целый набор терпеновых углеводородов, которые относятся к биологически активным соединениям.

Получаемое эфирное масло пихты сибирской высшего сорта и фармакопейное обладает наиболее выраженным терапевтическим эффектом при лечении ряда кожных заболеваний, заболеваний опорно-двигательного аппарата, бронхолегочной системы и др. Для увеличения эффективности получаемых препаратов, используемых в народной медицине, предложено получать различные экстракты на основе эфирно-

го масла пихты сибирской. Суть такой технологии состоит в том, что с помощью эфирного масла пихты сибирской осуществляется исчерпывающая экстракция биологически активных веществ лекарственных растений Сибири и Дальнего Востока при температуре 20°С, что позволяет сохранять имеющиеся в растениях биологически активные вещества в нативном, неизмененном виде.

Такая технология производства экстрактов серии «пихтовит» разработана на кафедре ЭХЭТ КГТЭИ, а препараты получили довольно высокую оценку у специалистов медицинского профиля для санации помещений, а также при лечении ряда кожных и других заболеваний человека.

Таким образом, сочетание терапевтических свойств высококачественного эфирного масла пихты сибирской и биологически активных веществ дикорастущих лекарственных растений Сибири и Дальнего Востока позволяет получать нетрадиционные лечебно-профилактические препараты с широким спектром действия. Такие препараты содержат только природные компоненты, которые можно применять при лечении ряда кожных заболеваний, в качестве ранозаживляющих средств, отдушек для ванн и саун, в качестве профилактических средств простудных заболеваний.

ЭКСТРАКТИВНЫЕ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА ТРАВЫ БАГУЛЬНИКА БОЛОТНОГО, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

А.А. Алякин[1], О.Ю. Веретнова[2], А.А. Ефремов[2], С.В. Качин[1]

[1]Красноярский государственный университет, Красноярск (Россия)

[2]Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: chem@kgtei.kts.ru

Багульник болотный (*Ledum palustre L.*) – типичный представитель целебной флоры Красноярского края, в этом регионе он наиболее

част в низовьях Енисея и Минусинском районе. Биологическая активность багульника прежде всего зависит от содержания в нем эфирного масла, которое оказывает умеренное местное раздражающее действие на слизистые оболочки, усиливает секрецию бронхиальных желез и спазмолитическое влияние на гладкую мускулатуру бронхов. Суммарный фармакологический эффект проявляется в отхаркивающем, обволакивающем и противокашлевом действии багульника [1]. Содержание эфирного масла в сырье багульника значительно варьирует (от 0,2 до 2%), как и его химический состав. Так, например, в эфирном масле багульника, произрастающего в северных и центральных районах европейской части России, содержится 22–23% ледола, а в эфирном масле багульника Томской области его лишь 4% [2].

В данной работе исследована природа экстрактивных веществ, извлекаемых различными растворителями, динамика выделения, физико-химические характеристики и компонентный состав эфирного масла, а также минеральный состав надземной части багульника болотного, произрастающего на территории Красноярского края.

Методическая часть

Для получения эфирного масла использовали надземную часть растения (траву багульника болотного), собранную в период максимального накопления эфирного масла [3]. Масло из исследуемых образцов выделяли методом гидродистиляции измельченного сырья и хранили в темноте при температуре +2–12 ºС до момента проведения анализа.

Физико-химические характеристики определяли по общепринятым методикам исследования эфирных масел [4, 5].

Химический состав эфирного масла исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе (Hewlett-Packard 5890/11) с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5971) в качестве детектора. Применяли 30 м кварцевую колонку HP-5 (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 эфирного раствора. Температура испарителя – 280 ºС. Температура колонки – 50 ºС (2 мин), 50–200 ºС (4 ºС /мин), 200–280 ºС (20 ºС /мин), 280 ºС (5 мин). Температура интерфейса между газовым хроматографом и масс-селективным детектором – 280 ºС. Температура источника ионов – 173 ºС . Энергия ионизирующих электронов – 70 эв.

Содержание компонентов вычисляли по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ основан на сравнении времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, если они имелись, и с данными библиотеки масс-спектрометрических данных Wiley 275 (275000 масс-спектров), а также по атласам масс-спектров [6, 7].

Нелетучую часть биологически активных веществ выделяли методами последовательной и исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета с использованием растворителей с возрастающей полярностью: диэтиловый эфир, этилацетат, изопропанол, вода. Время экстракции составляло от 12 до 16 ч.

Качественное определение состава полученных экстрактов проводили методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой областях, с использованием спектрофотометра UV-300 «Schimadzu».

Минеральные вещества исследовались методом атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрометре «JBC-932AA». Предварительно образцы сырья были озолены в муфельной печи «ПМ-10М» при температуре 650–700 ºС.

Результаты и обсуждение

Общее содержание экстрактивных веществ, получаемых из багульника болотного различными растворителями, показано в таблице 1. Видно, что наибольшее количество веществ при последовательной экстракции выделяются диэтиловым эфиром и водой.

Для определения основных классов органических соединений, извлекаемых различными экстрагентами, использовали метод спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой областях. На основании полученных данных и атласов электронных спектров [8] были сделаны выводы о содержании определенных классов биологически активных веществ (рис. 1). В электронных спектрах экстракта багульника болотного содержится большое количество полос поглощения, в числе которых полоса 265 нм, соответствующая простым фенолам; полоса при 310 нм, свидетельствующая о наличии кумаринов, оксибензойных кислот и флавонов; две полосы 405 и 403 нм и дополнительный максимум при 450 нм подтверждают присутствие ауронов, наличие в исследуемом образце антоцианов указывает триплет на 502, 532 и 560 нм, а хлорофилл идентифицируется, как известно, полосой 665 нм и плечом при 610 нм.

Таблица 1. Содержание экстрактивных веществ в исследуемом сырье, извлекаемых методами последовательной и исчерпывающей экстракции

Экстрагент	Содержание веществ, % от навески абсолютно сухого сырья
Последовательная экстракция	
Диэтиловый эфир	16,98
Этилацетат	6,07
Изопропанол	0,67
Вода	18,16
Исчерпывающая экстракция	
Диэтиловый эфир	16,97
Этилацетат	13,46
Изопропанол	18,09
Вода	21,49

Спектры экстрактов багульника, полученных экстракцией в этилацетате (рис. 1б), имеют полосы поглощения 267 и 284 нм с дополнительными максимумами 360 и 320 нм соответственно, принадлежащие флавононам и флавонолам. Полосы 405, 430 и 450 нм показывают присутствие ауронов, при последовательной экстракции такой набор полос поглощения отсутствует, это говорит о том, что ауроны были извлечены предшествующим растворителем, т.е. диэтиловым эфиром. Также присутствуют полосы подтверждающие присутствие антоцианов (532 и 505 нм) и хлорофилла (665, 650 и 605 нм).

Следует отметить, что спектры экстрактивных веществ в диэтиловом эфире и этилацетате имеют похожий набор полос поглощения, однако интенсивности полос в спектрах этилацетатного экстракта заметно ниже. Это свидетельствует о том, что данный набор экстрактивных веществ лучше извлекается диэтиловым эфиром, так, например, наглядно видна разница в спектрах по полосе поглощения 665 нм, соответствующая хлорофиллу. Аналогичная тенденция прослеживается в спектрах, полученных для экстрактов в изопропиловом спирте.

На спектре, полученном для изопропанольного экстракта (рис. 1в), видно полосу поглощения при 255 нм с плечом на 360 нм, которая соответствует оксибензойным и оксикоричным кислотам, а также ксантонам. В случае последовательной экстракции интенсивность этой полосы значительно ниже, видимо, это связано с тем, что оксибензойные кислоты были извлечены ранее диэтиловым эфиром. Полоса на 280 нм

указывает на наличие катехинов и лейкоантоцианов, и набор полос соответствует хлорофиллу (665 и 605 нм). В спектре для экстракта, полученного исчерпывающим методом, видны полосы поглощения, свойственные антоцианам (505, 532 и 560 нм) и ауронам (560 нм).

В спектрах водных экстрактов (рис. 1г), полученных обоими методами, видно присутствие только дубильных веществ и простых фенолов, об этом свидетельствует единственная полоса на 270 нм.

Для сертификации любого фармакопейного сырья одной из важнейших характеристик является качественный и количественный микроэлементный состав. В целях получения информации о микроэлементах, входящих в состав травы багульника, был применен метод атомно-абсорбционной спектрометрии с предварительным озолением исследуемого образца.

Общее содержание золы в сырье составило в среднем 8,7%, результаты исследования состава золы представлены в таблице 2.

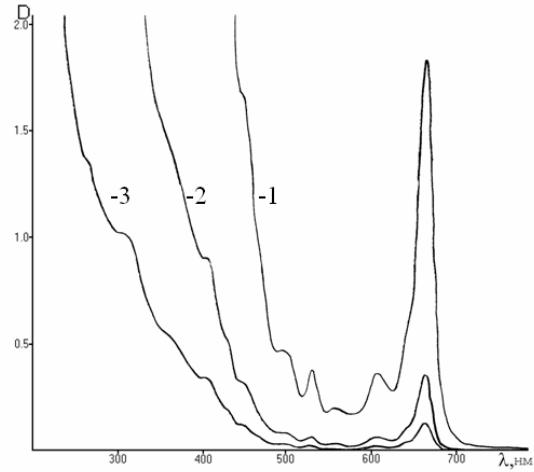
Здесь следует отметить, что содержание тяжелых металлов, к которым прежде всего относятся Pb, As и Hg, незначительно и не превышает своих ПДК для растительного сырья [9]. Примечательно то, что основным компонентом микроэлементного состава является марганец, который ранее в багульниках не обнаруживался [10].

Как показывает анализ литературных источников, величина плотности и показателя преломления эфирного масла багульника, полученного различными авторами, сильно колеблется и составляет пределы n_d^{20} =1,4803–1,5017 и d^{20}=0,8475–0,9988 г/см^3 [11], что свидетельствует о возможных существенных различиях их химических составов. Это может объясняться не только геофизическими условиями произрастания растительного сырья, но и способом выделения эфирного масла. Так, например, низкой плотностью могут обладать масла, полученные экстракционными методами, из которых трудно отогнать остатки летучих растворителей. Высокой же плотностью могут обладать масла, подвергшиеся длительному хранению, результатом увеличения плотности которых могут стать процессы полимеризации или окисления под действием кислорода воздуха на свету.

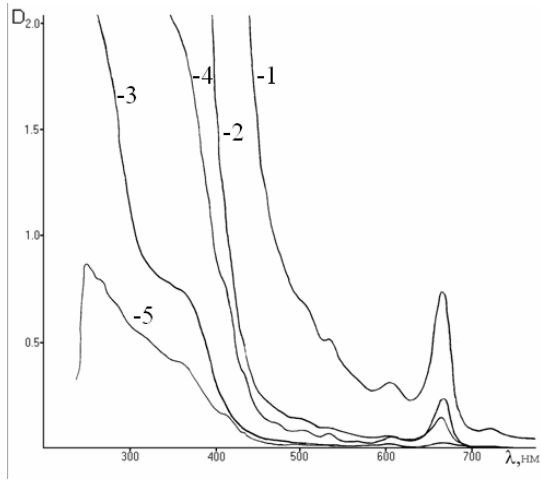
Таблица 2. Основные микроэлементы багульника болотного (по отношению к массе сухого сырья)

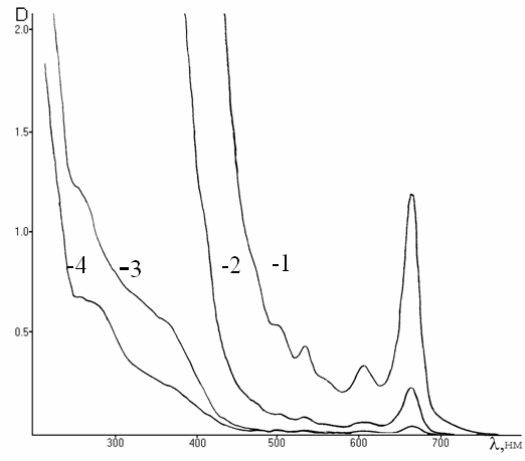
Микроэлементы	Cu	Zn	Pb	Wi	Fe	Cr	Mn	As	Hg
С, мг/г $\times 10^{-3}$	0,13	0,22	0,01	0,01	0,74	0,01	2,83	–	–

а) спектры диэтилэфирного экстракта багульника болотного:
1 – исходный экстракт;
2 – разбавленный экстракт в 5 раз; 3 – разбавленный экстракт в 10 раз

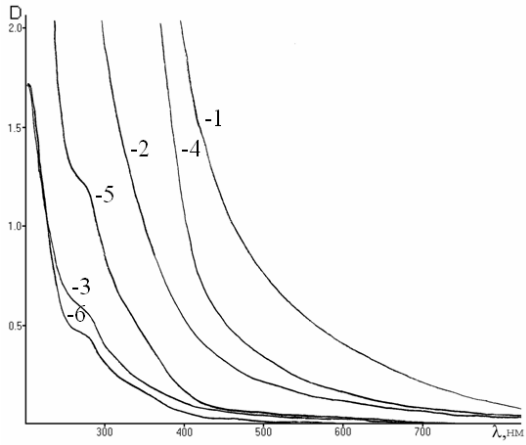


б) спектры этилацетатных экстрактов багульника болотного: 1 – исходный экстракт (исчерп. экстракция); 2 – разбавленный экстракт в 5 раз (исчерп. экстракция);
3 – разбавленный экстракт в 10 раз (исчерп. экстракция);
4 – исходный экстракт (послед. экстракция);
5 – разбавленный экстракт в 10 раз (послед. экстракция)





в) спектры изопропанолных экстрактов багульника болотного:
1 – исходный экстракт (исчерпывающая экстракция);, 2 – исходный экстракт (последовательная экстракция); 3 – разбавленный экстракт в 5 раз (последовательная экстракция); 4 – разбавленный экстракт в 10 раз (исчерпывающая экстракция)



г) спектры водных экстрактов багульника болотного; 1 – исходный экстракт (послед. экстракция); 2 – разбавленный экстракт в 5 раз (послед. экстракция); 3 – разбавленный экстракт в 10 раз (послед. экстракция); 4 – исходный экстракт (исчерп. экстракция); 5 – разбавленный экстракт в 5 раз (исчерп. экстракция); 6 – разбавленный экстракт в 10 раз (исчерп. экстракция)

Рис. 1. Электронные спектры экстрактов багульника болотного

В то же время очевидно, что не будут содержать никаких посторонних примесей эфирные масла, выделенные методом гидродистилляции и не подвергавшиеся длительному хранению и процессам окисления. Физико-химические характеристики таких масел будут наиболее объективно отражать качественный и количественный состав имеющихся в растительном сырье компонентов масла.

В связи с вышесказанным для получения эфирного масла багульника болотного, произрастающего на территории Красноярского края, использовался метод гидродистилляции. Выход масла составил 1,64% в пересчете на воздушно-сухое сырье. Следует также отметить, что исследуемое сырье прошло тщательную подготовку, согласно установленным правилам и нормам [12], а полученное эфирное масло не подвергалось длительному хранению и сразу было отправлено на аналитические исследования.

В первую очередь были определены основные физико-химические характеристики, которые указаны в таблице 3.

Следует отметить, что процесс выделения эфирного масла из растительного сырья растянут во времени. В связи с этим можно предположить, что в процессе отгонки будут выделяться различные компоненты, а интегральные характеристики выделяемых масел могут также изменяться. В этой связи представляло интерес исследовать динамику выделения эфирного масла багульника болотного и определить значения каких-либо физико-химических величин для порций масла, выделенных в различные промежутки времени.

Для изучения динамики выделения масла в работе использовалась экспериментальная установка, позволяющая, не останавливая процесс, определять количество выделившегося масла. На основании этих данных была построена динамика процесса выделения эфирного масла багульника (рис. 2).

Как видно из рисунка 2, процесс полного выделения эфирного масла длился достаточно большое количество времени – 240 мин.

Также в ходе процесса были отобраны образцы выделившегося масла через каждые 30 мин. Следует отметить, что цвет отобранных проб разложился в спектре желтого цвета, от бледновато желтого до яркого насыщенного. Для получения более подробной информации о различиях отобранных проб образцов были определены коэффициенты преломления для каждой из взятых проб. В таблице 4 показано изменение показателя преломления в динамике выделения эфирного масла багульника болотного.

Таблица 3. Физико-химические характеристики эфирного масла багульника болотного

d, г/см^3	n_d^{20}	$T_{н.к.}$, ºС	Кислотное число	Эфирное число
0,9325	1,4813	174,0	2,23	110,20

Как видно из таблицы, величины физико-химических характеристик, в частности показатель преломления, зависят от полноты выделения масла из сырья, поскольку эфирные масла сложные многокомпонентные системы, и содержат в себе до 100 различных компонентов [13].

Основные компоненты исследуемого эфирного масла, концентрации которых указаны в % относительно цельного эфирного масла и значения которых выше 0,1%, даны в таблице 5.

В таблице 5 показано, что эфирное масло багульника болотного содержит 34 идентифицированных компонента, общее же число составляющих веществ 39. Основным компонентом масла является терпенилацетат (41,05%), также достаточно высоко содержание р-цимола (17,11%), ледола (7,40%), α-терпинена (9,77%) и гермакрена (2,11%).

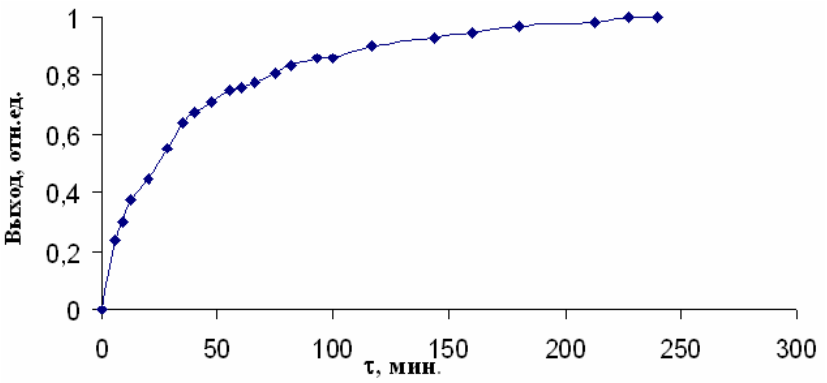


Рис. 2. Динамика выделения эфирного масла багульника болотного

Таблица 4. Изменение коэффициента рефракции в динамике выделения эфирного масла багульника болотного

Время выделения, мин.	Объем выделившегося масла, мл.	n^{20}_{d}
30	1,2	1,4762
60	0,7	1,4788
90	0,3	1,4858
120	0,2	1,4923
150	0,1	1,4952
>180	0,1	1,4981

Показатель преломления цельного эфирного масла багульника болотного равен 1,4813.

Таблица 5. Основные компоненты эфирного масла багульника болотного

Компонент	Время удерживания, мин	Концентрация, %
3-туйен	6,88	0,18
α-пинен	7,08	0,87
Камфен	7,53	0,18
Сабинен	8,35	0,79
β-пинен	8,42	0,91
β-мирцен	8,93	0,27
α-терпинен	9,78	9,77
Р-цимол	10,06	17,11
Лимонен	10,19	0,46
β-филандрен	10,20	0,46
Транс-β-оцимен	10,90	0,26
γ-терпинен	11,24	1,86
терпинолин	12,30	0,95
Линалоол	12,71	0,27
Транс-пинокарвиол	14,03	0,65
Борнеол	14,99	1,03
Терпинеол-4	15,42	1,90
Цимен-8-ол	15,71	1,46
α-терпинеол	15,89	0,26
Миртинол	16,08	0,61
Цитронеллол	17,28	0,65
Терпенилацетат	17,65	41,05
Гераниол	18,12	1,67
Карвенон-оксид	18,21	0,88
Борнилацетат	19,19	1,17
Терпинен-4-ол ацетат	19,67	0,32
Карвакрол	19,73	0,29
Ледол	19,86	7,40
Геранилацетат	22,42	0,33
Аромадендрин	24,82	0,49
Δ-кадинен	26,73	0,43
Гермакрин-В	27,71	0,49
β-опплопенон	29,23	0,41
Гермакрен	31,64	2,11

Таким образом, изучение экстрактивных веществ багульника болотного показало, что в нем содержится целый комплекс БАВ, содержится около 1,6 % эфирного масла определенного состава, которое количественно отгоняется в течение 240 минут.

Работа выполнена при поддержке проекта ГВ 04-04 Красноярского государственного торгово-экономического института.

Литература

1. Киселева А.В., Волхонская Т.А., Киселев В.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений Южной Сибири. Новосибирск, 1991.
2. Лекарственные средства, применяемые в медицинской практике в СССР: Справочник / М.А. Клюев и др. М., 1989. 512 с.
3. Гамерман А.Ф. Справочник по сбору лекарственных растений. М., 1959. 287 с.
4. Горяев М.И., Плива И. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата, 1961. 195 с.
5. Государственная формакопия. XI изд. / Ред. Э.А. Бабаян, М.Д. Машковский, А.Н. Обоймакова и др. М., 1987. 335 с.
6. McLafferty F.W.; Stauffer D.B. The Wiley / NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley-Interscience, 1989. 563 p.
7. McLafferty F.W.; Stauffer D.B. Eight Peak Index of Mass Spectra; Royal Society of Chemistry: University of Notinham, Third Edition, 1983. 256 p.
8. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М., 1974. 213 с.
9. Гигиенические требования к качесву и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов // СанПиН 2.3.2.560-96. – М., 1997. 269 с.
10. Белоусов М.В., Цыбукова Т.Н. и др. Элементный состав багульника болотного // Химия растительного сырья. 2002. №4. С. 35–38.
11. Белоусова Н.И., Хан В.А., Ткачев А.В. Химический состав эфирного масла багульников // Химия растительного сырья. 1999. №3. С. 5–39.
12. Химический анализ лекарственных растений / Ладыгина Е.Я., Отряшенкова В.Э. и др. М., 1983. 176 с.
13. Танасиенко Ф.С. Эфирные масла. Содержание и состав в растениях. Киев, 1985. 286 с.

ДИНАМИКА ВЫДЕЛЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭФИРНОГО МАСЛА КОРНЯ АИРА БОЛОТНОГО

Я.А.Чупрова[1], А.А. Алякин[2], С.В. Качин[2], А.А. Ефремов[1]

[1]Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: chem@kgtei.kts.ru

[2]Красноярский государственный университет, Красноярск (Россия)

В последние годы значительно возрос интерес к препаратам растительного происхождения как в нашей стране, так и за рубежом. На международном фармацевтическом рынке каждый третий препарат, применяемый в медицине, имеет растительное происхождение, а из средств, используемых для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, 80% составляют препараты растительного происхождения [1–2].

В данной работе изучены процесс выделения эфирного масла из корня аира болотного, произрастающего на территории Красноярского края, основные физико-химические характеристики получаемого масла, исследован его компонентный состав.

Экспериментальная часть

Исходное сырье собирали в южных частях Красноярского края, вдали от населенных пунктов в период наибольшего содержания в корне эфирного масла – осенью в сентябре [3].

Собранное сырье сушили при комнатной температуре в затененном помещении, измельчали на мельнице до размеров 2–5 мм. Эфирное масло получали методом гидродистилляции с насыщенным водяным паром с использованием двухлитровой стеклянной колбы и стеклянной насадки Клевенджера.

Основные физико-химические характеристики полученных образцов эфирных масел определяли методами, приведенными в ГФ 11 [4], спектрофотометрические исследования – с использованием спектрофотометра UV-1700 «Schimadzu», применяя кварцевые кюветы 0,2 см толщиной и растворы масел в гексане.

Хромато-масс-спектрометрию осуществляли на хроматографе Hewlett-Packard 5890/11 с квадрупольным масс-спектрометром HP

MSD 5971 в качестве детектора. Колонка – кварцевая HP-5 сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан с внутренним диаметром 0,25 мм. Температура испарителя 280 ºС, температура источника ионов –173 ºС, газ-носитель – гелий – 1 мл/мин. Температура колонки: 50 ºС (2 минуты), 50–200 ºС (со скоростью 4 ºС в мин), 200–280 ºС (20 ºС в мин), 280 ºС (5 мин).

Содержание компонентов вычисляли по площадям пиков, идентификация отдельных компонентов на основе сравнения времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, а также с использованием библиотеки масс-спектров Wiley 275 (275 тысяч масс-спектров) [5, 6].

Результаты и обсуждение

Хорошо известно, что основными физико-химическими характеристиками эфирных масел, позволяющими отличать их друг от друга и от другого типа смесей, являются плотность и показатель преломления [4, 7–8]. В то же время для более детальной характеристики эфирных масел применяются также такие величины, как температура начала кипения, кислотное число, эфирное число и другие [9–10]. В силу этого эти характеристики являются определяющими для их идентификации.

Физико-химические показатели эфирного масла корня аира болотного, полученного перегонкой в течение 10 ч, представлены ниже:

– плотность – 0,9536 г/см^3;

– показатель преломления – 1,5003;

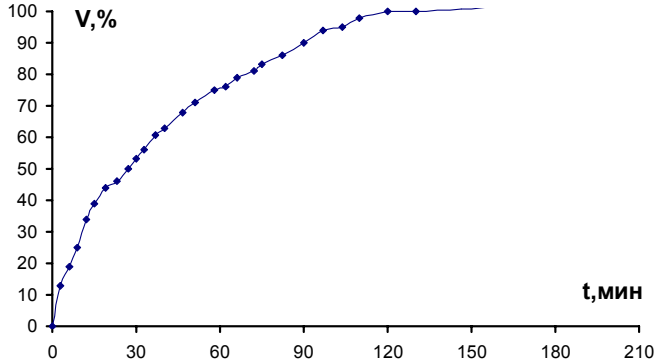
– температура начала кипения – более 260 ºС;

– кислотное число – 3,3;

– эфирное число – 144.

Процесс выделения эфирного масла растянут во времени и протекает с изменяющейся скоростью. Изучение динамики выделения эфирного масла показало, что процесс выделения заканчивается за 130–180 мин (рис.).

Методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что эфирное масло корня аира болотного содержит 100 индивидуальных компонентов, 25 из которых имеют содержание более 1% от исходного масла. Основными идентифицированными компонентами являются вещества, указанные в таблице 1.



Динамика выделения эфирного масла корня аира болотного методом гидродистилляции

Таблица 1. Основные идентифицированные компоненты эфирного масла корня аира болотного

Компонент	Содержание, % масс. от исходного масла
Камфен	1,0
L-линалоол	0,7
Камфора	0,9
Гераниол	1,1
α-, β-цедрен	0,9
Бергамотен	0,4
Гумулен	0,4
Метилизоэвгенол	0,8
α-циркумен	0,5
Аромодендрен	0,8
α-селинен	2,4
α-калакорен	1,4
Спатуленол	1,1
Цис-азарон	4,0
1,4-1,7-*цис*-акоренон	11,1
Изокаламендиол	2,9

Учитывая сложный состав образующегося эфирного масла, можно было предположить, что состав его может изменяться по мере его выделения. Изменение состава, очевидно, будет приводить и к изменению некоторых физико-химических показателей, таких как плотность, показатель преломления и др. Измерение показателя преломления отдельных фракций масла, полученных в ходе процесса его выделения, показало, что эта величина изменяется со временем (см. табл. 2).

Таблица 2. Изменение показателя преломления эфирного масла корня аира болотного в ходе его выделения

Время выделения, мин	Объем выделенного масла, в % от суммарного содержания	n_d^{20}
6	15	1,4888
26	26	1,4910
40	10	1,4936
75	24	1,4978
95	15	1,5071
120	5	1,5074
160	3	1,5108
160–240	2	1,5111

Таким образом, интегральные физико-химические показатели эфирного масла корня аира болотного могут изменяться в ходе его выделения, а наиболее объективные показатели будут при его полном извлечении из исходного сырья.

Работа выполнена при поддержке проекта ГВ 04-04 Красноярского государственного торгово-экономического института.

Литература

1. Суходолов А.П. Лесные ресурсы Сибирского Федерального округа: эффективность использования // Ресурсы регионов России. №5. 2001. С. 30–37.
2. Лекарственные средства, применяемые в медицинской практике в СССР: Справочник. М.А. Клюев и др. М., 1989. 512 с.
3. Лекарственное растительное сырье / Под ред. Е. И. Василенко. М., 1994. 160 с.
4. Государственная формакопия. XI изд. / Под ред. Э.А. Бабаян, М.Д. Машковский, А.Н. Обоймакова и др. М., 1987. 335 с.
5. McLafferty F.W., Stauffer D.B. The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley-Interscience, 1989. P. 563.
6. McLafferty F.W., Stauffer D.B. Eight Peak Index of Mass Spectra; Royal Society of Chemistry: University of Notinham, Third Edition, 1983. 256 p.
7. Горяев М.И., Плива И. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата, 1961. 195 с.
8. Эфирные масла / Под ред. Г.В. Пигулевского. М., 1938. 468 с.
9. Химический анализ лекарственных растений / Под ред. Н.И. Гринкевич, Л.Н. Сафронич. М., 1983. 175 с.
10. Химический анализ лекарственных растений / Под ред.Ладыгина Е.Я., Отряшенкова В.Э. и др. М., 1983. 176 с.

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ДИКОРАСТУЩЕГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

О.В. Гоголева[1], Г.Г. Первышина[1], Е.К. Первышина[2], А.А. Ефремов[1]

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: pervysh@ktk.ru

Гимназия №10, пер. Автобусный, 2, Красноярск, 6600122 (Россия)

Проблема рационального использования сырьевых ресурсов, повышения биологической и пищевой ценности продуктов питания, создания новых видов продукции с широким спектром физиологического действия в настоящее время приобретает первостепенное значение. Использование нетрадиционных видов растительного сырья для производства сиропов имеет большую народохозяйственную значимость и обеспечивает возможность получения дополнительной продукции, обладающей повышенной физиологической активностью. Кроме того, растительное лекарственное сырье имеет ряд преимуществ перед другими вкусовыми добавками: широкий видовой состав; большой спектр веществ, входящих в их состав; наличие значительных отечественных ресурсов растительного сырья; разнообразность и интенсивность их использования населением (что обусловлено национальными традициями) исключительно высокие вкусовые свойства [1–3].

Красноярский край с его уникальными природно-климатическими условиями, разнообразной флорой является одним из наиболее перспективных регионов для заготовки дикорастущего растительного сырья. Кроме того, в регионе имеются все предпосылки и условия для организации малотоннажного производства по комплексной переработке растительного сырья:

– безусловная потребность населения региона в продуктах, содержащих биологически активные вещества, особенно в условиях ухудшающейся экологической обстановки;

– имеется большая сырьевая база, а также опыт заготовки растительного сырья в достаточно крупных масштабах;

– здесь функционируют предприятия, способные переработать исходное сырье в готовые формы.

С учетом вышеизложенного нами в настоящей работе было обращено пристальное внимание на разработку рецептур сиропов с добавлением экстрактов растительного сырья, а также характеристику их химического состава.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья были использованы:

– трава душицы обыкновенной (20 см от верхушки наземной части), собранная во время цветения в августе 2001 г. в Балахтинском районе Красноярского края. Исходное сырье представляло собой кусочки листьев, стеблей, соцветий, а также отдельные цветки, проходящие сквозь сито с отверстиями 7 мм. Цвет – серовато-зеленый. Запах ароматный. Вкус горьковато-пряный, слегка вяжущий.

– корень аира болотного, заготовленный в конце сентября 2001 г. Исходное сырье представляло собой кусочки корней, имеющие на изломе желтый оттенок, ароматные, горькие на вкус.

Исходное сырье после сбора было подвергнуто общепринятому методу консервации – сушке. Влажность не превышала 13%.

При приготовлении настоев соотношение воды и сырья составляло 20 : 1, время настаивания 30 мин.

Органолептические, физико-химические показатели качества и безопасности определяли общепринятыми методиками [5–7].

Изучение количественного и качественного состава водных экстрактов осуществлялось с использованием современных спектральных (УФ), химических и расчетных методов.

Результаты и обсуждения

Дикорастущее сырье содержит комплекс разнообразных по своим классам химических веществ [1–4]. В нем содержатся вещества как первичного (белки, углеводы, липиды, ферменты и витамины), так и вторичного (гликозиды, алкалоиды, фенольные соединения, эфирные масла, смолы и дубильные вещества) синтеза [9–11]. Основные классы водорастворимых органических соединений и фармакологическое действие водных экстрактов рассматриваемого сырья представлены в таблице 1.

Кроме перечисленных в таблице 1 классов органических соединений, в состав водных экстрактов на основе растительного сырья входят

водорастворимые, редуцирующие и дубильные вещества, а также ряд водорастворимых витаминов. Естественно, что при варьировании композиционного состава исходной смеси будет наблюдаться и изменение соотношения вышеперечисленных соединений, что продемонстрировано в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, сырье, используемое для приготовления сиропов, характеризуется высоким содержанием водорастворимых веществ, витаминов, дубильных и редуцирующих веществ. Опираясь на полученные данные, можно отметить, что оптимальными являются соотношения сырья душица/аир 60/40 и 70/30. Кроме перечисленных выше классов соединений, исследуемое растительное сырье включает микро- и макроэлементы (табл. 3).

Ранее [12], диапазон извлечения микроэлементов в настои и отвары варьируется в широких пределах и составляет от 0 до 96,67% (табл. 4).

Таблица 1. Основные классы водорастворимых органических соединений и фармакологическое действие растительного сырья

Наименование лекарственного сырья	Классы органических соединений (по результатам УФ-спектроскопии)		Фармакологическое действие
	Полосы поглощения, нм	Предполагаемые соединения	
Трава душицы обыкновенной	310	Простые фенолы, дубильные вещества	Оказывает успокаивающее действие на ЦНС, усиливает секрецию пищевых и бронхиальных желез, увеличивает перистальтику кишечника, повышает тонус маточной мускулатуры, оказывает обезболивающее и дезодорирующее действие
Корень аира болотного	244	Оксибензойные кислоты, флавонолы	Отхаркивающее, ароматизирующее, тонизирующее средство. Используется для лечения желудочно-кишечных заболеваний (язвенная болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки), при артритах, болезнях желчного пузыря, почек и печени
	285	Дубильные вещества	

Таблица 2. Химический состав водных экстрактов из растительного сырья

Соотношение сырья,		Водорастворимые вещества, %	Редуцирующие вещества, %	Витамин С, мг%	Дубильные вещества, %	Кислотность
душица	аир					
0	100	15,10	3,21	6,70	0,16	0,3
10	90	22,44	4,46	4,00	0,92	1,6
20	80	22,35	3,33	4,65	1,97	1,5
30	70	24,00	2,95	4,41	2,29	1,3
40	60	23,55	2,48	4,00	3,58	1,7
50	50	21,50	1,66	4,22	5,22	0,9
60	**40**	**23,64**	**2,71**	**3,81**	**5,56**	**1,6**
70	**30**	**25,76**	**3,57**	**3,27**	**5,83**	**1,7**
80	20	24,25	3,35	2,63	6,10	1,9
90	10	23,83	2,27	2,36	6,60	1,9
100	0	21,20	2,22	3,00	8,75	1,7

Таблица 3. Содержание микро- и макроэлементов в некоторых растениях Красноярского края

Исследуемое сырье	Содержание минеральных веществ (мг/кг)				
	Cu	Fe	Zn	Pb	Cd
Корень аира обыкновенного	13,0	790,00	28,00	2,90	0,01
Трава душицы обыкновенной	4,90	694,8	24,60	0,10	0,01

Таблица 4. Диапазоны и средние извлечения микроэлементов в настоях и отварах по [12]

Показатель	Cu	Zn	Fe
Извлечение, %	25,94	21,23	7,93
	0,00-85,37	0,00-65,18	0,20-44,05

Примечание: В числителе представлены средние значения, в знаменателе – минимальное и максимальное значение.

Исходя из данных, представленных в таблицах 3 и 4, становится возможным оценить содержание микроэлементов в настое, приготовленным на основе смесей травы душицы обыкновенной и корня аира болотного, взятых в различных концентрациях. Так, содержание цинка может достигать значения 1,80 мг, меди – 1,10 мг, железа – 34,80 мг на 100 мл настоя.

Таблица 5. Органолептические показатели водных экстрактов.

Соотношение сырья		Цвет настоя	Вкус	Аромат
душица	аир			
0	100	Светло-соломенный	Горький	Аромат эфирного масла корня аира
10	90	Соломенный	Привкус горечи	Аромат эфирного масла корня аира
20	80	Соломенный	Привкус горечи	Аромат эфирного масла корня аира
30	70	Светло-коричневый	Привкус горечи	Аромат композиции растительных трав с преобладанием аромата эфирного масла аира болотного
40	60	Коричневый	Слабо выраженный привкус горечи	Аромат композиции растительных трав с преобладанием аромата эфирного масла аира болотного
50	50	Коричневый	Слабо выраженный привкус горечи	Аромат композиции растительных трав с преобладанием аромата эфирного масла аира болотного
60	40	Коричневый	Отсутствие привкуса гречи, сладкий приятный вкус с привкусом меда	Аромат композиции растительных трав, присутствие небольшого запаха эфирного масла аира и ноты меда
70	30	Коричневый	Отсутствие привкуса гречи, сладкий приятный вкус с привкусом меда	Аромат композиции растительных трав, присутствие небольшого запаха эфирного масла аира и ноты меда
80	20	Темно-коричневый	сладкий приятный вкус с привкусом меда	Медовый аромат
90	10	Темно-коричневый	Ярко-выраженный вкус с привкусом меда.	Медовый аромат
100	0	Кирпичный	Ярко-выраженный вкус с привкусом меда.	Медовый аромат

Однако, если рассматривать данные настои в контексте использования их для производства сиропов, немаловажное значение имеют и органолептические показатели полученных настоев. Поэтому с целью установления оптимального процентного соотношения по вкусоароматическим свойствам было проведено исследование органнолептических показателей водных экстрактов, имеющих разное соотношение исходного сырья (табл. 5).

При добавлении корня аира болотного наблюдалось существенное улучшение органолептических свойств, благодаря наличию в них эфирного масла происходило значительное усиление аромата сиропов. Цветы душицы смягчили горьковато-пряный привкус и придали им завершенный вкус.

Органолептические исследования водных экстрактов из аира болотного и душицы обыкновенной позволили определить оптимальное соотношение компонентов, входящих в состав рецептуры. Следует отметить, что эти данные совпадают с оптимальным химическим составом и дают возможность рекомендовать использование сочетания душица/аир в соотношениях 60/40 и 70/30.

Исходя из полученных данных на основе настоев был приготовлен сироп, для которого использовалась композиция растительного сырья, состоящая из 30% корня аира болотного и 70 % травы душицы обыкновенной (по весу). Рецептура приготовленного сиропа представлена в таблице 6.

Таблица 6. Рецептура сахарного сиропа «душица – аир»

Наименование сырья	Массовая доля сухих веществ в сырье, %	Расход сырья на 10 кг полуфабриката	
		в г	в %
Сахар-песок	99,85	6562,00	65,52
Цветы душицы	94,50	110,25	1,04
Корни аира	91,52	47,25	0,43
Лимонная кислота	90,5	4,00	0,04
Итого		6723,50	67,03
Выход	73,00		

Технологическая схема приготовления сиропа

1. Подготовка сырья и материалов.

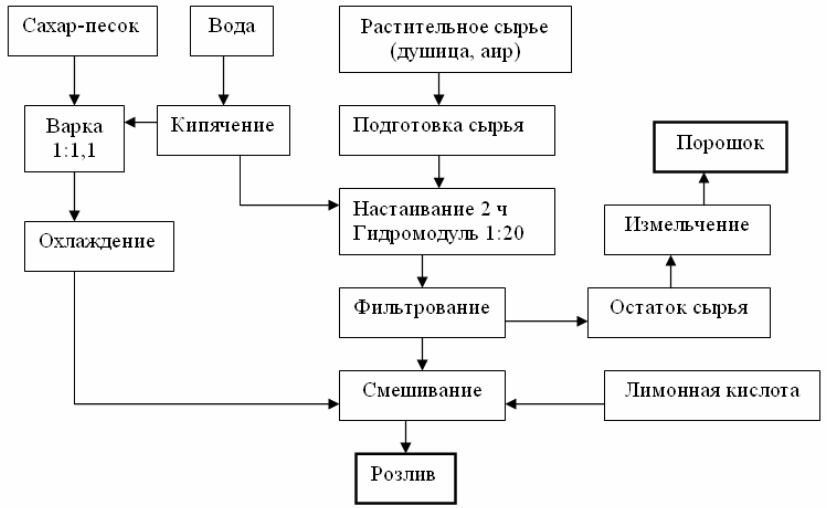
а) приготовление сахарного сиропа: в котел вливают воду, затем добавляют сахар-песок и при постоянном помешивании нагревают до кипения. Сироп уваривают до плотности 1,22–1,25 (сироп средний) и охлаждают.

б) приготовление настоя растительного сырья: для приготовления водного настоя применяется высушенная трава. Сырье заливают водой с температурой 95–100 °С в соотношении 1 : 20 и настаивают в течение 2 ч, затем настой сливают и охлаждают.

2. Технологическая схема приготовления: к сваренному сахарному сиропу по расчету (исходя из данных таблицы 6) добавляют настой травы, лимонную кислоту. Лимонная кислота задается в виде 50% водного раствора. Готовый купажный сироп (полуфабрикат) тщательно перемешивается, фильтруется и охлаждается.

Полученный сироп имел однородную, вязкую консистенцию, соломенный цвет и сладкий вкус, сопровождающийся ароматом травы с нотами меда и эфирного масла корня аира болотного.

Таким образом, на основе проведенных исследований может быть предложена следующая схема получения сиропа:



Дополнительно следует отметить, что для получения используемого в приготовлении настоя водного сиропа может служить как непосредственно сухое исходное сырье, так и сырье, оставшееся после получения на его основе эфирных масел. Это позволяет провести полную утилизацию исходного сырья и решить вопрос его рационального использования.

Полученные сиропы, обладая уникальным сочетанием фармакологических свойств, могут найти широкое применение как в фармацевтической, так и в пищевой промышленности представленных в таблице 1.

Литература

1. Биологически активные вещества пищевых продуктов: Справочник / В.В. Петрушевский, А.Л. Казаков, В.А. Бандюкова и др. Киев, 1985. 127 с.
2. Корсук В.Ф. Растения и здоровье. М., 1987. С. 167–176.
3. Сергеев В.Н., Кокаев В.И. Биологически активное растительное сырье в пищевой промышленности // Пищевая промышленность, 2001. №6. С. 28–31.
4. Цыбулько Е.И., Юдина Т.П. Разработка технологии сиропов на основе дикорастущего сырья Дальнего Востока // Валеология. 2002. №4. С. 78–82.
5. ГОСТ 24027.2.80. Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. М., 1980.
6. Химический анализ лекарственных растений: Учеб. пособие для фармацевтических вузов / Е.Я. Ладышка, Л.Н. Сафронович и др. М., 1983. 424 с.
7. Аникина Е.В. Физико-химическая характеристика экстрактов из некоторых видов лекарственных растений как пищевых добавок // Растительные ресурсы. 1996. Т. XXXII. Вып. 4. С. 85–97.
8. Вульф Е.В., Малеев О.Ф. Мировые ресурсы полезных растений (пищевые, кормовые, технические, лекарственные и др.): Справочник. Л., 1969. 565 с.
9. Гаммерман А.Ф., Кадаев Г.Н., Яценко-Хмелевский А.А. Лекарственные растения. М., 1983. 400 с.
10. Киселева А.В. Биологически активные вещества лекарственных растений Сибири / А.В. Киселева, Т.А. Волхонская, В.Е. Киселев. Новосибирск, 1991. 136 с.
11. Скляревский Л.Я., Губанов И.А. Лекарственные растения в быту. М., 1989. 274 с.
12. 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.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СБОРОВ, ОБОГАЩЕННЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ

Г.Г. Первышина, А.А. Ефремов, О.В. Гоголева, Г.П. Гордиенко

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: chem@kgtei.kts.ru

В последние десятилетия как в России, так и во всем мире наблюдается повышенный интерес к использованию лекарственного растительного сырья, как в препаратах лечебного, так и в препаратах профилактического назначения. Это обусловлено тем, что содержащиеся в растениях биологически активные вещества входят в состав естественных комплексов, прошедших длительный биологический фильтр сбалансирования, и не являются чужеродными организму человека [1]. Микроэлементы играют важную роль в организме человека, будучи связанными с гормонами, витаминами, аминокислотами, ферментами, они определяют нормальное течение физиологических процессов [2, 3]. Как было показано ранее [4], некоторые растения Сибирского региона содержат значительные количества микро- и макроэлементов, что позволяет целенаправленно использовать их для профилактики и лечения различных заболеваний [5–6].

Цель настоящей работы – создание сборов из лекарственных растений, произрастающих на территории Красноярского края, и определение количественного содержания компонента сбора таким образом, чтобы содержащиеся в нем микроэлементы находились в соотношениях, отвечающим физиологическим потребностям организма.

Экспериментальная часть

В настоящей работе были исследованы растительные ресурсы, перечень которых, заготавливаемые части и сроки сбора представлены в таблице 1. Данное растительное сырье собиралось в условиях экологически чистой территории Красноярского края – Балахтинском районе. нескольких районах Красноярского края, характеризующихся различной экологической ситуацией. Исходя из данных, представленных в таблице 3, условно за экологически чистую территорию можно принять Балахтинский район, наиболее неблагоприятна экологическая ситуация в 30-километровой зоне г. Красноярска.

Таблица 1. Используемое растительное сырье недревесного происхождения

Растительное сырье	Заготавливаемая часть	Сроки сбора
Лопух большой	Корень	Сентябрь 2001 г.
	Листья	
	Дудка	
	Корзинки	
Кровохлебка лекарственная	Корень с корневищами	Сентябрь 2001 г.
Одуванчик лекарственный	Корень	Сентябрь 2001 г.
Полынь горькая	Трава	Июнь 2001 г.
Аир обыкновенный	Корневища	Сентябрь 2001 г.
Душица обыкновенная	Трава	Август 2001 г.
Тысячелистник обыкновенный	Трава	Июль 2001 г.
Пижма обыкновенная	Соцветия	Июль 2001 г.
Багульник болотный	Трава	Август 2001 г.
Ромашка аптечная	Цветочные корзинки	Июнь 2001 г.
Ромашка душистая	Цветочные корзинки	Июль 2001 г.
Береза повислая	Почки	Апрель 2001 г.
	Лист	Июль 2001 г.
Зверобой продырявленный	Трава	Июль 2001 г.
Календула лекарственная	Цветочные корзинки	Август 2001 г.

Изучение микро- и макроэлементного состава проводили методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Статистическая обработка полученных данных осуществлялась с помощью программы «Stat», написанной на языке Turbo Pascal, при этом статистическая ошибка не превышала 2–4% от определяемой величины.

Результаты и обсуждение

Как известно, в соответствии с рекомендацией диетологической комиссии Национальной академии США ежедневное поступление химических элементов с пищей должно находиться на определенном оптимальном уровне, представленном в таблице 2 [7].

Для жителей Сибирского региона проблема сбалансированного питания в течение календарного года стоит крайне остро. В данном случае выходом из создавшегося положения является использование сибирских лечебных трав в качестве поставщиков минеральных веществ.

Таблица 2. Суточное поступление микроэлементов в организм человека

Химический элемент	Суточное поступление, мг	
	Взрослые	Дети
Zn	15	5
Fe	10–15	7,0
Mn	2,0-5,0	1,3
Cu	1,5-3,0	1,0
Mo	0,075-0,250	0,06
Cr	0,05-0,2	0,04
Co	0,2	0,001
I	0,15	0,07
Se	0,05-0,07	–
F	1,5-4,0	0,6

Таблица 3. Содержание микро- и макроэлементов в некоторых растениях Красноярского края

Исследуемое сырье	Содержание элементов, мг/кг							
	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Mn	Fe	Cr
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Корневища с корнями кровохлебки лекарственной	4,98	51,18	3,00	0,15	3,42	18,48	23,58	1,50
Корни одуванчика лекарственного	20,40	32,58	4,50	0,30	2,16	26,64	28,20	3,00
Корни лопуха большого	9,00	15,06	3,00	0,15	2,16	21,90	297,60	3,00
Листья лопуха большого	12,00	18,00	4,50	0,15	1,26	53,40	308,40	1,50
Стебли лопуха большого	6,00	18,96	3,00	0,15	1,50	7,50	40,68	1,50
Корзинка лопуха большого	15,60	34,02	3,00	0,15	1,26	20,76	60,00	1,50
Трава полыни горькой	3,80	33,00	2,80	0,01	–*	–	500,00	–
Корень аира обыкновенного	13,0	28,00	2,90	0,01	–	–	790,00	–
Соцветия пижмы обыкновенной	28,00	27,00	2,50	0,01	–	–	180,00	–

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Трава тысячелистника	12,50	77,50	4,50	след	–	–	114,00	–
Трава багульника болотного	12,50	23,00	10,0	0,01	–	–	125,80	–
Цветочные корзинки ромашки аптечной	39,43	28,20	0,20	0,10	–	–	309,40	–
Трава и соцветия ромашки душистой	28,71	30,00	0,10	0,10	–	–	267,20	–
Трава зверобоя продырявленного	2,0	39,00	2,00	след	–	64,00	139,00	–
Цветочные корзинки календулы обыкновенной	19,0	61,00	4,00	след	–	52,00	266,00	–
Лист березы повислой	7,00	13,30	0,2	0,03	6,20	–	10,50	
Почки березы повислой	43,30	38,60	0,5	0,04	90,30	–	27,00	

*Содержание не определялось.

Действительно, как показано в таблице 3, многие травы Сибирского региона накапливают в процессе своей жизнедеятельности значительные количества макро- и микроэлементов.

Ранее [8] была показана возможность извлечение микроэлементов в настои и отвары, причем диапазон извлекаемого микроэлемента варьируется в широких пределах и составляет от 0 до 96,67% (табл. 4).

Таблица 4. Диапазоны и средние извлечения микроэлементов в настоях и отварах по [8]

Показатель	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Cr
Извлечение, %	25,94	21,23	7,93	19,01	28,24	22,62
	0,00–85,37	0,00–65,18	0,20–44,05	0,18–63,19	0,00–92,93	0,00–96,75

Примечание: В числителе представлены средние значения, в знаменателе – минимальное и максимальное значение.

Как видно из таблицы 4, средние извлечения для меди, марганца, цинка, никеля, хрома примерно одинаковы и составляют 19,0–28,3%. Почти в 10 раз меньше извлечение железа. Однако высокое содержание этого элемента в исходном сырье обеспечивает и значительное его количество в приготовленных лекарственных формах. Исходя из приведенных в таблице 4 средних значений рассмотрим количество микроэлементов, извлекаемых из перечисленных в таблице 3 растений Красноярского края в настои и отвары (табл. 5).

Таблица 5. Среднее содержание извлечения микроэлементов из некоторых растений Красноярского края в настои и отвары, приготавливаемые на их основе

Исследуемое сырье	Содержание элементов, мг/кг				
	Cu	Zn	Mn	Fe	Cr
Корневища с корнями кровохлебки лекарственной	1,30	10,75	3,51	1,89	0,35
Корни одуванчика лекарственного	3,26	6,85	5,60	2,26	0,69
Корни лопуха большого	2,34	3,16	4,16	23,81	0,69
Листья лопуха большого	3,12	3,78	11,21	24,67	0,35
Стебли лопуха большого	1,56	3,90	1,43	3,25	0,35
Корзинка лопуха большого	4,06	7,14	3,94	4,80	0,35
Трава полыни горькой	0,99	6,93	–	40,00	–
Корень аира обыкновенного	3,38	5,88	–	63,20	–
Соцветия пижмы обыкновенной	7,28	5,67	–	14,40	–
Трава тысячелистника	3,25	16,27	–	9,12	–
Трава багульника болотного	3,25	4,83	–	10,06	–
Цветочные корзинки ромашки аптечной	10,25	5,92	–	24,75	–
Трава и соцветия ромашки душистой	7,05	6,20	–	21,38	–
Трава зверобоя продырявленного	0,52	8,20	12,2	11,12	–
Цветочные корзинки календулы обыкновенной	4,94	19,60	9,88	21,28	–
Лист березы повислой	1,82	2,80	–	0,84	
Почки березы повислой	11,26	8,11	–	2,16	

Таким образом, исходя из таблицы 5, можно отметить, что настои и отвары:

– обогащенные железом, должны содержать корень аира обыкновенного или траву полыни горькой,

– обогащенные медью – цветочные корзинки ромашки аптечной или траву и соцветия ромашки душистой,

– обогащенные марганцем – листья лопуха большого,

– обогащенные цинком – трава зверобоя продырявленного и трава тысячелистника обыкновенного.

Кроме того, необходимо учитывать, что любой настой или отвар будет содержать комплекс различных микроэлементов. Дальнейшие поиск массовых соотношений исходных компонентов сырья для получения сбора с определенным содержанием микроэлементов проводили путем математического моделирования с помощью программы на языке Pascal, которая реализовала метод Гаусса к развязыванию системы линейных уравнений (табл. 6).

Анализируя состав рекомендуемых сборов, на основе фармакологических свойств компонентов и содержания микроэлементов можно определить некоторые особенности их применения.

Сбор №1 содержит кроме оптимального соотношения микроэлементов большое количество инулина, который рекомендован людям, страдающим сахарным диабетом. Кроме того, значительное содержание в нем железа предполагает возможность использования при нарушении желудочно-кишечного тракта и анемии.

Сбор №2 содержит в значительных количествах цинк, что позволяет рекомендовать его для профилактики кожных заболеваний, укрепления волос и ногтей.

Витаминные и фенольные комплексы, входящие в состав сборов №1 и №2 проявляют антиоксидантное действие за счет витамина С, каротиноидов, антоцианов и таннидов, что усиливает фармакологические эффекты предлагаемых сборов.

Таким образом, на основе различной компоновки растительного сырья Сибирского региона возможно составление препаратов, компенсирующих недостаток тех или иных микро- и макроэлементов в рационе человека. Определить сферу применения предлагаемых сборов несложно, учитывая сведения, приведенные в таблице 7 [7].

Таблица 6. Предлагаемые сборы на основе трав, произрастающих в Красноярском крае

№ п/п	Название растительного сырья	Кол-во компонен-	Расчетное содержание микроэлемента на 100 г. сбора					Расчетное содержание микроэлемента, извлекаемого в настои и отвары из 100 г сбора					Процетное содержание микроэлемента от расчетной дозы суточного поступления в организм взрослого человека/ребенка				
			Cu	Mn	Zn	Fe	Cr	Cu	Mn	Zn	Fe	Cr	Cu	Mn	Zn	Fe	Cr
Сбор №1	Корень лопуха большого Корень одуванчика лекарственного Корень аира болотного Корневище с корнями кровохлебки лекарственной	3 2 2 3	0,09	0,37	0,16	2,66	0,02	0,03	0,07	0,04	0,22	0,01	2/3	3,5/6	0,2/0,6	2/4	2,5/5
Сбор №2	Цветочные корзинки календулы обыкновенной Соцветия пижмы обыкновенной Трава тысячелистника обыкновенного Цветочные корзинки ромашки аптечной	3 2 2 2	0,11	-	0,47	2,61	-	0,04	-	0,11	0,19	-	2/3	-	0,7/2,1	-	2/4

Таблица 7. Характерные симптомы дефицита химических элементов в организме человека

Элемент	Типичный симптом	Элемент	Типичный симптом
Ca	Замедление роста скелета	Mg	Мускульные судороги
Fe	Анемия, нарушение иммунной системы	Zn	Повреждение кожи, замедление роста
Cu	Слабость артерий, нарушение деятельности печени	Mn	Бесплодность, нарушение роста скелета
Mo	Замедление клеточного роста	Co	Злокачественная анемия
Ni	Учащение депрессий, дерматиты	Cr	Симптомы диабета

Представленные сборы рекомендуется использовать в виде настоя: 1 столовую ложку (примерно 10 г) сбора помещают в эмалированную посуду, заливают 200 мл кипяченой очищенной воды комнатной температуры, закрывают крышкой и настаивают на кипящей водяной бане 15 мин, охлаждают 45 мин, процеживают, остаток отжимают и добавляют к процеженному настою. Употребляют по 2/3 стакана 2–3 раза в день.

Выводы

1. Представлены две композиции сборов из лекарственного растительного сырья Красноярского края, обогащенные такими микроэлементами, как железо, цинк, медь, хром, марганец.

2. Рекомендуемые сборы содержат микроэлементы в естественном состоянии, что является преимуществом по сравнению с лекарственными препаратами, содержащими микроэлементы синтетического происхождения.

3. Растительные сборы характеризуются дополнительными свойствами, связанными с особенностями биологически активных веществ растений.

Литература

1. Тутельян В.А., Суханов Б.П., Австриевских А.Н., Позняковский В.М. Биологически активные добавки в питании человека. Томск, 1999, 395 с.
2. Кисличенко В. Лекарственные препараты в России. Справочник. М., 1997.
3. Лекарственные растения — источники минеральных веществ // Провизор. 1999. №20.
4. Ефремов А.А., Макарова Л.Г., Шаталина Н.В., Первышина Г.Г. Минеральные вещества – основа снижения антропогенного воздействия окружающей

среды на организм человека // Химия растительного сырья. 2002. №3. С. 65–68.
5. Кудрин А.В., Скальный А.В., Жаворонков А.А. Иммунофармакология микроэлементов. М., 2000. 537 с.
6. Тутельян В. А., Спиричев В. Б., Сатанюк Л. Н. Коррекция микронутриентного дефицита — важнейший аспект концепции здорового питания населения России // Вопросы питания. 1999. №1. С. 3–11.
7. Кукушкин Ю.Н. Химические элементы в организме человека // Соросовский образовательный журнал. 1998. №5. С. 54–58.
8. 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.

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО ПОЛИФЕНОЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ИЗ ТРАВЫ ДЕРБЕННИКА ИВОЛИСТНОГО (*LYTHRUM SALICARIA L.*)

П.Ю. Тютяев, А.В. Бурякина, Л.С. Теслов, Е.Л. Авенирова

ГОУ ВКП СПХФА, Санкт-Петербург (Россия)
E-mail: Lythrum@mail.ru

Род *Lythrum* включает 30 видов растений, произрастающих во всех частях света. Все представители рода – многолетние травянистые растения. На территории СНГ и сопредельных государств в естественных фитоценозах встречаются 7 видов, еще 3 характерны для Центральной Европы. Типичным представителем является *Lythrum salicaria L.* – многолетник с толстым деревянистым корнем и прямостоячим, ребристым, почти четырехгранным, простым или ветвистым стеблем высотой 30–100 см. Листья сидячие, верхние – очередные, нижние – супротивные или мутовчатые. Цветки правильные, на коротких цветоножках, собраны группами в пазухах верхних (прицветных) листьев и образуют довольно густые колосовидные метелки. Чашечка с 6 наружными и внутренними долями; венчик из 6 пурпурных лепестков; тычинок 12; пестик с головчатым рыльцем. Плод – продолговато-овальная коробочка.

В надземной части растения содержатся следующие группы веществ: дубильные вещества, фенолкарбоновые кислоты и их производные (*п*-кумаровая, хлорогеновая, эллаговая, галловая), флавоноиды (витексин, ориентин, гомовитексин), антоцианы (3,5-диглюказид мальви-

дина, 3,5-моногалактозид цианидина, 3,5-диглюкозид мирицетина), полисахариды, эфирное масло и смолы.

Растение используется в традиционной медицине Восточной Азии, Европы, России, Тибета, Китая, Японии и Северной Африки. Показаниями для применения служат заболевания мочеполовой системы, верхних дыхательных путей, кожи и др.

Цель. Изучение вторичных метаболитов фенольного характера травы дербенника иволистного и определение ее специфических видов фармакологической активности.

Методы. Для фитохимических исследований использовались общепринятые цветные химические реакции, бумажная, тонкослойная, колоночная и аффинная хроматография, спектрофотометрия и титриметрия. Фармакологические исследования проводились по нескольким методикам. Для оценки противодиабетического действия использовались модели эпинефриновой гипергликемии и аллоксанового диабета. Ангиопротекторную активность выявляли по уменьшению времени появления и общего числа толуоловых петехий; диуретическое действие определяли измерением почасового диуреза (2, 4 и 6 ч) после дозированной водной нагрузки на фоне введения исследуемых извлечений.

Фитохмические исследования проводились на трех образцах травы дербенника иволистного, собранных в 2003 г. в пойме р. Вьюн Ленинградской области в разные фазы вегетации (до, во время и после цветения).

Результаты. Присутствие дубильных веществ определяли по характерным реакциям и отнесли к гидролизуемым [2].

Сумму дубильных веществ (ДВ) выделяли экстракцией водой в соотношении сырье–экстрагент 1 : 5 и 70% ацетоном в аппарате Сокслета. А полученные вытяжки подвергали многоступенчатой очистке. Из водного раствора ДВ осаждали казеином или желатином и регенерировали ДВ из комплекса, нагревая осадок с 96% спиртом этиловым. Раствор фильтровали и упаривали на роторно-пленочном испарителе, сухой остаток растворяли в воде и экстрагировали смесью спирта бутилового и этилацетата (4 : 1). Вторичную экстракцию суммы ДВ из водно-ацетоновых вытяжек проводили смесью спирта бутилового и этилацетата (1 : 1), после полного удаления ацетона. Реэкстракты упаривали и вычисляли выход продукта (результаты представлены в таблице). Тонкослойная хроматография (ТСХ) выделенных бутанолэтилацетатных экстрактов в системе растворителей толуол–этилацетат–кислота муравьиная (5 : 4 : 1) показала наличие в них как высокомолекулярных

полифенолов ($R_f < 0,3$), так и низкомолекулярных соединений фенольного характера ($R_f > 0,3$) [1].

Препаративное фракционирование суммы дубильных веществ (СДВ) от низкомолекулярных примесей осуществляли с помощью аффинной хроматографии на модифицированном поливиниловом сорбенте Toyopearle 50 с троксевазиновым лигандом в колонке со столбиком геля 17×98 мм. Колонку элюировали 10% спиртом этиловым, оптическую плотность фракций измеряли при 280 нм, целевую фракцию, содержащую СДВ разной степени полимеризации, элюировали с колонки 50% раствором ацетона. Суммарные образцы ДВ получали после удаления ацетона многократной экстракцией водного раствора смесью спирта бутилового и этилацетата (1 : 1).

Проведенное исследование по комплексонометрическому определению ДВ показало, что их содержание в полученных образцах составляет 98,87%. Используя эти очищенные образцы, нам удалось установить точный титр (0,001124 г/мл) для комплексонометрического титрования и тем повысить правильность определения количественного содержания ДВ в сырье. Полученные данные представлены в таблице.

Для выяснения мономерного состава полимеров проводили гидролиз 0,01 г ДВ в запаянной ампуле с 5 мл 10% кислоты трифторуксусной при температуре 105°С в течение одного часа. Гидролизат экстрагировали этилацетатом и определяли присутствие в нем фенолкарбоновых кислот методами спектрофотометрии и бумажной хроматографии. Были обнаружены галловая и эллаговая кислоты. Содержание первой в гидролизате в три раза больше (7,5%). Кислую водную фракцию упаривали под вакуумом и нейтрализовали метанолом. Процедуру повторяли многократно до исчезновения запаха кислоты трифторуксусной. В сухом остатке определяли моносахариды с помощью бумажной хроматографии. Были идентифицированы глюкоза и арабиноза.

Содержание дубильных веществ в траве *Lythrum salicaria L.* в зависимости от фазы вегетации*

Образец травы	Выход дубильных веществ из реэкстрактов в %		Количественное содержание дубильных веществ в %
	ацетон	вода	
До цветения	10,1	9,6	12,78
Во время цветения	15,38	14,18	17,32
После цветения	19,11	20,08	20,1

*Примечание: определение методом комплексонометрического титрования.

Другими фенольными соединениями, доминирующими в траве *Lythrum salicaria L.*, являются антоциановые пигменты. Присутствие антоцианов подтверждали пробой Шинода. Характер подвижности пятен в системах разной полярности, окраска пятен в видимом и УФ-свете до и после обработки различными реактивами по схеме, предложенной В.А. Бандюковой, позволяет предположить, что они представлены гликозидами, имеющими ортогидрокси группировками в кольце В. Выделение суммы антоцианов проводили экстракцией 90% спиртом метиловым, содержащим 0,1% кислоты хлористоводородной, при комнатной температуре. Объединенные вытяжки упаривали в вакууме до водного остатка и последовательно обрабатывали порциями диэтилового эфира и этилацетата для очистки от смолистых веществ и хлорофилла. Очищенный водный экстракт наносили на колонку с полиамидным сорбентом и удаляли водорастворимые сопутствующие вещества промыванием водой. Сумму антоцианов десорбировали спиртом метиловым, содержащим 0,01% кислоты хлористоводородной. С помощью препаративной бумажной хроматографии в системах растворителей: кислота уксусная – кислота хлористоводородная – вода (5 : 1 : 5) и этилацетат – кислота уксусная – вода (3 : 1 : 1) было выделено два антоциановых соединения. Для установления структуры агликонов и сахаров использовали химические и физико-химические методы анализа (определение температуры плавления вещества, значения R_f на хроматограммах, анализ продуктов щелочной деструкции, данные УФ-спектроскопии). В соответствии с данными, полученными вышеперечисленными методами, вещества были идентифицированы как 3,5-диглюказид мальвидина и 3,5-моногалактозид цианидина.

Нами был разработан также фотометрический метод количественного определения суммы антоцианов в траве и цветках дербенника иволистного. В качестве стандартного вещества сравнения использовали кобальта хлорид (ГОСТ 4525-77, ч.д.а), высушенный до постоянной массы. Метод основан на том, что антоцианы в растворах с низким pH имеют высокий эктинкционный коэффициент и при этом величина экстинкции пропорциональна их концентрации. Максимальное содержание антоциановых пигментов в траве наблюдается в фазу цветения – 0,8%, в цветках – 2,5%.

Для фармакологического исследования использовались высушенные водные экстракты и полиэкстракт травы дербенника иволистного в дозах 1/50 и 1/100 от LD_{50} (3880 г/кг). Все экстракты во всех исследо-

ванных дозах показали выраженную противодиабетическую активность. Доза 1/50 от LD_{50} водного экстракта снижала гипергликемию, вызванную эпинефрином более чем на 25%. На модели аллоксанового диабета наблюдалась нормализация биохимических показателей крови (глюкоза, холестерин, ТБК-продукты) и мочи (глюкоза, кетоновые тела, белок) по сравнению с контрольной группой. Эффект водных извлечений сравним с настоем сбора «Арфазетин» (препарат сравнения). Капилляроукрепляющее действие проявили все извлечения во всех исследуемых дозах. Наиболее выраженным эффектом обладал полиэкстракт в дозе 1/100 от LD_{50}. Выраженный диуретический эффект наблюдался только у водных извлечений, особенно в дозе 1/50 от LD_{50}.

Выводы. Разработаны методики выделения, очистки и количественного определения дубильных веществ и антоциановых пигментов. Выяснено, что дербенник иволистный является типичным танидоносным растением. Экстракты из травы *Lythrum salicaria L.* обладают гипогликемической, противодиабетической, ангиопротекторной и диуретической активностью, фармакологические эффекты носят отчетливый дозозависимый характер.

Литература

1. Антипенко Е.М., Шестов А.А., Береговых Г.В. Получение очищенного фармакопейного танина на новых адсорбентах аффинного типа и изучение его свойств // Актуальные вопросы современной медицины: Тез. докл. 5-й науч.-практ. конф. врачей. Новосибирск, 1995. Т. 1. С. 288–289
2. Кочетков Н.К. Химия биологически активных природных соединений. М., 1970. 402 с.

ЧАСТЬ III. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ И СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

С.Ш. Рашидова, Н.Л. Воропаева, А.А. Сарымсаков, И.Н. Рубан

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А.Кадыри, 7б, Ташкент (Узбекистан) E-mail: polymer@rol.uz

Интенсивное развитие промышленности, требования к рациональному использованию природных ресурсов ставят перед учеными Узбекистана определенные задачи по разработке новых и усовершенствованию существующих технологических процессов, созданию материалов, обладающих принципиально новыми свойствами, повышению требований к качеству выпускаемой продукции и сырья, которые должны быть конкурентоспособными на мировом рынке.

При разработке технологии производства полимерных материалов необходимо особое внимание обратить на действующие предприятия полимерной индустрии, причем следует обратить внимание на то, что до приобретения независимости преобладали производства переработки полимерного сырья, завозимого в основном из России. Путем технического перевооружения и внедрения достижений науки необходимо обеспечить создание производств, способных выпускать продукцию, соответствующую мировым стандартам.

Увеличение объемов производства действующих предприятий и освоение новых мощностей требуют особого внимания в плане экологиче-

ской обстановки. При проектировании новых производств должны быть учтены последние достижения мировой науки в плане охраны окружающей среды. Ни одно предприятие не должно быть принято в эксплуатацию без учета энерго- и ресурсосберегающих технологий и при отсутствии очистных сооружений, отвечающих мировым стандартам.

Намечается тенденция использования исключительно местного сырья и выхода полимерной продукции и материалов на ее основе на мировой рынок, что связано с углублением реформ в экономике Узбекистана в связи реализацией программы локализации и созданием импортозамещающей продукции. Вместе с тем, как показывает опыт экономически развитых стран, переработка отходов производства в ценную продукцию позволяет существенно влиять на их экономический рост и экологическую безопасность.

Имеющиеся в республике Узбекистан вторичные ресурсы условно можно разделить на промышленные, отходы сельскохозяйственного производства и бытовые. Часть из них, не представляющая интереса, уничтожается, согласно международным природоохранным конвенциям, другая – перерабатывается.

В результате переработки вторичных ресурсов становится возможным получение особо ценной продукции, предназначенной практически для всех сфер человеческой деятельности. При этом создаются продукты с комплексом уникальных свойств, которые при определенных условиях создают базу для развития малотоннажной полимерной химии и в силу уникальности сырья, получаемого в конкретных условиях, могут занимать открытые экономические ниши, что в свою очередь дает возможность влиять на ценовую политику мирового рынка. При этом переработка некоторых видов сырья осуществляется без использования химических реагентов биотехнологическими и физическими методами, что делает продукцию еще более уникальной, экологически чистой, пользующейся большим спросом на потребительском рынке развитых стран. В последние годы такого рода продукция стала называться продукцией «зеленой химии».

Узбекистан, являясь государством с высокоразвитой перерабатывающей промышленностью, имеет значительные ресурсы отходов для получения полимерных материалов с широким диапазоном их использования. Это приобретает особое значение при тех глобальных процессах, которые повсеместно происходят в связи с изменением климата, в том числе связанных с естественной утилизацией отходов.

Для реализации поставленной цели в области полимерной индустрии нами сосредоточиваются усилия на переработку отходов целого ряда отраслей промышленности и производств, в частности, производства натурального шелка, хлопкоочистительной, пищевой и горно-металлургической промышленности.

Цель новейших разработок состоит в том, чтобы установить общие закономерности в подборе компонентов и технологических параметров при изготовлении материалов, сочетающих высокий уровень эксплуатационных характеристик (прочность, низкую газопроницаемость, экологическую безопасность, хорошую формуемость и др.) со способностью к биоразложению, и научиться регулировать процессы их деструкции. Исследования в области создания «biodegradable polymer» важны для решения глобальных экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды отходами полимерных материалов.

К сожалению, вопросам разработки и практическому освоению биоразлагаемых полимерных материалов в Узбекистане уделяется недостаточное внимание. Поэтому первоочередными задачами являются: переработка отходов и получение из них экологически безопасных полимеров; разработка методов оценки качества полимерной продукции; разработка пилотных технологий получения полимерной продукции.

Первоначально усилия исследователей в области синтеза полимеров были направлены на создание материалов, отличающихся исключительно высокой стойкостью к воздействию факторов окружающей среды. Угроза нарушения биосферного равновесия на планете отходами, в том числе и полимерными, показала всю сложность проблемы использования полимеров, инертных к окружающей среде и способных сохранять присущие им свойства неизменными в течение длительного времени.

На современном этапе развития общества возник новый подход к разработке полимерных материалов, диаметрально противоположный традиционному. Он имеет целью получение полимеров, которые сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем претерпевают физико-химические и биологические превращения под действием факторов окружающей среды и легко включаются в процессы метаболизма природных биосистем. Способность полимеров разлагаться и усваиваться микроорганизмами зависит от ряда их структурных характеристик. Наиболее важными являются химическая природа полимера, молекулярная масса, разветвленность

макроцепи (наличие и природа боковых групп), надмолекулярная структура.

Природные и синтетические полимеры, содержащие связи, которые легко подвергаются гидролизу, обладают высокой способностью к биодеструкции. Присутствие заместителей в полимерной цепи часто способствует повышению биодеструктируемости. Последняя зависит также от степени замещения цепи и длины ее участков между функциональными группами, гибкости макромолекул.

Важным фактором, который определяет стойкость полимера к биоразложению, является величина его молекул. В то время как мономеры или олигомеры могут быть поражены микроорганизмами и служат для них источником углерода, полимеры с большой молекулярной массой являются стойкими к действию микроорганизмов. Биодеструкцию большинства технических полимеров, как правило, инициируют процессами небиологического характера (термическое и фотоокисление, термолиз, механическая деградация и т.п.). Упомянутые деградационные процессы приводят к снижению молекулярной массы полимера. При этом возникают низкомолекулярные биоассимилируемые фрагменты, имеющие на концах цепи гидроксильные, карбонильные или карбоксильные группы.

Не менее значимым фактором, оказывающим влияние на биодеградацию, является надмолекулярная структура синтетических полимеров. Компактное расположение структурных фрагментов полукристаллических и кристаллических полимеров ограничивает их набухание в воде и препятствует проникновению ферментов в полимерную матрицу. Это затрудняет воздействие ферментов не только на главную углеродную цепь полимера, но и на биоразрушаемые части цепи. Аморфная часть полимера всегда менее стойка к биодеструкции, чем кристаллическая.

В ИХФП АН РУ главное внимание уделено полимерам и полимерным смесям, которые относятся к биодеградируемым в силу их строения и структурной организации. При этом композиционные материалы, получаемые на основе этих полимеров, также являются биодеградируемыми. Они не загрязняют экосистемы и некоторые из них обладают биологической активностью, что исключительно важно при получении материалов с комплексом определенных свойств.

В Узбекистане традиционно развито производство шелка. В процессах размотки коконов на шелкомотальных предприятиях накаплива-

ется большое количество волокнистых и неволокнистых вторичных ресурсов для переработки. Многолетний опыт кокономотания показывает, что важнейшими видами потерь коконного сырья при его переработке являются потери шелкового волокна и куколок. Отходы куколок тутового шелкопряда составляют около 10–13 тыс. т в год. Масса сухой куколки, представляющей собой природный композит из хитина, липидов и белка, составляет 51–53% от массы кокона и, в отличие от массы коконной оболочки, является величиной переменной. Поскольку в куколке содержится до 25–27% жировых веществ, значительное количество белков, ее используют для различных технических целей. Такое ценное сырье до настоящего времени, к сожалению, в нашей республике не использовалось для выделения таких препаратов, как хитин, липиды, белки и их производные.

Хитин является одним из важнейших представителей природных полисахаридов. Процесс получения хитина из отходов производства шелка – куколок тутового шелкопряда является малоизученным. Этот источник получения хитина начал применяться только в последние годы в странах Центральной и Юго-Восточной Азии – Китае, Корее и Японии.

Данный сырьевой источник может служить базой для получения хитина, его производных различного назначения. Синтез хитозана с различной степенью дезацетилирования и возможность ее регулирования позволяют осуществлять целенаправленную модификацию различными классами синтетических и природных полимеров, что обусловливает использование его в различных сферах человеческой деятельности (сельское хозяйство, промышленность, медицина и др.).

В настоящее время мировое производство хитина и его производных составляет около 3000 т/г. В то же время постоянно возобновляющиеся запасы хитиносодержащего сырья делают принципиально возможным существенное увеличение объемов производства этого полимера. Повышенное внимание к вопросам рационального использования природных ресурсов, решению экологических проблем, в том числе путем расширения использования биодеградируемых полимеров, к которым относится хитин, а также широкие возможности использования химических превращений хитина для получения разнообразных по строению и свойствам материалов делают этот полимер, называемый полимером 21-го века, одним из самых интересных и перспективных

видов для производства и применения в различных областях практической деятельности человека.

Вторым компонентом, сопутствующим процессу выделения хитина из куколок тутового шелкопряда, является липидный комплекс куколки тутового шелкопряда. Известно, что масла, выделенные из куколок тутового шелкопряда, состоят из моно-, ди- и тризамещенных глицериновых эфиров насыщенных (25%) и ненасыщенных (75%) кислот, простых эфиров глицерина и высших спиртов, а также глицерофосфатов и некоторого количества стеринов. Такой состав масел позволяет использовать их в качестве заменителей растительных масел в парфюмерной, лакокрасочной, фармацевтической и других отраслях промышленности при получении особо дорогостоящей продукции благодаря некоторым свойствам липидного комплекса.

В настоящее время имеются разработанные технологии выделения и очистки масел, а также физико-химические характеристики выделенных жировых веществ. Продукция может быть реализована как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

Другим чрезвычайно ценным вторичным ресурсом является хлопковый линт, который получают в результате механического делинтирования семян хлопчатника. Его количество составляет 250 тыс. т в год. Основное направление использования хлопкового линта в Узбекистане, как и в других хлопокосеющих странах, например США, Индия, Китай, Израиль, – его переработка в так называемую химическую целлюлозу различного качества и, соответственно, для различных целей, предназначенную для последующей химической переработки.

Основным направлением переработки высококачественной хлопковой целлюлозы является синтез сложных и простых эфиров, таких как ацетилцеллюлоза, нитраты целлюлозы, карбоксиметилцеллюлоза, простые эфиры целлюлозы, метил- и этилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, оксиэтилпропилцеллюлоза и др.

В Узбекистане имеется завод по получению ацетилцеллюлозы на основе хлопковой целлюлозы для переработки в волокна, пленки, пластики и другие изделия. Имеется также завод по производству карбоксиметилцеллюлозы для медицины, сельского хозяйства, парфюмерно-косметической, промышленности, бурения скважин и др.

Самый короткий подпушек – циклонный пух – также используется в различных направлениях, из которых перспективным является его

полный кислотный гидролиз до сахаров (глюкоза), в качестве наполнителя в смазочных материалах.

Большие перспективы открываются в направлении переработки различных целлюлозных отходов для получения так называемой микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) с различными степенями дисперсности, распределениями частиц по размерам и содержанием нецеллюлозных примесей.

Наиболее качественные препараты находят широкое применение в фармацевтической промышленности как компоненты таблетированных лекарственных препаратов, существенно улучшающие их свойства. Кроме того, микрокристаллическая целлюлоза все шире используется как пищевая добавка, в парфюмерно-косметической промышленности, технологии, производстве катализаторов и т.д., что определяет постоянное повышение объемов ее производства и интерес к новым источникам целлюлозосодержащего сырья.

В последние годы появился ряд интересных работ, где микрокристаллическая целлюлоза с достаточно узким распределением частиц по размерам и химически модифицированная для повышения межфазного взаимодействия вводится в синтетический полимер. По-видимому, здесь открываются широкие перспективы для использования целлюлозных отходов в виде микрокристаллической целлюлозы и более тонкодисперсных фракций, соответствующим образом химически модифицированных для повышения межфазного взаимодействия с целью улучшения комплекса физико-механических показателей некоторых композиционных материалов.

Другое важное направление – это использование высококачественной хлопковой целлюлозы в качестве добавок, существенно улучшающих физико-механические показатели волокон и пленок, особенно усталостные характеристики при производстве целлофановых пленок и гидратцеллюлозных волокон.

В последние годы все более широкое распространение получают такие производные целлюлозы как метил-, этил- и оксиэтилцеллюлоза для производства красок и лаков, аминопроизводные – в качестве селективных сорбентов (например, диэтиламиноэтилцеллюлоза) для тонкого хроматографического разделения различных низкомолекулярных соединений.

В перспективе для нас большой интерес представляют привитые сополимеры целлюлозы с гемостатическими свойствами, которые най-

дут широкое применение в медицине, и производные, имеющие способность к образованию поперечных связей между макромолекулами, существенно повышающими эластические свойства волокон и тканей.

Очень важная сфера переработки целлюлозосодержащих отходов – получение нитроэфиров целлюлозы с различной степенью замещения, которую можно использовать как клеи, лаки, лекарственные и взрывчатые вещества и, в частности, как ракетное топливо.

В последние годы в республике построены и строится ряд промышленных предприятий (Ферганский завод хлопковой целлюлозы, Наманганский бумажный комбинат, предприятия в г. Янгиюле, Намангане и др.), которые ориентированы на получение высококачественной хлопковой целлюлозы для химической переработки и производства бумаги.

В частности, Ферганский завод хлопковой целлюлозы рассчитан на производство 30,0 тыс. т. высококачественной хлопковой целлюлозы, для экспорта и переработки в ацетаты целлюлозы. Основным потребителем хлопковой целлюлозы является ПО «Фергана азот», выпускающий диацетат целлюлозы, из которого на Ферганском заводе ацетатных волокон производятся ацетатные нити для текстильной промышленности. В г. Янгиюле введен в действие целлюлозно-бумажный комбинат, выпускающий хлопковую целлюлозу и бумагу на ее основе. До настоящего времени эти предприятия работали с перебоями из-за отсутствия сырья – хлопковой целлюлозы.

Работа Ферганского завода хлопковой целлюлозы позволяет бесперебойно функционировать ряду предприятий республики, таких как ПО «Фергана азот», Ферганский завод химических волокон, текстильные предприятия и швейные фабрики.

Свойства продукции указанных предприятий определяются в основном качеством исходной хлопковой целлюлозы, а оно в свою очередь определяется качеством хлопкового линта. В последние годы нами проводятся исследования по оценке пригодности хлопкового линта для химической переработки. С освоением новых мощностей по производству хлопковой целлюлозы возникла необходимость выбора сырья – линта со стабильными показателями, позволяющего вырабатывать хлопковую целлюлозу для химической переработки высокого качества и отвечающего международным стандартам, а их отходы использовать как наполнители.

На хлопкоочистительных заводах Узбекистана наряду с технологиями механического делинтирования семян хлопчатника в последние годы стали широко применять метод химического делинтирования. Это связано с переходом в АПК к высеву оголенными семенами хлопчатника. В результате по концепции мирового банка в производство таких семян вложены значительные средства, создан ряд хлопкоочистительных заводов с использованием импортного оборудования. При химическом делинтировании семян образуются отходы, из которых технологически несложно получать микрокристаллическую целлюлозу, которую можно использовать в различных технологиях в качестве наполнителей.

Значительный интерес представляют отходы сокового производства. В настоящее время разработана технология получения из этих отходов пектиновых веществ, эфирных масел и другой ценной продукции, пользующейся огромным спросом на рынках.

В ИХФП АН РУ активно развиваются исследования по переработке ценнейших отходов производств и получения полимерной продукции различного назначения. В частности, из отходов шелкового производства – его волокнистой части получены энтеро-, гемосорбенты (разработан опытно-промышленный регламент, имеется фармакопейная статья). Из куколок тутового шелкопряда на основе лабораторного регламента получены регуляторы роста и развития растений, а также средства их защиты от фитопатогенов. Из куколочного масла на основе разработанной рецептуры планируется получение ПАВ и добавок к косметическим средствам. Другая липидная часть куколок может быть использована в качестве пищевых добавок корма птиц.

На базе отходов хлопкоочистительной промышленности институтом разработана технология получения МКЦ из хлопковой целлюлозы, пригодной для получения ее лекарственной формы в виде таблеток – «Микроцелл». «Микроцелл» является эффективным сорбентом для выведения из желудочно-кишечного тракта продуктов биотрансформации лекарственных средств, а также различных шлаков и жиров. Он оказывает лечебное действие при ожирении.

МКЦ более низкого качества успешно используется в электротехнической промышленности для обмазки сварочных электродов. Эта работа выполнена в рамках гранта STCU.

Кроме этого МКЦ, используется в сельскохозяйственном производстве в качестве полимерных покрытий семян в технологии капсулирования, а также в производстве удобрений.

Производные целлюлозы и продукты переработки хлопкового масла используются для производства высокоэффективного противовирусного препарата «Кагоцел» как профилактического, так и лечебного действия. В плане развития концепции импортзамещения и создания конкурентоспособной продукции нами и создан этот препарат.

Кагоцел оказывает антитуморргенное, радиопротективное и антибактериальное, а также иммуномодулирующее действие, стимулируя антителообразование и клеточный иммунитет, усиливает пролиферацию клеток костного мозга.

Кагоцел обладает антивирусной активностью при широком спектре вирусных инфекций. Профилактический и лечебный эффект отмечается при гриппе, гепатите, бешенстве, клещевом энцефалите. Установлен антихламидийный эффект.

Завершаются разработки по получению отечественных пролонгированных форм нитроглицерина. В качестве пролонгаторов используются модифицированные формы природных и синтетических полимеров и смесей на их основе, полученных из вторичных ресурсов.

Синтезированы пролонгированные формы других лекарственных средств на основе МКЦ механохимическим способом.

Весьма перспективным является получение селективных полимерных питательных сред для культивирования микроорганизмов, которые могут участвовать в биотехнологических процессах.

В настоящее время завершены работы по созданию профилактического и лечебного средства против возбудителей острых кишечных заболеваний на основе пектинов цитрусовых. Усовершенствована технология получения этого биополимера и выделена новая область применения этого препарата – по борьбе с хеликобактером – возбудителем заболевания, весьма распространенного в Центрально-Азиатском регионе у детей грудного возраста. В настоящее время совместно с СамПИ изучается механизм действия этого препарата и определяется рецептура.

Совместно с Институтом микробиологии нами разработана биотехнология извлечения благородных металлов с использованием полимеров. Суть технологии заключается в закреплении микроорганизмов с помощью водорастворимых полимеров в куче за счет их уникальных физико-химических свойств, избирательно извлекающих благородные металлы, и уже подобраны эффективные полимерные системы, которые получаются также из вторичных ресурсов.

Не менее важным являются сравнительно новые разработки в области нанохимии, нанофизики, нанобиологии и нанотехнологии, которые позволяют расширить информационное поле и поле взаимодействий в рамках наномасштабов частиц, структур и т.п.

Проблема так называемых наночастиц (НЧ) и наноструктур (НС) привлекает огромное внимание специалистов в разных областях химии, физики, медицины, биологии, фармацевтики и т.д. В плане полимерных материалов эта проблема, пожалуй, менее исследована, хотя специфика надмолекулярной структуры, наличие многочисленных иерархических уровней структурной организации может способствовать формированию НЧ и НС как в индивидуальных полимерах, так и в их смесях.

Явно недостаточно работ по изучению НЧ и НС в природных полимерах и их смесях с некоторыми синтетическими полимерами. Мы пытаемся восполнить этот пробел, исследуя смеси простых и сложных эфиров целлюлозы, пектина и хитозана с синтетическими полимерами: ПВП, ПВС, ПММА, полиуретановыми эластомерами (ПЭ) в разных соотношениях компонентов и различных растворителях, так как создание НЧ и НС в полимерных смесях на основе природных полисахаридов и синтетических полимеров с перспективой использования их в фармацевтике как матриц-носителей БАВ, в сельском хозяйстве для капсулирования семян и т.д., является одной из фундаментальных научных проблем в химии полимеров, решение которой способствует получению новых материалов с уникальными свойствами. Эти работы проводятся в рамках темы 3Ф «Научные основы формирования наночастиц и наноструктур в полимерных системах», финансируемой ЦНиТ РУ.

Все перечисленные работы направлены на получение новых полимерных систем со специфическими свойствами и активностью. Они базируются на новых технологических подходах: нанотехнологиях, технологиях получения «зеленых» полимеров и биотехнологиях.

Проведение вышеуказанных исследований и разработок чрезвычайно важно, поскольку, во-первых, будут выработаны новые подходы к модификации для придания свойств био- и фотодеградации крупнотоннажным синтетическим полимерам. Во-вторых, речь идет о получении малотоннажной полимерной продукции, что в технологическом аспекте не представляется сложным и не требует больших материальных затрат. В-третьих, разработки направлены на создание экологически безопасных технологий, что в целом позволит улучшить экологическую ситуацию. В-четвертых, рынок республики Узбекистан будет

насыщаться уникальными средствами по конкурентоспособной цене для удовлетворения разносторонних потребностей человека в области медицины, сельского хозяйства, пищевой и парфюмерно-косметической промышленности, здравоохранения, экологии и др. В-пятых, полученная продукция может быть сориентирована на внешний рынок. В-шестых, поэтапно будут внедряться в производство современные безотходные технологии. В-седьмых, это в дальнейшем позволит создать новые рабочие места и привлечь молодых специалистов, в том числе в областных центрах, в сферу производства. В-восьмых, создание данных технологий даст возможность занять те ниши в экономике, которые к настоящему времени остаются свободными, либо частично занятыми. В-девятых, разрабатываемые технологии могут представлять интерес для иностранных инвесторов и лечь в основу в будущем инновационных программ. В-десятых, это позволит в дальнейшем привлечь достаточно крупные производства с различными формами собственности для совместного решения ряда практических задач. И, наконец, в-одиннадцатых, это дает неограниченные возможности кооперации с другими научными центрами и институтами в рамках реализации крупных междисциплинарных программ, которые, в конечном итоге, будут очень точно отвечать на решение тех приоритетных задач, которые очень четко сформулированы президентом Республики И.А. Каримовым перед наукой и образованием.

Спрос на продукцию, которая получается в рамках данных технологий, исходя из имеющейся на сегодняшний день информации, достаточно высок и стабилен. Во многих странах мира, и не только экономически развитых, продукцию, которую мы намерены получать из отходов, широко используют в виде пищевых добавок, сорбентов, адаптагенов, детоксикантов, иммуномодуляторов, полимерных матриц для таблетирования лекарственных средств, пролонгаторов, удобрений, биодеградируемых пленок, а также материалов различного назначения. Актуальными в мире являются такие решения, как нанотехнологии, технологии получения «зеленых» полимеров, биодеструктируемых полимеров (пленок и покрытий), гибридных полимерных материалов на основе той полимерной продукции, которая получается из вторичных ресурсов при помощи данных технологий.

Анализ исследований по разработке биодеградируемых полимерных материалов указывает на определенные успехи в этой области. С ростом их потребления для тары и упаковки, а также других бытовых

изделий разового пользования проблемы утилизации полимерных отходов и их угроза окружающей среде будут постоянно нарастать. В связи с этим ожидаемое ужесточение законодательных нормативов по ограничению использования бионеразлагаемых материалов еще в большей степени активизирует разработки по созданию широкого ряда биоразлагаемых термопластов с доступной ценой и необходимыми свойствами. Наблюдаемое в Европе подключение к проблеме биодеградируемых пластиков государственных структур в тандеме с крупными химическими производителями предопределяет успех в решении столь сложной задачи. При этом наряду с расширением работ в области известных биоразлагаемых полимерных материалов, вероятно, все же будут выработаны новые подходы по приданию био- и фотодеградации крупнотоннажным синтетическим полимерам.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

И.И. Кандыбович, М.С. Кебич, М.А. Зильберглейт

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск, 220050 (Республика Беларусь)
E-mail: iryna_kandy@mail.ru

В результате промышленной реализации процессов гидролиза растительного сырья постоянно образуется такой крупномасштабный отход производства, как лигнин, утилизация которого является важной задачей. Известны разные направления его утилизации: брикетирование и сжигание с получением тепла, использование в виде добавок в стройматериалы, получение лиоксида, сунила, игетана, сорбентов, составляющих компостов, использование его в составе органоминеральных удобрений [1].

Одним из перспективных направлений использования гидролизного лигнина является получение из него биологически активных веществ и удобрений для растениеводства.

Технический гидролизный лигнин, как известно, способен к комплексообразованию с ионами металлов [2], главным образом наличием карбоксильных, карбонильных, метоксильных групп, фенольных и алифатических гидроксилов.

Применение синтетических комплексонов на основе этилендиаминтетрауксусной, нитрилтриуксусной кислот и их фосфоновых аналогов получило широкое распространение в различных областях жизнедеятельности и жизнеобеспечения человека. Однако в связи с их высокой стоимостью все большее внимание уделяется изучению комплексообразующих свойств природных полимеров и создания новых комплексонов на их основе. С этой точки зрения лигнин представляет собой ценнейший возобновляемый природный материал с большими потенциальными возможностями.

Цель наших исследований – разработка метода модификации технического гидролизного лигнина, обеспечивающего существенное увеличение его комплексообразующих свойств и создание на этой основе комплексонатов металлов-микроэлементов для использования в растениеводстве.

Известно, что гидролизный лигнин вследствие химических процессов, протекающих при его выделении, теряет комплексообразующую способность из-за реакций конденсации. Невысокое содержание карбоксильных и карбонильных групп, фенольных гидроксилов не позволяет использовать его в качестве емкого по отношению к микроэлементам комплексона.

Поэтому нами были предприняты методы повышения комплексообразующих групп в лигнине. Для решения поставленной задачи в качестве модифицирующих реагентов использованы растворы азотной кислоты, гипохлориты щелочных и щелочно-земельных металлов, смесь солей нитрат-нитрит натрия в равном массовом соотношении.

Анализ функциональных групп показал, что в результате окисления и нитрования общее содержание кислых групп возрастает в 2–2,5 раза в сравнении с исходным лигнином. При этом массовая доля карбоксильных групп возрастает в 4,0–4,5 раза, а карбонильных – в 1,4–1,6 раза; происходит увеличение статической обменной емкости препарата почти в 2 раза в сравнении с исходным лигнином. Доля азота в макромолекуле лигнина возрастает в 2–10 раз. Компонентный анализ окисленного лигнина свидетельствует о том, что в результате реакции окисления деструктируется до

низкомолекулярных продуктов лигнина 15–23%, трудногидролизуемых полисахаридов – 2,5–20,0% от их первоначального содержания.

Для сравнения эффективности процесса нами была проведена оптимизация в лабораторных условиях. Оптимизация осуществлялась с использованием функции желательности, которая позволяла установить наиболее приемлемые с технологической точки зрения параметры ведения процесса окисления лигнина.

В результате обработки экспериментальных данных установлены оптимальные условия [3] ведения процесса модификации гидролизного лигнина для каждого окислителя.

На основании оптимизации получены в оптимальных условиях модифицирующие препараты гидролизного лигнина и их металлокомплексы. В лабораторных условиях определена их удерживающая способность. Установлено, что комплексон из модифицированного лигнина обладает большей удерживающей способностью в сравнении с исходным лигнином. В ряду $HNO_3 \rightarrow NaClO \rightarrow (NaNO_2+NaNO_3)$ скорость фильтрации составляет 0,03→0,06→0,09 см/мин соответственно, капиллярная влагоемкость изменяется в пределах 210→200→180 %.

Таким образом, исследование полученных препаратов позволяет сделать вывод, что металл из макромолекулы модифицированного лигнина не вымывается сразу, а переходит в почвенный раствор постепенно, действую на растения пролонгированно. Следовательно, полученные препараты можно использовать как микроэлементное удобрение пролонгированного действия.

Литература

1. Чудаков М.Н. Промышленное использование лигнина. М., 1962. 183 с.
2. Koopal L.K., van Riemsdijk W.H, Kinniburgh D.G. Humic matter and contaminants. General aspects and modeling metal ion binding // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. №12. P. 2005–2016.
3. Кебич М.С., Кандыбович И.И., Зильберглейт М.А., Черная Н.В. Оптимизация процесса конверсии гидролизного лигнина растворами азотной кислоты // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. №4. С. 117–120.

ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМНОГО ПОДХОДА К ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПОТОКА ПОЛУЧЕНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

С.А. Васильева

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А.Кадыри, 7^{б}, Ташкент (Узбекистан) E-mail: polymer@rol.uz

В статье рассматривается применение системного подхода к оптимизации процесса гидролиз-экстрагирования пектиновых веществ в опытно-промышленных условиях. При планировании экспериментов по схеме насыщенного плана *B* получено математическое описание процесса и методом крутого восхождения определен оптимальный уровень основных регулируемых технологических параметров.

Применение системного подхода, являющегося методологической основой для решения задач оптимизации технологических процессов получения пектиновых веществ (ПВ) из различного вида промышленно значимого сырья, обеспечивает возможность создания стабильной технологической системы. Для целей формирования оптимального технологического потока производства ПВ системный подход предусматривает рассмотрение каждой отдельной подсистемы (технологического процесса и аппаратной части) как самостоятельного объекта, несущего информацию стабильности. При этом решается одна из важнейших задач: разобщенные по функциональной нагрузке технологические операции могут быть сформированы в оптимальную совокупность технологии и оборудования.

ИК-спектроскопические исследования с образцами высушенной лимонной кожуры свидетельствуют о значительном содержании в ней ПВ. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в областях 1745 см$^{-1}$ (эфирно-карбонильная полоса), 1640 см$^{-1}$ (полосы поглощения валентных колебаний ионизированного карбоксила) и 960–1125 см$^{-1}$ – шесть характерных полос колебания гидроксильных групп пиранозного кольца. В ИК-спектре высушенной кожуры лимона имеется полоса поглощения с небольшой интенсивностью в области 1745 см$^{-1}$ и интенсивной полосой поглощения в 1640 см$^{-1}$. Это свидетельствует о присутствии высокоэтерифицированного пектина со степенью этерификации 68–72%. Используемое для гидролиз-экстрагирования лимонное сырье

содержит значительное количество ПВ и может являться промышленно значимым. Первой стадией в технологическом потоке производства ПВ является гидролиз-экстрагирование, представляющее собой сложный многоэтапный процесс выщелачивания. Он заключается в проникновении растворителя в поры твердого тела, растворении извлекаемых веществ, диффузии экстрагируемых веществ в капиллярах внутри твердого тела к поверхности раздела фаз и массопередачи экстрагируемых веществ в жидком растворителе от поверхности раздела фаз в ядро потока экстрагента [1]. Из перечисленных четырех стадий процесса лимитирующими общую скорость массопередачи являются, как правило, последние две, так как скорость массопереноса на первых двух стадиях значительно выше по сравнению со скоростью протекания двух последних стадий.

Процесс гидролиз-экстрагирования ПВ из лимонного сырья проводился в опытно-промышленных условиях. В реакторе с паровой рубашкой размером 1150×1430 мм, имеющем рамную мешалку диаметром 890 мм, загружалось сырье. Рамная мешалка предназначена для перемешивания суспензии и используется для интенсификации гидродинамических и массообменных процессов. При работе мешалки в реакторе возникают определенным образом направленные токи дисперсионной фазы. Если частота вращения мешалки низкая, дисперсионная фаза вращается по окружности мешалки и перемешивание с соседними слоями отсутствует. При перемешивании суспензии равномерное распределение частиц твердой фазы в жидкости достигается при такой частоте вращения, при которой осевая составляющая потока жидкости становится равной или несколько больше скорости осаждения частиц. При этом восходящий поток жидкости удерживает твердые частицы во взвешенном состоянии, препятствуя их осаждению. Для образования вторичных потоков и вихревого движения, которые приводят к интенсивному перемешиванию суспензии, необходимо придать мешалке оптимальное количество оборотов.

В опытно-промышленных условиях необходимо обеспечить постановку минимального числа экспериментов. В целях достижения данного обязательного условия для установления оптимального режима проведения гидролиз-экстрагирования был использован насыщенный план типа *B*, при котором достигается требуемое минимальное число опытов [2]. В качестве основных независимых управляемых технологических параметров, подлежащих оптимизации, были выбраны:

z_1 – время гидролиз-экстрагирования, мин; z_2 – скорость вращения мешалки, об/мин, z_3 – измельченность сырья, мм; z_4 – соотношение твердой фазы (лимонных выжимок) к жидкой (0,15% водный раствор соляной кислоты) – Т : Ж. В качестве выходного параметра было взято количество пектина в экстракционном растворе – y, %. Исходные условия, матрица планирования и результаты проведения гидролиз-экстрагирования при различных условиях приведены в таблице.

Характеристики			Факторы			
			время экстрагирования, мин	скорость вращения мешалки, об/мин	измельченность сырья, мм	Т : Ж
			z_1	z_2	z_3	z_4
Основной уровень z_{i0}			90	55	6,2	1 : 9
Интервал варьирования Δz			38	20	3,5	1 : 10
1-й уровень +1,276			120	82	8,0	1 : 5
2-й уровень +0,894			107	72	7,4	1 : 6
3-й уровень –0,724			75	40	5,0	1 : 8
Кодовые значения	x_1	x_2	x_3	x_4	$\overline{y}$	y
Опыт 1	+1,276	–0,724	–0,724	–0,724	19,2	19,0
» 2	–0,724	+1,276	–0,724	–0,724	18,4	18,2
» 3	–0,724	–0,724	+1,276	–0,724	15,2	15,4
» 4	–0,724	–0,724	–0,724	+1,276	14,9	14,6
» 5	+0,894	+0,894	+0,894	+0,894	20,8	20,5

Такой план позволяет получить линейное уравнение регрессии $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4$, которое используется для проведения крутого восхождения [3]. Метод крутого восхождения выбран как оптимальный в смысле минимизации затраты времени и числа опытов по сравнению с классическим методом пофакторного изучения для достижения наибольшего выхода целевого продукта в промышленных условиях. Обработка опытных данных процесса гидролиз-экстрагирования производится по формулам:

$$\nu_i = \frac{z_{i\max} - z_{i\min}}{2\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{u=1}^{N}(z_{iu} - \overline{z_i})^2}}; \qquad \overline{z_i} = \frac{1}{N}\sum_{u=1}^{N} z_{iu}; \tag{1}$$

$$b_i = \frac{1}{N} \nu_i^2 \sum_{u=1}^{N} x_{iu} y_u ; \qquad (2)$$

$$z_i = z_{i\min} + (x_i - x_{i\min})(z_{i\max} - z_{i\min}) \cdot \frac{1}{2} \qquad (3)$$

В итоге расчетов было получено уравнение:

$$y = 11{,}729 + 2{,}423 z_1 + 1{,}562 z_2 + 0{,}531 z_3 + 2{,}821 z_4 .$$

Проведенный статический анализ показал значимость всех регрессионных коэффициентов b_i, i=1, …, 4. По уравнению было рассчитано направление крутого восхождения. В итоге реализации метода были получены оптимальные условия процесса: z_1=90 мин; z_2=45 об/мин; z_3=3,5 мм; z_4=1 : 10. Выход процесса составил 19,3%. В начале процесса идет замедление выхода. После 30 мин быстро нарастает выход ПВ в жидкую фазу, длящийся до 60–65 мин. Далее происходит падение выхода и выравнивание концентрации (до 95 мин), и процесс замедляется. Полученные данные согласуются с данными теории гидролиз-экстрагирования. Кроме того, процесс гидролиз-экстрагирования на последних двух участках осложняется тем, что в раствор выделяется высокомолекулярное соединение – биополимер, и по мере увеличения его концентрации растет вязкость раствора, что затрудняет дальнейшее проникновение жидкой фазы в клетки пектинсодержащего сырья. Полученный лимонный пектиновый экстракт представляет собой подвижную жидкость, слегка окрашенную в светло-желтый цвет.

Литература

1. Кавецкий Г.Д., Васильев Б.В. Процессы и аппараты пищевой технологии. М., 1999. 252 с.
2. Демиденко Е.З. Оптимизация и регрессия. М., 1989. С. 91–95.
3. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей: Справочник / Под ред. В.В. Налимова. М., 1982. С. 352.

РАСЧЕТ ПАРЦИАЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Т.М. Владимирова, О.М. Соколов, С.И. Третьяков

Архангельский государственный технический университет, Архангельск (Россия) E-mail: tretyakov@agtu.ru

Процесс парциальной конденсации многокомпонентных смесей не имеет достаточного математического описания, в литературе делается лишь ссылка на аналогию с дистилляцией. Анализ уравнений расчета парциальной конденсации многокомпонентной смеси, представленный в литературных источниках, установил, что итоговые уравнения ошибочны.

Нами сделана попытка разработки математического описания процесса парциальной конденсации многокомпонентных смесей, осложненного условиями глубокого вакуума и при неизотермических условиях. Для каждого из компонентов фазовое равновесие представим в виде уравнения:

$$y_i = k_i \cdot x_i, \tag{1}$$

где y_i, x_i, – содержание данного компонента в состоянии равновесия в паре и жидкости соответственно; k_i – коэффициент, который зависит от давления и температуры.

Расчет ведем по тяжелолетучему компоненту, для которого уравнение равновесия представим в форме:

$$y_1 = k_1 \cdot x_1, \tag{2}$$

тогда для остальных компонентов справедливо:

$$\frac{y_i}{y_1} = \frac{k_i}{k_1} \cdot \frac{x_i}{x_1}. \tag{3}$$

Относительная летучесть i-го компонента по тяжелолетучему компоненту:

$$\alpha_{i1} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_1}{x_1}} = \frac{k_i}{k_1}. \qquad (4)$$

Допустим, что в данный момент в конденсатор поступает G молей пара. За бесконечно малый промежуток времени в нем сконденсируется dG молей пара, в жидкость перейдет число молей i-го компонента, равное:

$$dN_i = x_i \cdot dG\,. \qquad (5)$$

Количество молей этого компонента во входящем паре:

$$N_i = y_i \cdot G\,. \qquad (6)$$

Аналогично составим уравнения для первого (тяжелолетучего) компонента:

$$N_1 = y_1 \cdot G\,. \qquad (7)$$

$$dN_1 = x_1 \cdot dG\,. \qquad (8)$$

Умножая числитель и знаменатель левой части уравнения (3) на G, а правой на dG, с учетом уравнений (5–8), получим:

$$\frac{N_i}{N_1} = \alpha_{i1} \cdot \frac{dN_i}{dN_1}\,. \qquad (9)$$

Принимая относительную летучесть α_{i1} постоянной, независящей от концентрации, интегрируя последнее уравнение, получим:

$$\ln\frac{N_1}{N_{1H}} = \alpha_{i1} \cdot \ln\frac{N_i}{N_{iH}}, \qquad (10)$$

где $N_{1н}$, $N_{iн}$,– начальные количества 1-го и i – го компонентов.

Заменяя N_1 на выражение (8), N_i – на выражение (6), получим:

$$\ln\left(\frac{y_i \cdot G}{y_{iH} \cdot G_H}\right) = \alpha_{i1} \cdot \ln\left(\frac{y_i \cdot G}{y_{iH} \cdot G_H}\right). \qquad (11)$$

С учетом того, что $G = G_н - L$, $G/G_н = 1 - L/G_н$, получим:

$$\ln\left[\frac{y_1}{y_{1H}}\cdot\left(1-\frac{L}{G_H}\right)\right]=\alpha_{i1}\cdot\ln\left[\frac{y_i}{y_{iH}}\cdot\left(1-\frac{L}{G_H}\right)\right]. \qquad (12)$$

Принимая, что степень конденсации e имеет вид: $e = L/G_н$, уравнение (12) примет вид:

$$\ln\left[\frac{y_i}{y_{1H}}\cdot(1-e)\right]=\alpha_{i1}\cdot\ln\left[\frac{y_i}{y_{iH}}\cdot(1-e)\right] \qquad (13)$$

Уравнение (13) можно записать в виде:

$$\alpha_{i1}\cdot\ln\frac{(1-e)}{y_{iH}}+\alpha_{i1}\cdot\ln y_i=\ln\left[(1-e)\cdot\frac{y_1}{y_{1H}}\right]. \qquad (14)$$

Разделив обе части уравнения на α_{i1}, после преобразования получим:

$$\ln y_i=\ln(1-e)\cdot\left(\frac{1}{\alpha_{i1}}-1\right)+\frac{1}{\alpha_{i1}}\cdot\ln\frac{y_1}{y_{1H}}+\ln y_{iH}\,. \qquad (15)$$

Это уравнение (15) позволяет определить состав несконденсированного пара при степени конденсации, используя метод последовательных приближений. Проверка окончания вычислений производится по условию: $\Sigma y_i = 1$.

Состав жидкости (конденсата) для степени конденсации, соответствующей заданному составу пара, определяется по уравнению материального баланса парциального конденсатора.

При парциальной конденсации изменяется давление и температура, что необходимо учитывать при расчете относительной летучести компонентов. Упругость паров компонентов таллового масла в зависимости от температуры может быть рассчитана по уравнению Антуана:

$$\lg P_i = A_i + B_i/(273+t), \qquad (16)$$

где A_i, B_i –эмпирические коэффициенты; P_i – упругость паров компонента; t –температура, ºС.

После аппроксимации зависимости коэффициента относительной летучести от температуры установлены коэффициенты уравнения зависимости $\alpha_i = f(t_i)$ в виде полинома второй степени:

$$\alpha_i = B_{oi} + B_{1i} \cdot t + B_{2i} \cdot t^2 . \qquad (17)$$

На основании полученных зависимостей разработан алгоритм и программа расчета парциальной конденсации для определения состава продуктов разделения таллового масла. Результаты расчета составов многокомпонентных смесей соответствуют производственным данным и дают возможность определять оптимальные режимы работы системы парциальной конденсации.

ОСОБЕННОСТИ КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ α-ПИНЕНА И КАМФЕНА

А.Б. Радбиль, Ю.А. Шкапова, Т.А. Журинова, Б.А. Радбиль

ООО «Научно-внедренческая фирма Лесма»,
Московское шоссе, 85, г. Н. Новгород, 603079 (Россия)
E-mail: radlesma@sandy.ru

Известно, что такие монотерпеновые углеводороды (МТУВ), как α-пинен и камфен, обладая реакционно-способной мостиковой циклической структурой с двойной связью, в присутствии кислотных катализаторов сравнительно легко вступают в реакции присоединения, алкилирования, изомеризации, полимеризации и др., что широко используется при разработке технологий для организации промышленного производства различных продуктов на основе скипидара. Однако, несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению кислотно-катализируемых превращений α-пинена и камфена, многие важные и принципиальные вопросы, связанные с протеканием этих процессов, остаются невыясненными или дискуссионными.

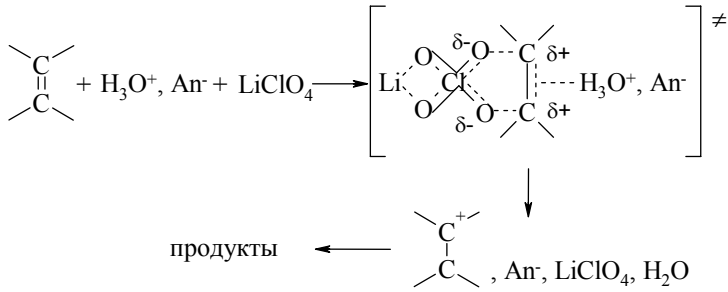
Одним из таких недостаточно изученных, по нашему мнению, процессов является гидратация камфена. В результате проведенных нами исследований кислотно-катализируемой гидратации камфена установлено, что высокую каталитическую активность в данной реакции проявляют гетерополикислоты (ГПК) структуры Кеггина, содержащие гетерополианион $XM_{12}O_{40}^{x-8}$ (X – центральный атом (P(V), Si(IV) и др.); x – степень его окисления; M – в большинстве случаев молибден, вольфрам), а также ГПК с гетерополианионом $XM_{12}O^{x-12}{}_{42}$. В частности, гомогенная гидратация камфена при температуре 65 °C в среде органических растворителей в присутствии $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ и $H_8SiW_{12}O_{42}$ приводит к образованию изоборнеола с выходом около 50% и селективностью 99%. Данная реакция является обратимой с константой равновесия, близкой к 1. Показана возможность многократного использования ГПК в качестве катализатора после их регенерации. При этом не снижается ни выход изоборнеола, ни селективность процесса. Следует особо отметить, что природа гетерополианиона не оказывает практически никакого влияния на кинетические характеристики и состав продуктов реакции.

Эффективным катализатором гидратации камфена оказалась и $HClO_4$, в присутствии которой доля изоборнеола в реакционной смеси достигала 47%. Однако для реализации этого необходима в шесть раз более высокая концентрация $HClO_4$ по сравнению с использованием в аналогичных условиях ГПК. В присутствии H_2SO_4 доля изоборнеола в реакционной смеси не превышала 15%, а при катализе H_3PO_4 – 3%.

Известно, что по степени уменьшения констант кислотности и функций кислотности Гаммета в большинстве водно-органических смесей изученные нами кислоты можно расположить в следующий ряд: ГПК >> $HClO_4 \geq H_2SO_4 > H_3PO_4$. Поэтому более высокая эффективность ГПК, как кислотных катализаторов гидратации камфена до изоборнеола, по сравнению с $HClO_4$ и особенно с H_2SO_4 и H_3PO_4, по-видимому, связана с тем, что ГПК являются более сильными бренстедовскими кислотами. С другой стороны, следует, что $HClO_4$ близка по силе к H_2SO_4 и незначительно превышает H_3PO_4, поэтому высокая каталитическая активность $HClO_4$ в процессе гидратации камфена является ее специфической особенностью. Проведенные нами исследования по влиянию добавок $LiClO_4$ на скорость гидратации камфена и соотношение продуктов реакции, катализируемой $HClO_4$, показали, что такая особенность $HClO_4$ обусловлена участием в процессе катализа наряду с

сольватированным протоном H_3O^+ и перхлоратного аниона $^-ClO_4$ в составе ионной пары $[H_3O^+ \cdot {}^-ClO_4]$, образование которых характерно для растворов сильных кислот высокой концентрации.

Добавки $LiClO_4$ к катализатору H_2SO_4, а также и к ГПК приводят к существенному ускорению гидратации камфена и росту содержания изоборнеола, если в данных условиях его концентрация меньше равновесной. Мы полагаем, что в этом случае анион $^-ClO_4$, имеющий делокализованный заряд и обладающий слабыми нуклеофильными свойствами, оказывая нуклеофильное содействие, приводит к снижению свободной энергии активации, которая необходима для преодоления электростатического взаимодействия между H_3O^+ и анионом кислоты в An^- ионной паре $[H_3O^+ \cdot An^-]$. Таким образом, в присутствии соли, кроме маршрута реакции с катализатором H_3O^+, начинает играть заметную роль направление процесса, в котором катализатором является ионная пара $[H_3O^+ \cdot An^-]$.



При невысоких концентрациях H_2SO_4 и ГПК увеличение скорости реакции в присутствии $LiClO_4$ может происходить также и по механизму неспецифического солевого эффекта из-за изменения коэффициентов активности реагентов и переходного состояния, которые определяются ионной силой раствора и не зависят от природы ионов.

Специфическое влияние аниона $^-ClO_4$, по-видимому, проявляется и в катализируемой $HClO_4$ гидратации α-пинена в гетерогенных гомофазных условиях. Так, при температуре реакции 30–35°С в присутствии $HClO_4$ в отличие от H_2SO_4, H_3PO_4 и даже ГПК удается получить терпеновые спирты с выходом около 90% при практически 100%-ной конверсии α-пинена. При этом доминирующим компонентом спиртовой фракции является терпингидрат (ТГ), количество которого составляет около 95%.

Главной же особенностью $HClO_4$, как катализатора, в этом процессе является узкий интервал ее концентрации в воде – 25–28%, при котором образуется указанное количество ТГ в реакционной смеси. Исследования по влиянию добавок $LiClO_4$ к H_2SO_4 на состав продуктов гидратации α-пинена подтвердили, что указанная особенность $HClO_4$ связана с участием в процессе катализа аниона $^-ClO_4$. Однако в этом случае механизм каталитического действия $^-ClO_4$ нами пока не установлен. Тем не менее на основании полученных результатов по гидратации α-пинена в присутствии водного раствора $HClO_4$ нами разработана и внедрена в производство технология получения ТГ, соответствующего требованиям Государственной фармакопеи РФ.

Предметом наших исследований явилась и кислотно-катализируемая реакция алкоксилирования камфена. Показано, что так же, как и в случае гидратации, наиболее эффективными катализаторами реакции камфена со спиртами различной природы оказались ГПК. В результате данной реакции с высоким выходом и селективностью образуются соответствующие алкилизоборниловые эфиры (табл.).

Как видно из приведенной таблицы, в присутствии ГПК в реакцию с камфеном вступают спирты, имеющую самую различную природу и пространственное строение. В результате реакции в относительно мягких условиях с высоким выходом и селективностью можно получать изоборниловые эфиры не только низкомолекулярных первичных спиртов C_1-C_4, но и спиртов с более сложной и разветвленной структурой – вторичных и даже третичных. Следует особо отметить, что изоборниловые эфиры третичных спиртов, которые получены нами впервые именно в присутствии ГПК, при катализе многими другими катализаторами, такими как H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, HCl, и HNO_3, не образуются. Эту особенность ГПК можно объяснить тем, что они в силу своей природы способны осуществлять специфическую координацию молекул органических реагентов, вызывая активацию последних, тем самым оказывая влияние на ход кислотно-катализируемых реакций.

Кинетические исследования показали, что алкоксилирование камфена в присутствии кислотных катализаторов является также обратимой реакцией (прямая реакция псевдопервого порядка). Определены основные кинетические характеристики процесса, энергия активации и термодинамические константы. Зависимость константы скорости прямой реакции от природы спирта описывается уравнением Тафта.

Результаты алкоксилирования камфена в присутствии ГПК

Исходный спирт	Выход эфира, %	Селективность по эфиру, %	Физико-химические свойства эфира		
			массовая доля основного. вещества (ГЖХ), %	температура кипения, °С/мм рт. ст	показатель преломления, n_D^{20}
Метиловый	85,0	93,0	99,0	77/15	1,4664
Этиловый	83,5	94,8	99,2	84/15	1,4585
н-пропиловый	82,0	96,0	99,2	91/20	1,4565
изо-бутиловый	83,0	96,0	99,0	120/20	1,4570
н-бутиловый	83,5	96,0	99,0	118/15	1,4592
Амиловый	80,5	96,2	98,2	126/5	1,4601
Гексиловый	81,8	96,3	98,4	144/5	1,4611
Гептиловый	82,7	97,1	97,9	167/5	1,4620
Аллиловый	72,4	94,0	97,0	138-140/10	1,4726
Бензиловый	78,8	96,5	97,0	223-225/10	1,5780
изо-пропиловый	78,0	99,5	99,3	96/5	1,4538
втор-бутиловый	70,6	97,8	98,5	145/40	1,4582
втор-амиловый	68,0	97,6	97,6	130/20	1,4650
Циклогексиловый	62,7	96,3	99,0	161/5	1,4771
трет-бутиловый	50,5	98,3	99,3	173/20	1,4768
3-метилпентанол-3	20,6	95,2	97,8	174/5	1,4812

При алкоксилировании более реакционноспособного по сравнению с камфеном α-пинена, наряду с соответствующими простыми эфирами терпинеола и некоторых других терпеновых спиртов ряда ментана, в продуктах реакции выявлено образование простых эфиров борнеола и фенхола, а также моно- и бициклических МТУВ, образующихся в результате изомеризации α-пинена, которая сопровождает его алкоксилирование.

Существенный интерес среди кислотно-катализируемых превращений α-пинена представляет его полимеризация, поскольку продукты этой реакции – жидкие. Твердые высокоплавкие политерпеновые смолы (ПТС) имеют большое практическое значение, а получить высокоплавкие ПТС из α-пинена сложно из-за особенностей строения его молекулы, двойная связь в которой стерически затруднена для роста полимерной цепи.

Однако в результате полимеризации α-пинена, катализируемой бинарной системой $AlCl_3/SbCl_3$ при температуре 0 °С и ниже, нами получены ПТС (выход 81–84%) с температурой размягчения до 115 °С и

молекулярной массой 600–800. Показано, что добавки ГПК PW_{12} и $SiMo_{12}$ к смеси $AlCl_3/SbCl_3$ позволяют снизить концентрацию металлогалоидов при получении ПТС с указанными физико-химическими свойствами.

Известно, что полимеризация α-пинена в присутствии кислот Льюиса протекает по катионному механизму по двум направлениям: с образованием димеров МТУВ и их более высокомолекулярных фрагментов, так называемых политерпенов (ПТ). Исключительно высокую активность бинарной каталитической системы $AlCl_3/SbCl_3$, приводящей к получению в основном ПТ, можно объяснить природой комплексного инициатора – $[SbCl_4]^+[Al_2Cl_7]^-$, способствующего стабилизации растущего карбониевого иона. Одновременно с этим подавляется маршрут димеризации МТУВ. Низкотемпературная полимеризация α-пинена сопровождается кислотно-каталитическими изомеризационными превращениями МТУВ по карбонийионному механизму с образованием пара-цимола, камфена, дипентена и терпинолена и дальнейшей полимеризацией дипентена и терпинолена.

Эффективность же содействия ГПК в процессе полимеризации α-пинена может быть связана как с тем, что они, являясь сильными бренстедовскими кислотами, способствуют карбонийионным превращениям с образованием стерически благоприятного для роста полимерной цепи третичного катиона, так и со способностью ГПК (как отмечалось выше) осуществлять специфическую координацию молекул органических реагентов.

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПУТЬ ПЕРЕРАБОТКИ СКИПИДАРА

И.В. Локтионова[1], А.Б. Радбиль[2,3], Б.А. Золин [3], Б.А. Радбиль[2], Е.П. Кулагин [1]

[1]Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет ул. Ильинская, 65, Н. Новгород, 603000 (Россия)

[2] ООО «Научно-внедренческая фирма Лесма», Московское шоссе, 85, г. Н. Новгород, 603079 (Россия) E-mail: radlesma@sandy.ru

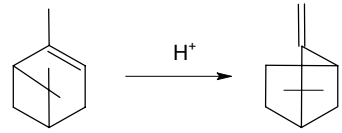
[3] ОАО «Лесосибирский канифольно-экстракционный завод», ул. Привокзальная, 2, Лесосибирск, Красноярский край, 662544 (Россия) E-mail: postmaster@lkez.krasnoyarsk.ru

Российская Федерация является крупнейшей в мире лесной державой, где произрастает более трети мировых запасов хвойных деревьев. Лес является возобновляемым сырьем, поэтому живица и получаемый в результате ее переработки скипидар – это уникальные и практически неисчерпаемые источники для получения экологически чистых и биологически активных продуктов.

Длительное время скипидар рассматривался преимущественно как растворитель для лакокрасочных материалов и в РФ не находил квалифицированного применения. По мере развития знания о химических превращениях компонентов скипидара и появления новых технологических возможностей был взят курс на квалифицированное использование скипидара с получением на его основе ценных продуктов для самых различных отраслей народного хозяйства.

Присутствие в структуре монотерпеновых углеводородов, входящих в состав скипидара, двойных связей и мостиковых циклических структур определяет их химическую реакционноспособность: им свойственны реакции присоединения, алкилирования, изомеризации, полимеризации и др. Одним из типов реакций, которые могут быть положены в основу глубокой переработки скипидара, является кислотно-каталитическая изомеризация монотерпеновых углеводородов.

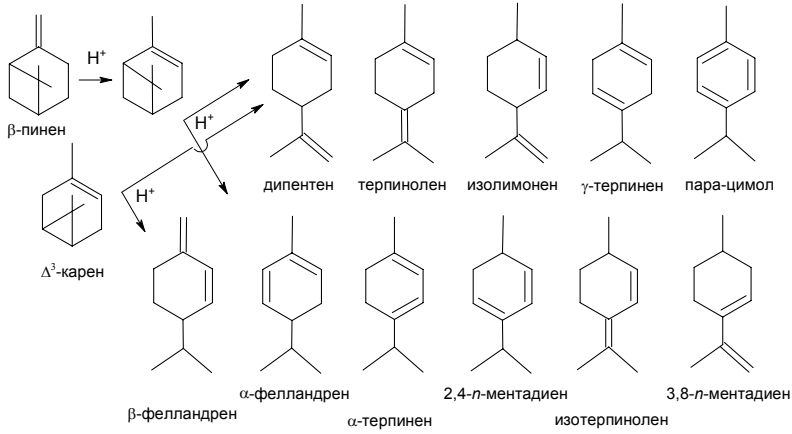
Известно, что в присутствии кислотных катализаторов α-пинен и другие монотерпеновые углеводороды, входящие в состав скипидара, продуцируемого отечественными деревьями хвойных пород, претерпевают существенные изомеризационные превращения. Причем состав продуктов, как показывают многочисленные исследования, коренным образом зависит от условий ведения процесса изомеризации. Поэтому варьируя основные технологические параметры изомеризации α-пинена или скипидара, можно осуществлять процесс в направлении получения того или иного целевого продукта. Один из таких продуктов – камфен, образующийся в результате изомеризации α-пинена путем расширения четырехчленного цикла с сохранением бициклической мостиковой структуры, выпускается уже давно в промышленном масштабе и ранее использовался в качестве промежуточного продукта в синтезе камфары.



α-пинен камфен

В настоящее время камфен является ценнейшим сырьем для синтезов на его основе различных терпеновых соединений с бициклической структурой: спиртов, простых и сложных эфиров, азот-, хлор- и серосодержащих производных. Подавляющее большинство таких соединений обладает биологической активностью, а некоторые из производных – анти-Вич активностью.

Другими перспективными продуктами, получаемыми в результате изомеризационных превращений компонентов скипидара в присутствии кислотных катализаторов, является смесь моноциклических монотерпеновых углеводородов (МЦМТУВ), образующихся в результате раскрытия четырехчленного цикла α-пинена и трехчленного цикла Δ^3-карена, а именно: дипентен, терпинолен, γ-терпинен, изолимонен, парацимол, а также ментадиены, с сопряженными двойными связями. Раскрытию четырехчленного цикла β-пинена, также присутствующего в скипидаре, предшествует его изомеризация в α-пинен.



Нами определены условия ведения изомеризации, обеспечивающие получение изомеризованного скипидара с выходом около 80% и содержанием в нем МЦМТУВ с массовой долей до 92%. Причем в данных условиях ведения процесса высокий выход изомеризованного скипидара с указанным содержанием МЦМТУВ достигается при использовании в качестве исходного сырья скипидара независимо от его происхождения. В качестве побочного продукта из-за сопровождающей кислотно-катализируемые изомеризационные превращения скипидара полимеризации монотерпеновых углеводородов образуются политерпены, представленные в основном ди- и тримерами монотерпенов.

Смесь МЦМТУВ с высоким содержанием так называемых сопряженных ментадиенов используется за рубежом в лакокрасочном, электротехническом и некоторых других производствах. В отличие от обычного скипидара, сопряженные ментадиены имеют лучшую растворяющую способность, легко окисляются кислородом воздуха с образованием практически бесцветных продуктов и по этой причине более перспективны в качестве растворителя лакокрасочных материалов, чем скипидар.

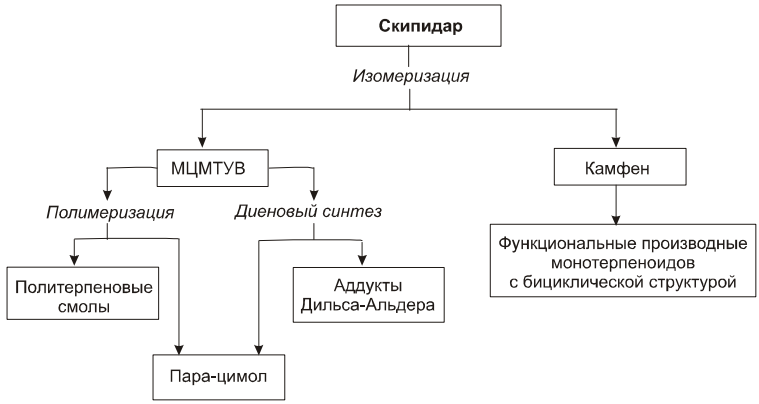
Кроме того, сопряженные ментадиены сравнительно легко могут вступать в реакцию с различными диенофилами с образованием продуктов Дильса-Альдера, которые находят эффективное применение в составах герметиков и некоторых резиновых смесей.

Показано, что после обработки полученного изомеризованного скипидара малеиновым ангидридом в продуктах реакции существенно

уменьшается и массовая доля ментадиенов с несопряженными двойными связями, таких как дипентен, терпинолен, изолимонен и γ-терпинен. Полученные нами результаты согласуются с имеющимися в научно-технической литературе сведениями об обратимости изомеризационных превращений *п*-ментадиенов в кислых средах, которые осуществляются по карбонийионному механизму. Сопряженные ментадиены, взаимодействуя с диенофилом, смещают устанавливающееся в условиях реакции равновесие между *п*-ментадиенами в свою сторону, и поэтому в диеновый синтез с участием МЦМТУВ вовлекаются ментадиены с несопряженными двойными связями. Пара-цимол, который не взаимодействует с диенофилом, может быть легко отделен из полученной реакционной смеси путем дистилляции и использоваться в качестве самостоятельного продукта, либо как сырья для дальнейших синтезов.

Другим перспективным направлением использования МЦМТУВ является их полимеризация в присутствии кислотных катализаторов с получением жидких и особенно твердых политерпеновых смол. Показано, что в зависимости от катализатора и условий ведения процесса можно получать политерпеновые смолы с заранее заданными физико-химическими и потребительскими свойствами. Следует отметить, что и в этом случае в качестве самостоятельного товарного продукта может быть получен пара-цимол, который не подвергается полимеризации и легко отделяется от политерпеновой смолы путем дистилляции полимеризованных МЦМТУВ.

Результаты проведенных нами исследований положены в основу разработки технологии комплексной переработки скипидара по следующей схеме:



Реализацию указанной схемы планируется осуществить в условиях ОАО «Лесосибирский КЭЗ» (г. Лесосибирск, Красноярский край). Несомненно, что глубокая переработка скипидара и выпуск на этой основе товарной продукции с заданными свойствами конечного назначения экономически более выгодны, чем производство скипидара как такового.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФИЛЬТРОВАНИЯ БИОПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕКТИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

С.Ш. Рашидова, Н.Л. Воропаева, С.А. Васильева

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А. Кадыри, 7^{б}, Ташкент (Узбекистан) E-mail: polymer@rol.uz

Получение пектиновых веществ из различных отходов растительного происхождения (лимонных, яблочных, тыквенных и др. выжимок) в условиях опытно-промышленного производства представляет цепочку взаимосвязанных технологических процессов, каждый из которых имеет самостоятельное существенное значение: гидролиз-экстрагирование, центрифугирование, вакуум-концентрирование, вакуум-фильтрация и распылительная сушка с последующей очисткой конечного продукта этиловым спиртом для использования в качестве медицинского препарата и пищевой добавки в широком спектре отраслей пищевой промышленности. В зависимости от вида пектинсодержащего сырья технологические параметры получения пектинов могут изменяться [1].

В производстве пектиновых веществ одной из важнейших стадий является фильтрование. Фильтрование осуществляли в горизонтальной центрифуге фильтрующего типа, где происходил процесс разделения неоднородной системы – обеспектиненного сырья и различных пектиновых экстрактов (лимонных, яблочных, тыквенных) через пористую фильтрующую перегородку – сетчатый барабан, внутренняя поверхность которого обтянута тканью. Перед нами стояла задача установления возможности использования центрифуги данного вида в процессе фильтрования пектиновой пульпы и оптимизация параметров ее функ-

ционирования. Интенсивность фильтрования зависит от качества пульпы, полученной на стадии гидролиз-экстрагирования. Дисперсная система должна быть с пониженным сопротивлением осадка, без слизистых и коллоидных веществ. Поэтому нами было проведено исследование влияния гидромодуля 1 : 4, 1 : 6, 1 : 8 и 1 : 10 на распределение частиц по размерам. После экстрагирования пульпу анализировали на приборе ФС-151 [2, 3].

Установлено, что использование гидромодуля 1 : 4 приводит к значительной неоднородности дисперсной среды. Доля крупных частиц (100–500 мкм) довольно большая – 40%. С увеличением гидромодуля до 1 : 6 и далее до 1 : 8 происходит значительное дробление, связанное с возрастанием жидкой фазы и количеством пустот в единице объема, в результате чего повышается однородность частиц по размерам. Так, при гидромодуле 1 : 6 частицы 25–50 мкм составляют 67% общего количества, а при 1:8 их число возрастает до 75%. При соотношении 1 : 10 доля частиц с размером 25–50 мкм практически не изменялась. Число частиц с более крупными размерами начинало возрастать. Это обстоятельство, по-видимому, объясняется следующим образом. При работе рамной мешалки с установленным оптимальным количеством оборотов в экстракторе возникают определенным образом направленные токи дисперсионной фазы с образованием вторичных потоков и вихревого движения, которые приводят к интенсивному перемешиванию суспензии и образованию пустот – каверн, которые приводят к дроблению частиц [4–6].

Большое влияние на ход процесса фильтрования оказывала начальная стадия – образование обеспектиненного осадка, который характеризовался уменьшением порозности в результате уплотнения, т.е. являлся сжимаемым осадком. Структура образования начальных слоев осадка оказывала значительное влияние на структуру всего слоя и как следствие на общее сопротивление. Кроме того, в начале процесса скорость фильтрата была максимальна, что приводило к быстрой закупорке пор фильтрующей перегородки и быстрому увеличению сопротивления.

Для устранения данных отрицательных явлений и поддержания на оптимальном уровне основных параметров режима фильтрования было установлено, что при выбранных геометрических размерах центрифуги скорость вращения барабана должна составлять 1400–1700 об/мин. Для уменьшения вязкости и плотности исследуемых видов суспензии и в

целях улучшения проведения процесса фильтрования температура пектиновой пульпы поддерживалась на уровне 65 ºС.

Зависимость содержания влаги в осадке W (%) от числа оборотов n барабана анализировалась при помощи регрессионного анализа. При этом определялись параметры эмпирической линейной зависимости $W(n)= b_1 n + b_0$. При вводе опытных данных из $N=4$ пар $W(n)$: *88,4(490); 72(1100); 63,0(1400;) 44,0(1700)* зависимость имеет вид:

W(n)=107,8478 - 0,034974n. Зависимость предусматривает вычисление W по заданному значению n [7].

Известно, что характеристики фильтрующих материалов лавсана, капрона, орлона, батиста и бельтинга (форма и размер пор) значительно влияют на ход и эффективность процесса фильтрования [8]. Поэтому подбор фильтрующей перегородки проводился опытным путем. Было установлено, что наиболее подходящим фильтрующим материалом для потока пектиновых экстрактов оказался бельтинг, являющийся относительно плотной тканью, способной оказывать сопротивление разрывам и деформирующим усилиям. При содержании в пектиновых экстрактах фильтруемых твердых частиц ≥ 30 мкм и небольшого количества мелкодисперсных частиц проникновение их в пористый фильтрующий слой и отложение на стенках пор бельтинга практически не наблюдалось.

После центрифугирования у пектиновых экстрактов, полученных в присутствии различных кислот, определяли физико-химические показатели. Как установлено, центрифугирование способствовало удалению гельфракций, фосфорно- и сернокислых солей кальция, магния, железа и цинка, высокомолекулярных красящих веществ, находящихся в пектиновых экстрактах. Например, молекулярная масса лимонного пектина после центрифугирования составила $37 \cdot 10^4$. Полученные результаты послужили основой для анализа возможности изменения некоторых конструктивных особенностей центрифуги для более оптимального функционирования. Известно, что цикл τ работы центрифуги складывается из ряда операций: разгон барабана, продолжительность 0,5÷1 мин, наполнение барабана 1,5÷30 мин, центрифугирование 2÷40 мин, торможение и выгрузка осадка 5÷20 мин. Полная продолжительность цикла τ с ручной выгрузкой определяется как сумма времени отдельных операций. Величина τ колеблется в очень широких пределах от 7 до 180 мин [9, 10]. Для уменьшения времени выгрузки обеспектиненных жомов предлагается внутри вращающегося барабана диа-

метром 500 мм, высотой 400 мм установить сетчатый вращающийся барабан диаметром 300 мм и высотой 250 мм.

Внутренний вращающийся барабан имеет легко съемный фильтрующий материал батист для удаления осадка, который будет задерживать крупные частицы ≥ 30 мкм. В наружном сетчатом вращающемся барабане установлен фильтрующий материал бельтинг, который будет иметь больший срок использования между очистками, так как основная масса твердого осадка будет улавливаться внутренним барабаном. Напряженность создаваемого в центрифуге поля центробежных сил характеризуется фактором разделения *Ф*:

$$Ф = \frac{\omega^2 \cdot R}{g},$$

где $\omega = \frac{\pi n}{30}$ – угловая скорость *рад/с*; *n* – число оборотов барабана центрифуги, *R* – радиус барабана; *g* – ускорение силы тяжести, равное 9,81 м/с [10].

$$\omega = \frac{3{,}14 \cdot 1140}{30} = 119{,}3 \ рад/с, \ Ф_1 = \frac{\omega^2 \cdot R}{g} = 363, \ Ф_2 = \frac{\omega^2 \cdot r}{g} = 218 \cdot$$

где $Ф_1$ – фактор разделения наружного барабана; $Ф_2$ – фактор разделения внутреннего барабана, *R=250 мм* – радиус наружного барабана; *r=150 мм* – радиус внутреннего барабана.

При данных факторах разделения содержание влаги в пектиновых осадках составило 44,0%, т.е. степень обезвоживания осадка не была высокой. Достичь высокой степени отгона фугата из уплотненного осадка весьма сложно, так как в начале и середине процесса центрифугирования удаляется наружный слой жидкости с большей плотностью, внутренний же слой более легкой жидкости удерживается молекулярными силами и с трудом вытесняется.

Фактор разделения *F* может быть повышен посредством увеличения радиуса барабана и в еще большей степени – увеличением числа оборотов. Однако увеличивать размер радиуса и число оборотов можно только до известных пределов, определяемых механической прочностью барабана.

Расчеты показали, что фактор разделения у внутреннего барабана меньше, чем у наружного, т.е. на наружный барабан по твердому осадку приходится меньшая нагрузка. Данное обстоятельство в период удаления обеспектиненного осадка приводит к увеличению времени использования фильтрующего материала бельтинг и дополнительной очистке фильтрата от различного рода включений (высокомолекулярных красящих веществ и моносахаров). В целом данное усовершенствование позволит повысить производительность центрифуги при производстве пектиновых веществ.

Литература

1. Пектин. Производство и применение / Под ред. Н.С. Карповича. Киев. 1989. 87 с.
2. Васильева С.А., Семенова Л.Н., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. Влияние гидромодуля на процесс дробления лимонного жома // Book of abstracts, Het West-Indisch Huis, тезисы, Amsterdam, The Netherlands, February 5-7 th, 2003.
3. Rashidova S.Sh, Vasiljeva S.A., Voropaeva N.L., Ruban I.N. The methods of achievement of polysaccharides obtaining processes effectivity // Book of abstracts, Het West-Indisch Huis, тезисы. Amsterdam, The Netherlands, February 5-7 th, 2003.
4. Васильева С.А., Семенова Л.Н., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. К проблеме производства цитрусовых веществ // Book of abstracts, Het West-Indisch Huis, тезисы. Amsterdam, The Netherlands, February 5-7 th, 2003.
5. Rashidova S. Sh, Semenowa L.N., Vasiljeva S.A., Voropaeva N.L., Ruban I.N. Searching for new raw materials and development of wasteless technology for pectin preparation from citrus cultures // Conference Proceedings «5th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds», May 20-23, 2003, Tashkent, Uzbekistan.
6. Rashidova S.Sh, Vasiljeva S.A., Voropaeva N.L., Ruban I.N. Pectin as an additive to products of food purposes // Conference Proceedings «5th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds», May 20-23, 2003, Tashkent, Uzbekistan.
7. Rashidova S. Sh, Semenowa L.N., Vasiljeva S.A., Voropaeva N.L., Ruban I.N. Some peculiarities of lemon pectin extracts filtration process // Conference Proceedings «5th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds», May 20-23, 2003, Tashkent, Uzbekistan.
8. Кавецкий Г.Д., Васильев Б.В. Процессы и аппараты пищевой технологии. М., 1999. 551 с.
9. Липатов Н.Н. Процессы и аппараты пищевых производств. М., 1987. 272 с.
10. Стабников В.Н., Баранцев В.И. Процессы и аппараты пищевых производств. М., 1993. 328 с.

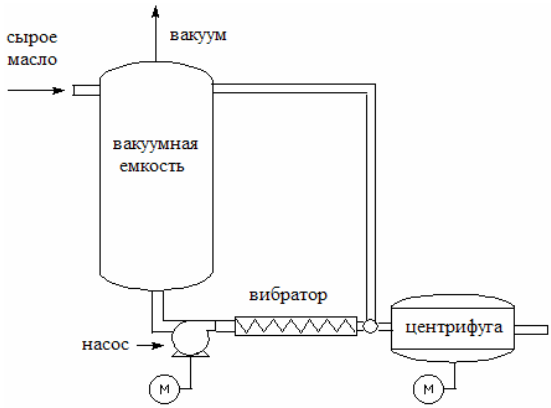
РАЗРАБОТКА НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

А.Г. Баканов[1], Е.Л. Тихонова[1], О.Б. Рудаков[2]

[1]ЗАО «Инновационные системы ОКБМ», ул. Пушкарская, д. 19, Воронеж, 394000 (Россия) E-mail: insokbm@yandex.ru

[2]Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, ул. 20-летия Октября, д. 84, г. Воронеж, 394006 (Россия) E-mail: robi@vmail.ru

Разработана новая технология очистки растительного масла с выделением фосфатидов в виде водно-масляно-фосфатидной эмульсии. В технологическую схему включена установка, состоящая из вакуумной емкости и гидромеханического вибратора оригинальной конструкции (патентообладатель ЗАО «Инновационные системы ОКБМ»):



Под воздействием гидромеханической обработки масло с небольшим количеством воды (1–2%) расслаивается на две фазы (чистое масло и водно-масляно-фосфатидная эмульсия). В вибратор после предварительного вакуумирования подается масло, нагретое до 75–80 ºС (20 л). Оптимальное время гидромеханической обработки масла 20–30 сек. В результате такой обработки происходит снижение кислотного и перекисного числа и удаляются из масла фосфорсодержащие соедине-

ния, вода и соли тяжелых металлов. В эмульсии содержится 50–58% фосфатидов, 44–45% масла и 1–4% воды. Фосфолипиды, входящие в эмульсию, концентрируются без применения химических реагентов, поэтому полученный фосфолипидный концентрат перспективен для применения в пищевой промышленности. В частности, он успешно испытан в технологии хлебопечения. После хроматографического разделения фосфолипидного концентрата на неионогенном сорбенте из сверхсшитого полистирола индивидуальные фракции фосфолипидов могут использоваться как биологически активные добавки в диетических продуктах и медицине. После центрифугирования фосфолипидного концентрата происходит расслоение эмульсии, из него удаляется остаточная вода, а вместе с ней и значительное количество водорастворимых солей, в том числе солей тяжелых металлов.

Экспериментально-производственная линия очистки масла испытана с целью оптимизации режимов работы на Аннинском маслоэкстракционном заводе (Воронежская обл.). Линия рассчитана на обработку около 4 т/ч. Площадь, занимаемая установкой, с учетом зоны обслуживания – 4,2 м^2.

Принцип действия гидромеханического вибратора основан на частичном преобразовании энергии потока жидкости в форму периодических гидромеханических колебаний. Любая система, стабильная в конечном интервале времени, существует лишь потому, что составляющие компоненты находятся в режиме колебательного движения относительно нейтрального положения. Система, вне зависимости от ее сложности, будь то простая эмульсия или сложнейший биологический объект – имеет собственную частоту колебаний или набор этих частот. Изменение собственной амплитудно-частотной характеристики приводит к изменению не только формы, но и физических, фазовых и иных характеристик системы. Если на предмет, вещество, гомогенную или гетерогенную систему подать от внешнего источника колебаний сигнал, соответствующий собственной частоте этого предмета, то можно вызвать явление резонанса или антирезонанса в данной системе. В результате этого она может быть либо разрушена, либо перестроена в иную. Именно на основе этих постулатов и сконструирован вибратор, в котором жидкость подвергается силовому воздействию колеблющихся элементов. Ударные волны разрушают межмолекулярные связи в жидкости. Одновременно, или с короткой задержкой по времени, на жидкость подается управляющий сигнал в виде колебаний, с частотой, не-

обходимой для изменения структуры жидкости. Разработанные аппараты могут функционировать как в проточном, так и в рециркуляционном режиме. Они хорошо выстраиваются в существующие технологические линии очистки масла, как дополнительные контуры, но могут быть и основным элементом технологической схемы.

Преимуществом новой технологии является не только исключение применения химикатов при очистке, но и то, что вибратор не требует больших энергозатрат и длительного времени воздействия. По предварительным данным, гидромеханическое воздействие подавляет микроорганизмы, что дополнительно повышает хранимоспособность очищенной по новой технологии масложировой продукции.

ГИБКИЙ РОТОРНО-ИМПУЛЬСНЫЙ МОДУЛЬ ДЛЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ЛЬНА

А.С. Шутов, В.А. Падохин, Я.А. Аникин

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 (Россия) E-mail: vap@isc-ras.ru

В современных условиях по-прежнему актуальна проблема создания альтернативных и эффективных экологически чистых, ресурсосберегающих технологий химической переработки (делигнификации) волокнистого природного сырья. Использование однолетних растений для производства целлюлозы весьма перспективно, поскольку этот растительный ресурс является натуральным, экологически чистым, ежегодно воспроизводимым и биологически уничтожаемым после использования. Более того, однолетние растительные культуры способствуют сохранению лесных массивов и не оказывают негативного влияния на экосистему. Вследствие этого в последнее время согласно тенденциям развития различных отраслей промышленности проявляется все больший интерес к льняному волокну. На сегодняшний день лен является относительно дешевым и стратегически важным отечественным сырьем.

Процесс получения целлюлозы из растительных материалов заключается в удалении главным образом лигнина, большей или меньшей части (в зависимости от назначения целлюлозы) гемицеллюлоз, а также экстрактивных веществ. Известные химические способы переработки льняного

волокна, такие как варка в открытых и закрытых реакторах, обработка паром и пропаривание полностью не отвечают современным требованиям по качеству и выходу волокнистого материала и эффективности и рациональности технологического процесса. Поэтому одним из основных направлений интенсификации и оптимизации технологических процессов, связанных с химической переработкой волокнистых материалов, является использование физико-механических методов активации обрабатывающих сред. Один из вариантов физико-механической обработки может быть реализован в гидромеханических сиренах роторного типа.

Цель данной работы – оценить эффективность использования роторно-импульсного аппарата (РИА) для делигнификации льна.

Химическую переработку льняного волокна проводили на лабораторном РИА. В качестве объекта исследования использовали волокно льна межеумка и режимы обработки: щелочная и щелочно-перекисная. Время химической обработки составляло 5–7 мин, линейная скорость вращения ротора 6 м/с (4000 об/мин). В ходе вращения ротора выделяется значительное количество тепла, что способствует нагреву рабочей жидкости с 20 до 70 ºС.

Особенностью конструкции данной установки является то, что она обеспечивает комбинированное ударно-импульсное и кавитационное воздействие на волокнистый материал. Ударно-импульсное воздействие состоит в том, что в зазорах между лопастями ротора и статором происходит расщепление волокнистых пучков на элементарные волоконца, в результате чего увеличивается поверхность активного взаимодействия лигнина с химическими реактивами. Это один из факторов, направленных на ускорение процесса делигнификации. Кроме того, при вращении ротора происходит быстрое чередование совмещения и несовмещения щелей ротора и статора, благодаря чему в обрабатываемой жидкости возникают пульсации давления, сжатие и разряжение, переменное поле скоростей, локальные скачки температуры, ударные волны. Все эти факторы обусловливают появление на границе фаз, т.е. непосредственно на пограничном диффузионном слое, вихревых потоков (акустической кавитации), которые значительно ускоряют процесс массообмена между рабочей жидкостью и льняным волокном. Акустические колебания способствуют более активному экстрагированию лигнина и выводу продуктов гидролиза и других нецеллюлозных примесей из льноволокна. Это подтверждается и повышением показателя белизны получаемого волокна. Данные о химическом составе волокнистого полуфабриката после химической переработки в РИА представлены в таблице.

Широко известно, что кавитация подразумевает под собой образование или рост газовых пузырьков в жидкости в звуковом поле, различного рода движения таких пузырьков и обусловленные ими физические эффекты. Кавитационный эффект обеспечивает вблизи пузырьков сильное концентрирование акустической энергии, что активационно сказывается на протекание химических процессов в жидкости. Пороги же кавитации зависят в первую очередь от наличия в среде кавитационных зародышей, от насыщения жидкости растворенным газом. В этой связи можно сказать о рациональности использования льняного волокна, структура которого характеризуется высокой пористостью, для делигнификации в РИА, так как в своих порах волокно содержит газовые микропузырьки, способствующие образованию и росту кавитационных зародышей.

Таблица 1. Химический состав волокна после обработки в РИА

Вид обработки	Содержание целлюлозы, %	Содержание лигнина (К.н.), %	СП	Зола, %
Волокно (без обработки)	72,6	15,1	4500	2,6
Щелочная (5%NaOH, 70 ºС, 5–7 мин)	–	10,0	1910	1,0
Щелочно-перекисная (5% NaOH, 8 г/л H_2O_2, ПАВ, стабилизатор, 70 ºС, 5–7 мин)	–	7,27	1986	0,62
Щелочно-перекисная (5% NaOH, 8 г/л H_2O_2, ПАВ, стабилизатор, 70 ºС, 5–7 мин) с предварительным замачиванием в 5% NaOH	90,0	4,66	1512	0,98
Щелочно-перекисная (5% NaOH, 8 г/л H_2O_2, ПАВ, стабилизатор, 70 ºС, 5–7 мин) с предварительным кислованием в 2% H_2SO_4 1 ч	87,0	4,19	624	0,65
Двойная: кислование в 2% H_2SO_4 + щелочно-перекисная обработка (5% NaOH, 8 г/л H_2O_2, ПАВ, стабилизатор, 70 ºС, 5–7 мин)	–	8.68	557	–

На основании полученных результатов можно сделать вывод о целесообразности применения РИА для механохимической активации и делигнификации льна. Следует отметить следующие достоинства установок данного типа:

– сочетание термохимических воздействий с гидромеханическими;

– наличие ультразвуковых и кавитационных эффектов, способствующих не только интенсификации процесса, но и экономии химических реактивов;

– низкие метало- и энергоемкость;

– надежность и простота в обслуживании;

– значительное сокращение продолжительности химической обработки по сравнению с варкой в стационарных условиях;

– совмещение как делигнификации, так и отбелки льноволокна;

– работа РИА обеспечивает экологическую чистоту и соблюдение санитарно-гигиенических условий.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЬНОСОЛОМЫ НА ЛУБ

А.С. Шутов, В.А. Падохин, Я.А. Аникин

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 (Россия) E-mail: vap@isc-ras.ru

На современном этапе научно-технического прогресса большое внимание уделяется повышению эффективности производства и улучшению качества продукции на основе интенсификации технологических процессов и совершенствования оборудования. Существующие в настоящее время технологии по переработке льносоломы на луб обладают рядом недостатков: большая материало- и энергоемкость оборудования, продолжительность основных стадий, значительные потери сырья и выделение тонкодисперсных частиц и пыли в процессах мятья и трепания. В связи с этим возникает насущная необходимость в создании нового, малоотходного оборудования, позволяющего синтезировать гибкие, энергетические и экологически чистые технологические системы.

В лабораторной и промышленной практике все чаще уделяют внимание ударно-центробежным мельницам, которые обладают такими преимуществами, как низкие металло- и энергоемкость, компактность, технологичность, простота в обслуживании и экологическая чистота.

Нами проведены комплексные исследования, направленные на интенсификацию переработки льносоломы на луб за счет ударно-импульсных воздействий в ударно-отражательной мельнице. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в этих мельницах:

– идет интенсивное кострроотделение уже на ранних стадиях переработки льносоломы на луб при скорости нагружения до 18 м/с и выше;

– повышается выход сырья и степень его очистки;

– получается техническое волокно с заданными физико-механическим свойствами и дисперсным составом;

– происходит элементаризация волокна, увеличение его удельной поверхности и реакционной способности.

С целью сокращения энергозатрат на измельчение льна возможно применение различных способов охрупчивания древесины льносоломы, например: подсушка стеблей с последующим их увлажнением, подсушка и увлажнение в среде органических растворителей или же в смешанных средах, криогенная обработка стеблей, обработка паром и пропаривание. В настоящем докладе представлены данные о влиянии предварительной подсушки стеблей и последующего их увлажнения на процессы измельчения волокна и отделения костры.

Установлено, что существует оптимальное значение влажности, при которой достигается максимальный выход волокна с заданными дисперсностью и степенью обескостривания.

В наших исследованиях было отмечено, что волокно, полученное при данных условиях, имеет меньшее содержание лигнина и незначительное увеличение α-целлюлозы по сравнению с волокном, выделенным по традиционной технологии. Частичное удаление лигнина можно объяснить акустическими воздействиями, которые имеют место в ударно-отражательной мельнице. Главным источником акустических колебаний являются конструктивные элементы аппарата, генерирующие звуковые частоты от 150 до 16000 Гц и силу звука до 160 дБ.

В результате проведенных исследований выявлено, что применение ударно-импульсных и акустических воздействий на льняное сырье, осуществляемых в высокоскоростных мельницах-активаторах, позво-

ляет интенсифицировать процессы обескостривания, диспергирования, элементаризации и частичной делигнификации льняного волокна. При этом появляется реальная возможность упростить технологическую цепочку первичной обработки льняного сырья и существенно снизить энерго- и материалоемкость соответствующего оборудования.

Предложенные в результате проведенных исследований технические и технологические решения позволяют создавать гибкие блочно-модульные и одновременно безопасные, с экологической точки зрения, технологии первичной переработки льносоломы на луб.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОФОРМЛЕНИЯ СТАДИИ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.И. Легаев, В.А. Куничан, Д.В. Чащилов

Бийский технологический институт (филиал)
Алтайского государственного технического университета
им. И.И. Ползунова, ул. Трофимова, 27, Бийск, 659305 (Россия)
E-mail: AndreyKa888@mail.ru

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (натрий-КМЦ) находит широкое применение во многих отраслях промышленности. Среди сфер применения Na-КМЦ пищевая, нефтегазодобывающая, текстильная и другие отрасли. В большинстве случаев Na-КМЦ используется в конечном счете в качестве загустителя водных растворов различного назначения. Загущающий эффект в основном определяется величиной степени полимеризации продукта.

Натрий-карбоксиметилцеллюлоза получается при действии натриевой соли монохлоруксусной кислоты (Na-МХУК) на щелочную целлюлозу в присутствии едкого натра в водной или водно-органической среде. В ходе карбоксиметилирования одновременно протекает побочная реакция омыления Na-МХУК щелочью, снижающая эффективность использования Na-МХУК более чем наполовину. Наиболее часто применяемым

является твердофазный метод, преимуществом этого метода по сравнению с существующими способами является его большая эффективность, экологическая чистота и значительное удешевление конечного продукта. Однако для промышленной реализации твердофазного способа требуется применение большого количества смесительно-реакционного оборудования, усложняющего процесс.

Одной из важнейших операций при формировании потребительских свойств Na-КМЦ в твердофазном методе является фаза карбоксиметилирования. Существующее аппаратурно-технологическое оформление, которое основывается на использовании реакторов адиабатического типа, имеет ряд существенных недостатков. Среди таковых большая инерционность аппарата, трудность регулирования температурного режима, большое время выхода аппарата на режим и, как следствие, сравнительно невысокая степень полимеризации получаемого продукта и сложность получения продукта требуемого качества.

С участием кафедры технологии химического машиностроения БТИ АлтГТУ на одном из профильных предприятий г. Бийска был разработан, создан и введен в работу новый реактор непрерывного действия для карбоксиметилирования щелочной целлюлозы. Конструктивно этот аппарат выполнен в виде двухвального горизонтального шнекового смесителя-транспортера, снабженного двухсекционной рубашкой и двумя разрезными шнеками. Каждый из шнеков состоит из вала и лопастей, образующих прерывистую винтовую линию.

Практическая реализация проекта дала положительные результаты. Конструкция нового аппарата позволила снизить температуру реакции карбоксиметилирования и оптимизировать время пребывания реакционной массы в реакторе. В итоге удалось получить Na-КМЦ с более высокой степенью полимеризации (1000–1200 глюкозных остатков). Снизились потери от брака. Облегчилось управление процессом и работой аппарата.

В итоге можно отметить, что вновь предложенная конструкция реактора для карбоксиметилирования щелочной целлюлозы обладает рядом существенных преимуществ. Аппарат обеспечивает устойчивый тепловой и температурный режим реакции карбоксиметилирования. Большой объем аппарата сглаживает пульсации по производительности. Механическое перемешивание усредняет качественный состав полупродукта. В целом новый аппарат для карбоксиметилирования щелочной целлюлозы позволяет эффективно управлять процессом и обеспечивать заданное качество продукта.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

В.А. Бабкин[1], Д.В. Бабкин[2], Ю.А. Малков[1], Л.А. Остроухова[1]

[1]Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия)
E-mail: babkin@irioch.irk.ru

[2]ООО ИНПФ «Химия древесины», Иркутск (Россия)
E-mail: wood@irk.ru

Более семи лет назад на российском фармацевтическом рынке появился новый фитопрепарат диквертин. В настоящее время в практике получения и применения диквертина наметились тенденции интенсификации производства субстанции и лекарственной формы и расширения их рынка. Основу препарата (более 90%) составляет природный биофлавоноид дигидрокверцетин, выделяемый из древесины сибирских пород лиственницы.

Диквертин применяют в медицине в качестве антиоксидантного и капилляропротекторного средства [1] при бронхолегочных заболеваниях и ишемической болезни сердца, а также в пищевой промышленности в качестве антиоксиданта по отношению к растительным маслам, животным жирам, сухому молоку и жиросодержащим кондитерским изделиям [2]. Добавка диквертина продлевает срок годности пищевых продуктов в 2–2,5 раза, улучшает качество продуктов за счет снижения содержания продуктов окисления. Установлен лечебно-профилактический эффект пищевых продуктов с добавкой диквертина [3].

На базе Научно-производственной фирмы «Химия древесины» (Иркутск) создано производство субстанции диквертина. Технология производства основана на оригинальном способе выделения дигидрокверцетина (ДКВ) из древесины лиственницы. Данный способ позволяет использовать в технологическом процессе получения ДКВ только один органический растворитель, который полностью регенерируется, и достичь высокой степени извлечения ДКВ фармакопейной чистоты.

Для экстракции используется измельченная комлевая часть ствола лиственницы сибирской *(Larix sibirica Ledeb*) и даурской (*Larix gmelinii Rupr.(Rupr)*, наиболее богатая экстрактивными веществами и являю-

щаяся отходом лесозаготовительных и деревоперерабатывающих предприятий, например, целлюлозно-бумажного производства.

Унифицированный метод анализа на основе высокоэффективной жидкостной хроматографии [4] на всех стадиях технологического процесса от сырья до лекарственной формы обеспечивает высокий уровень стандартизации фитопрепарата диквертин. Стандартный образец дигидрокверцетина, сертифицированный контрольным институтом МЗ РФ, произведен ООО ИНПФ «Химия древесины».

В перспективе на данном производстве предполагается расширить ассортимент производимых природных антиоксидантов как на базе дигидрокверцетина, так и на основе других биологически активных веществ, выделяемых из биомассы (древесины и коры) лиственницы. В настоящее время завершается разработка технологии получения из древесины природного полисахарида арабиногалактана, а из коры – антиоксидантного комплекса экстрактивных веществ, представленных фенолкарбоновыми кислотами и флавоноидами.

В 1996 г. совместно с ОАО «Байкальский ЦБК» и ОАО «Иркутск-НИИхиммаш» в г. Иркутске впервые была создана установка по получению ДКВ. Первоначальная мощность производства составляла 30 кг субстанции ДКВ в год. При этом выход готовой продукции составлял 30–40% от содержания в древесине. Потери при очистке – 40–50%.

В 2004 г. на собственной базе ООО ИНПФ «Химия древесины» создано производство с первоначальной мощностью 800 кг субстанции в год.

Технологический процесс производства субстанции ДКВ состоит из следующих стадий:

– подготовка исходной древесины (окорка, измельчение);

– экстракция древесины органическим растворителем;

– дистилляция экстракта с отделением примесей, получением содержащего ДКВ экстракта, а также регенерацией растворителя;

– сушка отработанной древесины от растворителя;

– кристаллизация ДКВ из водного экстракта;

– очистка ДКВ от примесей (кристаллизация, фильтрация);

– сушка и упаковка готовой продукции (субстанции ДКВ);

– таблетирование лекарственной формы из субстанции.

За период с 1997 по 2005 г. технология производства значительно усовершенствована, при одновременном увеличении производительности.

Тенденция развития производства ДКВ и его эффективность представлены на рисунках 1 и 2.



Рис. 1. Динамика производства ДКВ

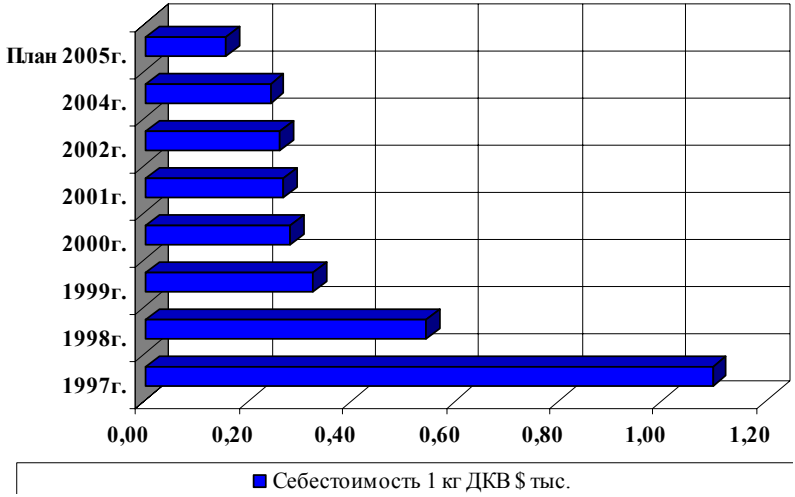


Рис. 2. Себестоимость производства ДКВ

Из диаграммы (рис. 2) видно, что в настоящее время эффективность производства субстанции ДКВ очень высокая и имеет тенденцию к увеличению при расширении производств.

Технология извлечения ДКВ отличается от предлагаемых ранее высокими технологическими и экономическими показателями. Степень

извлечения ДКВ на сегодняшний день достигает 95–98%. При этом потери растворителя составляют не более 1%.

Особенностью данной технологии также является отсутствие отходов производства, замкнутый водооборот, минимальные затраты теплоэнергоресурсов.

Существенно повысить производительность производства позволил разработанный принципиально новый способ выделения сырого продукта из раствора органического растворителя, основанный на совмещении процессов дистилляции и жидкостной экстракции. Данный способ позволяет отделить ДКВ от смолистых веществ и других примесей с одновременной регенерацией растворителя. Протекание процессов дистилляции, экстракции и разделения совместно позволяет упростить аппаратурное оформление производства.

Получаемый таким образом сырой продукт содержит 80–85% основного вещества и в дальнейшем очищается до чистоты конечной продукции 92–94%, соответствующей требованиям Фармакопеи (ФСП 42-0375-2234-01). Основным недостатком очистки природных соединений от примесей являются большие потери основного вещества. Используемая технология извлечения и очистки ДКВ практически полностью исключает потери продукта.

Технико-экономические показатели производства субстанции ДКВ показывают его высокую рентабельность.

В настоящие время разработан проект производства субстанции ДКВ мощностью 2100 кг/год, который намечается реализовать в начале 2005 г. Экономические показатели этого производства значительно улучшаются, что дает хорошие перспективы в продвижении продукции на рынке.

Литература

1. Колхир В.К., Тюкавкина Н.А., Быков В.А. и др. Диквертин – новое антиоксидантное и капилляропротекторное средство // Химико-фармацевтический журнал. 1995. №9. С. 61–64.
2. Патент РФ №2003260 // БИ. 1993. №43–44; №2043030 // БИ. 1995. №4.
3. Руленко И.А., Тюкавкина Н.А., Колесник Ю.А., Остроухова Л.А. и др. // Биотехнология и управление. 1993. №3–4. С. 24–43.
4. Воскобойникова И.В., Геодакян С.В., Тюкавкина Н.А., Остроухова Л.А. и др. Количественное определение дигидрокверцетина методом ВЭЖХ // Фармация. 1992. №6. С. 74–75.

ПРИМЕНЕНИЕ БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КОРЗИНОК ПОДОЛНЕЧНИКА В ПИЩЕВОЙ ПЕКТИН

Н.Б. Эгамбердиев[2], Н.Ш. Муминов[1], Д.Н. Алимова[2], К. Мажидов[1]

[1]Бухарский технологический институт пищевой и легкой промышленности (Узбекистан)

[2]Научно-технологический комплекс «Наука и прогресс», ул. Мирза-Голиба,7[A], Ташкент, 700174 (Узбекистан)
E-mail: polycom@osiyo.uz

В Узбекистане наряду с переработкой хлопковых семян активно развивается производство растительного масла из семян подсолнуха и при этом в качестве отхода накапливаются корзиночки подсолнечника.

Технология по переработке корзинок подсолнуха на пищевой пектин описана украинскими, российскими и болгарскими учеными.

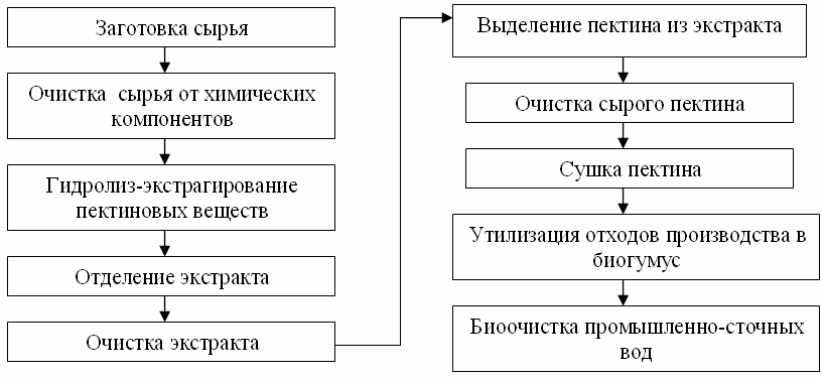
Нами ставилась задача подобрать и усовершенствовать технологию по переработке отхода – корзиночек подсолнечника как сырья для производства пищевого пектина.

На основе сопоставительного анализа лабораторных опытов по переработке корзиночек подсолнечника была разработана усовершенная безотходная технология, способствующая производству более очищенного пектина с улучшенными показателями качества и с большим выходом по сравнению с существующими способами технологии переработки корзинок подсолнечника в пектин. Ниже описывается краткая технология усовершенствованного нами способа производства пищевого пектина из корзинок подсолнечника (рис. 1).

Дробленые корзиночки подсолнуха с размерами частиц не более 3–4 мм помещают в перфорированную корзинку в промыватель, заливают 3% раствором хлористого натрия при 70 ºС и выдерживают в течение 20–25 мин. Затем корзинку переносят в промыватель с чистой горячей водой при той же температуре и прополаскивают дважды для удаления остатков хлористого натрия и полифенолов. Промытую набухшую створку помещают в стальной реактор из нержавеющей стали, снабженный водяной рубашкой и мешалкой рамного типа, заливают из мерника 0,5% раствор щавелевой кислоты и нагревают смесь до 75 ºС.

Далее проводят гидролиз–экстрагирование в течение 50 мин при постоянном перемешивании. По окончании его смесь подают на нутч-фильтр, на котором отделяют первый гидролиз и жом. Выделенный жом помещают в другой реактор, куда из мерника наливают 0,7% раствор HCl. Нагревая смесь до 75 ºС, производят 2-ю стадию гидролиза–экстрагирования в течение 65 мин.

По окончании обработки смесь заливают в нутч-фильтр и отделяют 2-й гидролизат. Полученные 1-й 2-й гидролизаты помещают в центрифуги. Затем фугаты обрабатывают в реакторах смесью хлороформ-Н-бутанол, подаваемых из мерника при соотношении компонентов 10 : 1,0 : 0,2 в течение 30 мин при постоянном перемешивании. Затем обработанную смесь вновь центрифугируют с удалением эмульгированных белковых компонентов и получают прочные фугаты. Очищенные таким образом экстракты на вакуум-выпарных аппаратах выпаривают в 5–6 раз до накопления в среде 6–7% сухого вещества. Концентрированный экстракт перекачивают в осадитель, куда подают 96% этанол из расчета компонентов 1 : 2,5 и подкисляют концентрированной (38%) HCl из расчета 22,5 мл/л к объему спирта. Выделенный при помощи центрифуги ОГШ влажный пектин вновь обрабатывают 80% этанолом при соотношении компонентов 1 : 3 спирта и подкисляют HCl. Осажденный пектин обрабатывают 96% этанолом, содержащим 0,2% гидроокиси аммония, при модуле 1 : 0,8–1,1. После удаления осадка получают пектин с влажностью 85%.



Технологическая схема переработки корзинок подсолнечника в пищевой пектин

Пектин сушат на туннельной сушилке в потоке подогретого до 55–60 ºС воздуха. Из 100 кг сухих корзинок получают 8,3–8,5 кг воздушно-сухого порошка пектина. Последний измельчают на микромельнице до частиц размерами 0,1–0,2 мм.

Преимущество способа заключается в том, что получают два вида пектина с различными потребительскими свойствами (табл.).

Низкоэтерифицированный пектин используется в медицине в качестве профилактических препаратов, а высокоэтерифицированный – в кондитерской промышленности.

Физико-химические показатели пектина из корзинок подсолнечника, полученного по разным технологиям

№	Наименование показателей	1-й целевой продукт	2-й целевой продукт	Контрольные стандарты пектина	
				из яблочной выжимки ОСТ 111-3-82	из свекловичной выжимки ОСТ 18-62-72
1	Содержание чистого пектина в товарном порошке, %	55	52	xx	70
2	Влажность, %, не более	8-10	9-12	8,0	12,0
3	Зольность, %, не более	3,8	3,6	xx	3,2
4	Содержание ацетильных групп, %, не более	0,25	0,28	0,18	0,3
5	Прочность 2%-ного стандартного студня по Сосновскому, мм. рт. ст., не менее	73,2	766	200,0*	40,1
6	PH	5,7-6,1	5,8-6,0	3,2-3,5	3,4-3,6
7	Степень этерификации	52,0	55,0	70,0	35,0
8	Внешний вид	Порошок однородного помола, без комков и посторонних примесей			
9	Вкус и запах	Слабокислый и кислый без постороннего вкуса и запаха			
10	Цвет	Оттенки коричневого с переходом в светло-коричневый			
11	Объемный вес, г/см^3	0,140	0,135	0,125	0,134

Литература

1. Муминов Н.Ш., Саломов Х.Т., Эгамбердиев Н.Б. Производство пектина из растительного сырья. Ташкент, 1995. 219 с.
2. Саломов Х.Т. Производство пектина из хлопковой створки. Ташкент, 1990. 127 с.
3. Эгамбердиев Н.Б. Разработка безотходных биотехнологий новых видов продуктов брожения и пектина из местного нетрадиционного сырья. Ташкент, 1993.
4. Донченко Л.В. Разработка и интенсификация технологических процессов получения пектина из свекловичного и других видов сырья: Автореф. дис. … докт. хим. наук. Киев, 1990.
5. Карпович Н.С., Донченко Л.В., Нелина В.В. Пектин: производство и применение. Киев, 1989. 88 с.
6. Bishop C.T. Carbohydrates of suntlower heads // Canad. J Chem. 1995. V. 33. P. 1521–1529.

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ СЫРЬЯ HYPERICUM PERFORATUM L. ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНАНТРОПЕРИЛЕНОВ

И.И. Баяндина[1], Т.П. Кукина[2]

[1]Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, Российская Федерация, Новосибирск (Россия) E-mail: bayandina@ngs.ru

[2]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: kukina@nioch.nsc.ru

В работе исследована динамика ступенчатой экстракции цветущих побегов в середине и конце цветения и цветков Hypericum perforatum следующими растворителями: петролейный эфир – метил-трет-бутиловый эфир – ацетон – этанол 96% – этанол 50% – вода (возрастающая полярность) и вода – метанол 50% – метанол – ацетон – метил-трет-бутиловый эфир (убывающая полярность). Изучена зависимость выхода экстрактивных веществ от вида сырья и режима экстракции (в граммах), а также профиль оптической плотности на длинах волн по-

глощения основных биологически активных компонентов гиперицинов и хлорофиллов, мешающих прямому определению гиперицинов, отвечающих за антидепрессантную активность препаратов из зверобоя продырявленнного.

Объектами исследования являлись три образца сырья зверобоя продырявленного:

- 1 – цветущие побеги зверобоя продырявленного сорта Золотодолинский, выращенного на опытном поле Горно-алтайского ботанического сада (Республика Алтай, с. Камлак), собранные в июле 2002 г.;
- 2 – цветущие побеги зверобоя продырявленного сорта Золотодолинский, выращенного на опытном поле Центрального сибирского ботанического сада (г. Новосибирск), собранные в августе 2002 г.;
- 3 – цветки зверобоя продырявленного сорта Золотодолинский, выращенного на опытном поле Горно-алтайского ботанического сада (Республика Алтай, с. Камлак), собранные в июле 2002 г.

Сырье размолото на электрической мельнице и просеяно через сито с отверстиями размером 2 мм. Экстракция проводилась ступенчато в проточном перколяторе, снабженнном рубашкой, обеспечивающей возможность подогрева или охлаждения перколятора. Подогрев осуществлялся проточной водой с температурой 50 °С. Навеска сырья 100 г загружалась в перколятор, заливалась порцией экстрагента, нагретого до 50 °С, настаивалась, экстракт сливался через нижний кран. При смене растворителя остаток экстракта удаляли из перколятора, продувая через сырье воздух. Порции экстракта выпаривали на роторном испарителе досуха для определения массового выхода экстрактивных веществ. Из каждой фракции брали пробу для спектрофотометрического анализа. Спектрофотометрический анализ проводился на приборе Specord UV-VIS. Спектры снимали в интервале 400–900 нм. Для определения содержания хлорофиллов измерялось оптическое поглощение при 670 нм, для определения содержания целевых гиперицинов – при 590 нм.

Экстракция проводилась последовательно растворителями в порядке возрастания их полярности: 1) петролейный эфир (t. кипения 70–100 °С), 2) метил-трет-бутиловый эфир, 3) ацетон, 4) 90 % этанол, 5) 50% этанол, 6) вода, а также в порядке убывания полярности: 1) вода, 2) 50% метанол, 3) метанол, 4) ацетон, 5) метил-трет-бутиловый эфир. Результаты по распределению экстрактивных веществ, фенантроперилено в и хлорофиллов, извлеченных каждым из использованных растворителей, сведены в таблицу. За 100% принята сумма извлеченных в

данном опыте веществ, существенно различавшаяся по видам сырья и зависевшая от схемы экстракции. Так, извлечение экстрактивных веществ из сырья 1, 2, 3 при увеличении полярности растворителя составляло 27,4, 22,3 и 48,2 г соответственно. По схеме с понижением полярности экстрагента из сырья 2 извлечено 37,2 г экстрактивных веществ. В то же время извлечение фенантропериленов составило 266,8, 180,6 и 450,0 мг (по обратной схеме – 29,2), а хлорофиллов – 87,2, 21,3 и 109,9 (по обратной схеме – 6,1). Это доказывает, что экстракция сырья *Hypericum perforatum* растворителями возрастающей полярности эффективнее для получения целевых компонентов, чем при убывающей полярности, несмотря на повышение общего выхода экстрактивных веществ.

Данные таблицы показывают, что большая часть фенантропериленовых соединений извлекается в ацетоновый экстракт, хлорофиллов – в МТБЭ, а общий выход экстрактивных максимален при использовании водного спирта и воды.

Образец	Растворитель	Извлечение экстрактивных веществ (% от суммы извлеченных)	Извлечение фенантропериленов (% от суммы извлеченных)	Извлечение хлорофиллов (% от суммы извлеченных)
1	ПЭ	15,7	0	4,4
	МТБЭ	9,1	0	69,0
	Ацетон	20,4	78,3	18,8
	Водный этанол	46,4	27,7	7,8
	Вода	8,4	0	0
2	ПЭ	22,7	0	2,2
	МТБЭ	9,0	0	76,8
	Ацетон	10,3	69,0	3,1
	Водный этанол	20,6	28,6	0,5
	Вода	37,4	2,4	0
3	Вода	36,3	0,1	0
	Водный метанол	21,0	0,4	0,1
	Ацетон	36,6	78,0	93,4
	МТБЭ	6,2	21,5	6,6
4	ПЭ	10,4	0	11,0
	МТБЭ	5,1	0	85,5
	Ацетон	6,1	53,6	3,2
	90% этанол	28,0	39,3	0,3
	50% этанол	35,3	3,9	0
	Вода	15,1	3,1	0

К ТЕХНОЛОГИИ СУММАРНОГО ПРЕПАРАТА *POLIGONUM AVICULARE L.*

Ф.Х. Тухтаев, Э.Н. Шоназаров

Ташкентский фармацевтический институт, ул. Айбек, 45, Ташкент, 700049 (Узбекистан) E-mail: FarmiFarhod@mail.ru

Известно, что горец птичий − однолетнее травянистое стелющее растение из семейства гречишных, обладает разнообразным химическим составом. Количество экстрактивных веществ доходит до 44%, растительного белка – 17%, золы – 9%, сахаров – 2,5% и др. Растение содержит много фосфора, кальция, кремния, аскорбиновой кислоты, каротина, токоферола, витамина К, биофлавоноидов, гликозидов, органических кислот, смолы и дубильных веществ. Благодаря этому оно используется в медицине многих стран. Применяют настои, отвары спиртовые и водные экстракты, которые обладают разнообразной биологической активностью [1].

К сожалению, до настоящего времени в Узбекистане отсутствует лекарственная форма биологически активных соединений *Poligonum aviculare L.*

Учитывая вышеизложенное мы решили создать суммарный препарат на основе сухого экстракта, полученного из надземной части растения, произрастающей в Узбекистане.

Эксперименты проводили с воздушно-сухим измельченным сырьем, заготовленным в фазе цветения. Брали надземную часть растения длиной до 40 см, в качестве экстрагента использовали водно-этанольные смеси. Предварительные эксперименты показали, что концентрация спирта существенно влияет не только на выход биологически активных соединений, но и на количество липофильных балластных веществ в экстракте.

В данной серии экспериментов определяли количество суммы флавоноидов и балластных веществ, перешедших в экстрагент. Содержание суммы флановоидов определяли в пересчете на авикулярин спектрофотометрическим методом.

Из приведенных в таблице данных следует, что существенное увеличение выхода суммы флавоноидов наблюдается у экстрагентах, начиная с концентраций спирта 50%. В то же время наблюдается резкое увеличение выхода балластных веществ в экстрактах, где содержание спирта находится в пределах 60–90% об.

№	Концентрация экстрагента, % об	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0
1	Содержание флавоноидов, мг/мл	0,065	0,071	0,08	0,12	0,135	0,0142	0,0148	0,0148
2	Содержание балластных веществ, мг/мл	0,25	0,3	0,45	0,75	1,10	1,25	1,60	1,75

Исходя из целесообразности мы остановились на экстрагентах с концентрацией спирта 50–60% об.

В дальнейшем проводили исследования по изучению влияния различных технологических параметров на выход целевых продуктов: температура, гидромодуль процесса, измельченность сырья [2].

Экспериментально было установлено, что наиболее оптимальные условия – двухкратная экстракция извлекателем с концентрацией спирта 60% об., измельченного растительного сырья – 3–4 мм при общем гидромодуле 1 : 30. Процесс проводят при температуре кипения экстрагента.

Литература

1. Холматов Х.Х., Ахмедов У.А. Фармакогнозия. Ташкент, 1995. 623 с.
2. Пономарев В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья. М., 1976, 202 с.

ПОИСК И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, С ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМ ДЕЙСТВИЕМ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ГОРНОГО АЛТАЯ

А.С. Тодожокова

Горно-Алтайский государственный университет, Горно-Алтайск, Республика Алтай (Россия)

В последнее время проявляют интерес к лекарственным растениям, содержащим алкалоиды [1], так как они обладают противоопухолевой активностью. В Горном Алтае произрастают 75 видов таких расте-

ний, из них больше половины ядовитых из семейства лютиковых – борец (аконит), живокость, клопогона, княжник сибирский, морозник и др., содержащих дитерпеновые алкалоиды. В народной медицине эти растения широко используются для лечения и профилактики злокачественных новообразований. *Алкалоидами* называются природные азотосодержащие соединения основного характера, образующиеся в растительных организмах. Из природных фармакологически активных веществ алкалоиды являются основной группой (11%), из которой получают наибольшее количество высокоэффективных лекарственных средств. Дитерпеновые [2] или, как их часто называют, аконитовые алкалоиды избранно накапливаются в растениях, относящихся к родам *Aconitum, Delphinium* и *Garrya*. Выделение и изучение дитерпеновых алкалоидов было начато в 1930-х гг. А.П. Ореховым и затем продолжено его учениками. Они установили строение дитерпеновых алкалоидов типа *Aconitum* и *Delphinium*. Аконитовые алкалоиды можно разделить на две большие группы: 1) атизины, обладающие углеродным скелетом из 20 углеродных атомов и имеющие в своей основе пергидрофенантреновый скелет, и 2) аконитины, углеродный скелет которых состоит из 19 углеродных атомов, и которые имеют ликоктониновое ядро. Алкалоиды типа тубокурарина были обнаружены во всех видах живокости: кондельфин (*D. confusum*), метилликаконитин (*D. dictyocarpum*), элатин (*D. elatum*) и дельсемин (*D. semibarbatum*). Все эти алкалоиды в своей основе имеют одинаковое строение – ликоктониновое ядро. Подавляющее большинство алкалоидов представляют собой твердые кристаллические или аморфные нелетучие вещества. Они обыкновенно бесцветные, но встречаются и окрашенные (алкалоид берберин – желтоватого цвета), без запаха, обычно горького вкуса и оптически активные. Аконитовые алкалоиды – маслянистые, высококипящие жидкости, зелено-желтоватого цвета. Они образуют соли с органическими и минеральными (соляной, серной, азотной) кислотами. Алкалоиды – основания, в воде не растворимы или очень трудно растворимы, а легко растворимы в спирте, эфире, хлороформе, дихлорэтане, растительных маслах и др.

Аконитовые алкалоиды обладают высокой физиологической активностью, благодаря чему препараты из них нашли применение в медицине при определенных заболеваниях и при строго нормируемых дозировках. Данные алкалоиды проявляют противоопухолевую активность, и их дальнейшее изучение является перспективной проблемой.

Экспериментальная часть

Борец (аконит) высокий – *Aconitum septentrionalle Koelle* [3].

Травянистое ядовитое растение с длинным ветвистым корнем с плотными мочками, стебель прямой, высотой 150–200 см. Листья крупные (12–40 см в поперечнике), почковидно-округлые, пушистые, особенно на нижней стороне, лапчато-рассеченные на 3–9 ромбических долей, на верхушке трижды надрезанные. Цветки грязно-фиолетовые, 2–3 см длины, в простой кисти. Цветет в июне-августе. Образцы собирали осенью 2003 г. в бассейне Телецкого озера. Алкалоиды выделяли стандартным методом – щелочным и кислотным [4].

Цветные реакции характерны для дитерпеновых алкалоидов. Так, алкалоиды аконита высокого с реактивом Драгендорфа дают оранжевое окрашивание, а реактив Вагнера – характерное красно-коричневое окрашивание. Реактив Бушарда при взаимодействии с раствором приобретает кирпично-красный цвет. Танин, кремнево-фосфорная, фосфорно-молибденовая кислоты дают с алкалоидами мутно-желтый аморфный осадок, а фосфорно-вольфрамовая кислота приобретает белый цвет. Пикриновая кислота, реактив Эрдмана, концентрированная серная кислота не окрашивают эти алкалоиды.

Тонкослойная хроматография. На хроматограмме выделяются пять характерных пятен: R_f=0,95 – лаппаконитин, R_f=0,40 – мезаконитин, R_f=0,31 – аконитин, R_f=0,24 – зонгорин, R_f=0,15 – талатизамин, что соответствует алкалоидам аконита высокого.

Спектральный анализ. Все выделенные алкалоиды имеют характерные спектры поглощения в интервале λ=260–360 нм, что свидетельствует о принадлежности их к дитерпеновым алкалоидам.

Нами разработан принцип составления противоопухолевого сбора при раке молочной железы [5]. Установлены 16 лекарственных растений, проявляющих противоопухолевую активность. Эти растения содержат следующие химические вещества: сапонины, флавоноиды, витамины, органические кислоты, алкалоиды и фитостерины. *Сапонины* представлены тритерпеновыми сапонинами. *Флавоноиды* – изофлавонами, изофлавоноидами и флавоноидами (кемпферол, кверцетин, гирерозид, апигенин, рутин и др.). *Витамины* – С, Е, В1, В2, В3, В6, РР, Р, К, F и каротином. *Алкалоиды* – дитерпеновыми: аконитин, лаппаконитин, сенаконитин, эксцельзин, коридин, зонгорин, мезаконитин, клопогенин и тирозин. *Дубильные вещества* – танином, пирогаллолом и галлотанином. *Фитостерины* (растительные гормоны) – эстрогеном, фитостеролом, эргостеролом, ситостеролом, ситостерином и ланостеролом.

По микроэлементному составу данный сбор представлен повышенным содержанием K, Zn, Mo, Mn, Cu, Se.

Сбор разрабатывался с применением авторской компьютерной программы «Анализатор лекарственных растений», который позволяет получить химически сбалансированный сбор лекарственных растений с заданными терапевтическими свойствами. Составляемый сбор должен обладать следующими свойствами: противоопухолевыми, иммуностимулирующими, антиоксидантными, антигормональными, успокаивающими, витаминными. Противопоказание по концентрации железа. Его должно быть минимальное количество.

Из составленного сбора получен масляный экстракт «аконитовое масло».

Данное «аконитовое масло» представляет собой маслянистую жидкость, желто-зеленого цвета. Концентрация алкалоида содержится в «аконитовом масле» в гомеопатических дозах 10^{-3}–10^{-6}, разбавление осуществляется оливковым маслом. Аппликации на область молочной железы проводилось из расчета 1 мл/дм^2, от 30 мин до 1 ч через день. Продолжительность курса до 10 раз, перерыв 12–15 дней и повторить еще 2 раза.

Литература

1. Никифоров Ю.В. Заветные травы Алтая. Барнаул, 1989.
2. Орехов А.П. Химия алкалоидов. М., 1995.
3. Минаева В.Г. Лекарственные растения Сибири. Новосибирск, 1991.
4. Химический анализ лекарственных растений. М., 1983.
5. Клиническая онкология. Новосибирск, 2002. №1, 2.

РАЗРАБОТКА СКРУББЕРА БОЛЬШОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПО ЖИДКОСТИ

Н.А. Войнов, Н.А. Еременко

Сибирский государственный технологический университет, ул. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: voynov@siberianet.ru

Газовые выбросы предприятий по переработке растительного сырья, как правило, имеют сложный состав, включают твердые, жидкие и газообразные примеси. Задача усложняется большими объемами выбросов (десятки тысяч кубометров в час), их высокой температурой

(85÷140 ºС), значительной долей высокодисперсных частиц (менее 5 мкм), низким парциальным давлением компонентов улавливаемого газа (концентрация примесей составляет 25÷800 мг/м^3), что, согласно известным зависимостям: $G_ж = M_г/(c_к - c_н)$; $M_г = \beta F(c^*-c)$; $c^* = P/E$, требует больших расходов жидкости $G_ж$ (расход абсорбента составляет 500 м^3/ч и более), где β – коэффициент массоотдачи в пленке, F – межфазная поверхность, c – концентрация газа в жидкости, c^* – равновесная концентрация газа в жидкости, P – парциальное давление, E – коэффициент Генри. Анализ основных показателей установок мокрой очистки газа показывает, что наибольшей производительностью по жидкости обладают пленочные трубчатые аппараты с искусственной шероховатостью на пленкообразующей поверхности. В трубчатых насадках пленочного аппарата газ контактирует с жидкостью, размещенной в виде перемешиваемого слоя на шероховатой поверхности трубы. Схемы трубчатых насадок с винтовой искусственной шероховатостью, выполненной из проволоки (рис. 1а) [1], ленты (рис.1б) [2] или полой трубы (рис. 1г) [3], представлены на рисунке 1.

Винтовая шероховатость, выполненная из полой трубки (рис.1б, г) с подачей в ее полость теплоносителя или газа, позволяет увеличить поверхность теплообмена или межфазную поверхность контакта [3]. Контактный элемент в виде пористой трубы (рис. 1д-ж) при подаче через ее поверхность газа способствует интенсификации процесса массообмена и уменьшению высоты аппарата [4].

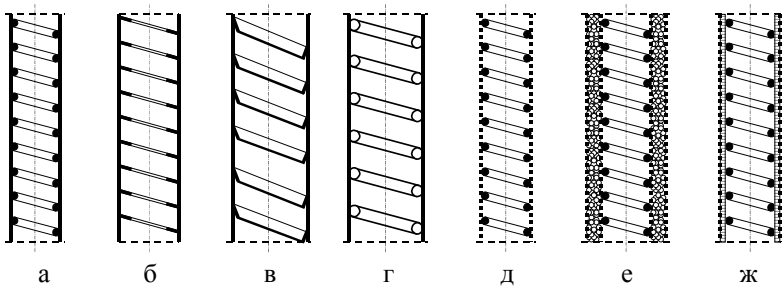


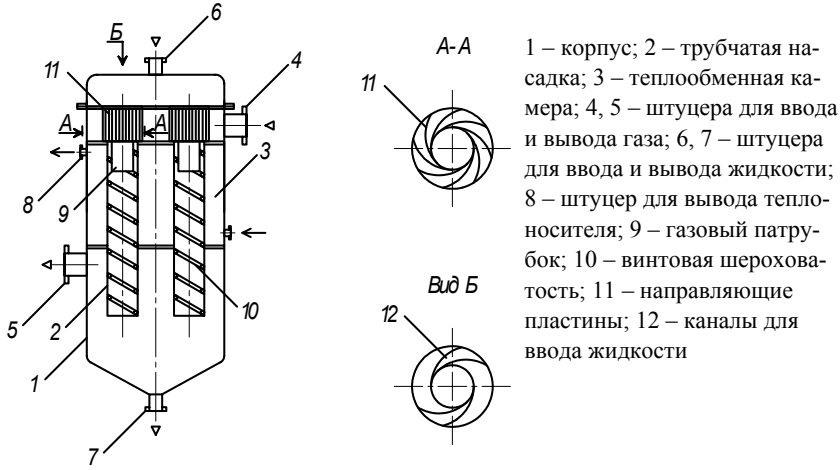
Рис. 1. Схемы трубчатых насадок с винтовой шероховатостью: а – винтовая шероховатость из проволоки; б – винтовая шероховатость из ленты; в – стенка трубы и винтовая шероховатость выполнены заодно из ленты; г – винтовая шероховатость из трубки; д – винтовая шероховатость в трубе из сетки; е – труба из двух коаксиальных стаканов из сетки с наполнителем; ж – пористая труба с полупроницаемой мембраной

Пленочный скруббер с винтовой шероховатостью в трубчатой насадке, схема которого представлена на рисунке 2, работоспособен в широком диапазоне нагрузок по жидкости и газу. Нижний предел расхода жидкости должен обеспечивать затопленность витков винтовой шероховатости ($\delta/h \geq 2$). Верхнее значение расхода жидкости, обеспечивающее наибольшую поверхность контакта фаз, может быть рассчитано по соотношению

$$G_{ж} = 1{,}29\ exp(0{,}04 \cdot d),$$

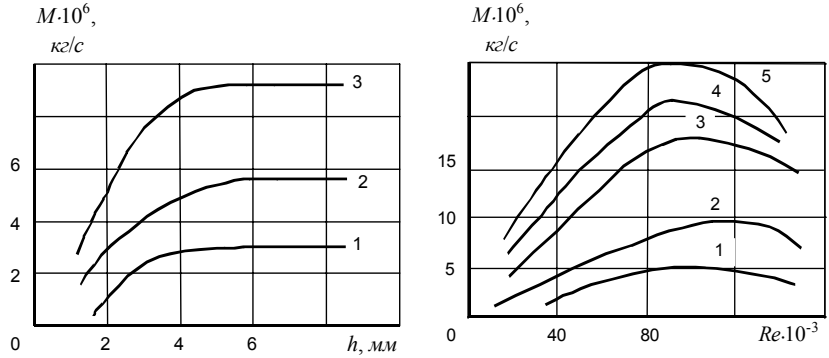
где $G_{ж}$ – максимальный расход жидкости, м^3/ч; d – внутренний диаметр трубы, мм; h – высота выступов; δ – толщина пленки жидкости.

При дальнейшем увеличении расхода жидкости резко снижается поверхность контакта фаз и, следовательно, массообменные параметры аппарата. Характерные зависимости между количеством переданной массы, диаметром насадки и расходом жидкости представлены на рисунке 3.



1 – корпус; 2 – трубчатая насадка; 3 – теплообменная камера; 4, 5 – штуцера для ввода и вывода газа; 6, 7 – штуцера для ввода и вывода жидкости; 8 – штуцер для вывода теплоносителя; 9 – газовый патрубок; 10 – винтовая шероховатость; 11 – направляющие пластины; 12 – каналы для ввода жидкости

Рис. 2. Схема пленочного трубчатого скруббера с винтовой шероховатостью



а) б)

Рис. 3. Зависимости количества переданного кислорода из воздуха в пленку воды от высоты выступа винтовой шероховатости (а) и числа Рейнольдса жидкости (б): а) d = 40 мм; s/h = 10; t = 20 ºС; l = 1 м; 1 – Re = 10000; 2 – 20000; 3 – 40000; б) d = 60 мм; s/h =10; t = 20 ºС; l =1 м; 1– h = 0,5 мм; 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 4,0; 5 – 6,0

Оптимальная высота выступов винтовой шероховатости, обеспечивающая максимальный приток газа в жидкость, составляет 3–5 мм, при этом средняя толщина пленки воды – (3–25) мм. Дальнейшее увеличение высоты выступа h не приводит к существенному увеличению массообмена в пленке, однако снижает рабочий диапазон трубчатой насадки по жидкости, увеличивает ее металлоемкость. Зазор между наружной поверхностью витков спирали и стенкой трубы не должен превышать 0,5 мм. Важным условием конструктивного оформления такой насадки является установка верхних витков спирали непосредственно в кольцевом зазоре [5], образованном газовым патрубком и поверхностью трубы, что обеспечивает вращательно-поступательное движение жидкости и предотвращает ее срыв при набегании на витки спирали при выходе из кольцевого зазора. Плотность орошения трубчатых насадок с винтовой крупномасштабной шероховатостью составила 31–62 $м^3/(м·ч)$, эффективный коэффициент массоотдачи $(0{,}5–2)\times10^{-2}$ м/с, коэффициент теплоотдачи $(3–10)\times10^3$ $Вт/(м^2К)$.

Изучена гидродинамика пленочного течения жидкости по вертикальной поверхности трубы с винтовой крупномасштабной шероховатостью, выявлены основные закономерности тепло- и массопереноса в пленке. Получены зависимости для расчета толщины слоя жидкости на

пленкообразующей поверхности, газосодержания, коэффициентов теплоотдачи и массоотдачи. Разработан алгоритм расчета аппарата.

Сравнение пленочного трубчатого аппарата с винтовой крупномасштабной шероховатостью и скруббера Вентури для улавливания диоксида серы из газа при расходе абсорбента 800 $м^3$/ч показывает на перспективность использования пленочного аппарата. При максимальной производительности одиночного скруббера Вентури по жидкости 135 $м^3$/ч потребуется установка, состоящая, как минимум, из шести последовательно установленных скрубберов с сепаратором-теплообменником, общая масса которой в три раза больше массы пленочного трубчатого аппарата.

Пленочные трубчатые аппараты с винтовой искусственной шероховатостью могут также эффективно использоваться в технологических линиях по переработке растительного сырья в качестве биореакторов, испарителей, абсорберов и дегазаторов [6, 7].

Литература

1. А.с. СССР. №472083. Насадка для пленочного аппарата / Войнов Н.А., Веретенов А.А., Юдаков А.А. // БИ. 1989. №14.
2. А.с. СССР. №11787483. Насадка пленочного трубчатого аппарата / Войнов Н.А., Коновалов Н.М., Николаев Н.А. // БИ. 1993. №2.
3. А.с. СССР. №1611360. Теплообменная секция пленочного аппарата / Войнов Н.А., Юдаков А.А., Коновалов Н.М., Николаев Н.А. // БИ. 1990. №45.
4. А.с. СССР. №1801540. Пленочный аппарат / Войнов Н.А., Николаев Н.А., Коновалов Н.М. // БИ. 1993. №10.
5. Патент России №2021834. Трубчатая насадка пленочного аппарата / Войнов Н.А., Коновалов Н.М., Николаев Н.А., Гаврилов А.В. // БИ. 1994. №20.
6. Войнов Н.А., Сугак Е.В., Николаев Н.А., Воронин С.М. Пленочные биореакторы. Красноярск, 2001. 252 с.
7. Войнов Н.А., Плеханов Ю.В., Смирнова Н.Ю., Лаишевкин Н.В. Анализ пленочных испарителей для обработки гидролизата древесины // Химия растительного сырья. 2004. №2. С. 83–96.

ТЕХНОГЕННЫЕ ФЕНОЛЫ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

А.Ф. Гоготов, А.В. Турова, А.А. Завьялова

Иркутский государственный технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 (Россия)
E-mail: alfgoga@irk.ru

Получение из нефтяных фракций различных продуктов нефтехимии – этилена, пропилена, стирола и других ценных мономеров – осуществляется путем пиролиза. При этом в зависимости от фракционного состава исходного пиролизуемого сырья изменяется и состав получаемых продуктов: чем более тяжелое используется сырье, тем больший выход получают различных ароматических, конденсированных и циклических непредельных продуктов. Все олефиновые продукты пиролиза являются термически нестабильными и склонны к образованию побочных полимерных производных, осаждающихся в процессе ректификационной переработки на стенках технологического оборудования – теплообменниках, трубопроводах, кипятильниках и т.д. Основным средством борьбы с нежелательной термополимеризацией непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза в нефтехимии является применение ингибиторов полимеризации. Спектр продуктов, применяемых в качестве ингибиторов весьма обширен и представлен обычно индивидуальными соединениями и композициями, проявляющими антирадикальную активность. Традиционно в СССР, а затем и России, в отличие от США и других стран с развитой нефтехимией, предпочтение в выборе ингибиторов отдается наиболее дешевым продуктам. В качестве таковых широко используют различные фенолсодержащие смеси побочных продуктов или отходов термической переработки органического сырья – угля и древесины. Фенолы, особенно пространственно затрудненные (различные агидолы, третбутилпирокатехин – ТБПК и т.д.), широко используются как ингибиторы и стабилизаторы различных мономеров и полимеров. Опыт применения смеси фенолов, образующихся при пирогенетической переработке древесины, в виде так называемого древесно-смоляного ингибитора (ДСИ) обобщен в

обзоре А.Н. Завьялова с сотр. еще в 1978 г. «…ДСИ, как отмечают авторы, находил применение на нефтеперерабатывающих предприятиях и заводах синтетического каучука для стабилизации бензинов и мономеров. Обычно ДСИ применяется на менее ответственных участках производства синтетического каучука и для стабилизации менее качественных бензинов (в основном крекинг-бензинов). Это объясняется прежде всего тем, что эффективность ДСИ ниже, чем других ингибиторов цепных процессов, и добавлять его приходится в большем количестве. Плохая растворимость ДСИ в бензинах и мономерах СК способствует выпадению различных смолообразных осадков в трубопроводах и технологическом оборудовании. Потребители ДСИ в своих претензиях к качеству этого продукта отмечают следующие недостатки: низкую ингибирующую способность, плохую растворимость в углеводородах, нестабильность качества, высокую влажность, присутствие механических примесей и высокую вязкость при низких температурах. За улучшение качества ДСИ высказались практически все потребители. Показатели, определяющие качество ДСИ, которые требуется улучшить, распределились следующим образом (% от общего числа опрошенных потребителей, назвавших данный показатель):

Ингибирующая способность	65
Растворимость в углеводородах	65
Стабильность качества	20
Механические примеси	15
Влажность	10
Температура застывания	5

Таким образом, улучшить качество ДСИ – это прежде всего повысить его ингибирующую способность и растворимость в углеводородах…»

Другой представитель техногенных фенолов – коксохимические фенолы – нашел более широкое применение в качестве ингибитора термополимеризации для производств этилена и пропилена (типа ЭП-300) и использовался как в виде исходной смеси суммарных фенолов, так и в виде товарных стандартизованных продуктов (Дифен, ФЧ-16, ПКФ и т.д.). Наименьшей ингибирующей активностью из коксохимических фенолов обладала смесь исходных суммарных фенолов. Остальные препараты отличались существенно более высокой эффективностью. Сравнение состава древесных пирогенетических фенолов и суммарной фракции коксохимических фенолов, отобранных из одного из резервуаров химического завода Ангарской нефтехимической ком-

пании (табл. 1, 2) показывает на существенное различие компонентного состава техногенных фенолов из различных источников. Существенным отличием фракций фенолов различного происхождения является наличие в составе древесных фенолов производных трехатомных фенолов (пирогаллола) – более 30%, однако, учитывая, что эти производные представлены в виде диметиловых эфиров, т.е. соединений с одной свободной гидроксильной группой, можно отнести всю группу трехатомных фенолов к группе одноатомных, так же как и фенолы ряда гваякола. Тогда суммарное содержание одноатомных фенолов возрастает до более чем 80%. Столь высокое содержание одноатомных фенолов и является причиной сравнительно низкой ингибирующей активности древесных фенолов (естественно, при пониженном содержании пирокатехинов) в сравнении с коксохимическими фенолами. Таким образом, анализ компонентного состава фракций техногенных фенолов различного происхождения показывает, что соотношение одно- и двухатомных фенолов для древесных фенолов – 10 : 1, тогда как для коксохимических фенолов оно составляет примерно 3 : 1.

Таблица 1. Компонентный состав фенолов древесной смолы

Компонент	Содержание компонентов, %
Одноатомные фенолы	**53,3**
в том числе	
Фенол	3,5
Крезолы	13,9
Ксиленолы	15,4
Гваякол	7,1
4-метилгваякол	5,3
4-этилгваякол	4,2
4-пропилгваякол	2,1
Эвгенол	1,8
Двухатомные фенолы	**8,1**
в том числе	
Пирокатехин	5,7
Метилпирокатехин	1,6
Этилпирокатехин	0,8
Треххатомные фенолы	**30,9**
в том числе	
1,3-диметиловый эфир пирогаллола	12.7
1,3 диметиловый эфир 5-метилпирогаллола	10,3
1,3-диметиловый эфир 5-этилпирогаллола	6,5
1,3-диметиловый эфир 5-пропилпирогаллола	1,4

Приведенные для сравнения данные по составу препаратов коксохимических фенолов (табл. 3) показывают, что в эффективных препаратах превалируют двухатомные фенолы. Как известно, наиболее эффективными ингибиторами являются хиноны. Двухатомные фенолы – пирокатехины и гидрохиноны – способны к образованию хинонов вследствие фенол-хинонных таутомерных превращений. Поэтому повышенное содержание именно этих представителей фенолов в фенольных пирогенных смесях и обеспечивает высокую ингибирующую способность коксохимических фенолов. В обсуждаемых нефтехимических процессах индивидуальный двухатомный фенольный ингибитор ТБПК намного эффективнее другого пространственно затрудненного одноатомного фенола – ионола. Применительно к ДСИ и коксохимическим фенолам диметилированные производные пирогаллола можно ассоциировать с ионолом, а смеси замещенных пирокатехинов и гидрохинонов – с ТБПК. Поэтому для существенного повышения ингибирующей активности ДСИ необходим такой вариант модификации этих фенолов, который предусматривал хотя бы частичное деметилирование древесных фенолов, богатых метоксильными группами.

Таблица 2. Компонентный состав коксохимических фенолов из резервуара №7 химзавода

Одноатомные фенолы			71,50%
в том числе			
фенол	24,90	2-этил-5-метилфенол	0,06
2-метилфенол	10,44	4-этил-3-метилфенол	0,30
3-метилфенол	22,89	2-этил-4-метилфенол	0,08
2,4-диметилфенол	4,69	3-(1-метилэтил)фенол	0,10
3,5-диметилфенол	3,13	2,3,6-триметилфенол	0,19
2,6-диметилфенол	0,38	Тимол	0,07
4-этилфенол	1,83	2-(2-метилпропил)фенол	0,06
2,5-диметилфенол	1,02	4-(2-метилаллил)фенол	0,04
2-этилфенол	0,57	5-метокси-2,3-диметилфенол	0,04
2,4,6-триметилфенол	0,17	4-этил-2-метоксифенол	0,08
4-пропилфенол	0,13	2-нафтол	0,03
2-этил-6-метилфенол	0,30		
Двухатомные фенолы			24,49%
в том числе			
Пирокатехин	11,69	4-этилрезорцин	0,07
2-метилпирокатехин	0,93	4,5-диметилрезорцин	0,15
3-метилпирокатехин	6,29	2-метилгидрохинон	0,21
4-метилпирокатехин	3,42	2,3-диметилгидрохинон	0,76
Резорцин	0,97		

Таблица 3. Сравнительные характеристики коксохимических ингибиторов

Показатели	ФЧ-16	Дифен	ПКФ	Суммарные фенолы
Внешний вид	Темная Жидкость	Белые кристаллы	Темная жидкость	Темная жидкость
Плотность, кг/м^3	1000 (20°C)	1160 (40°C)	1080–1090	1030–1080
Содержание, %				
фенолов	16,0–18,5	–		58–60
алкилфенолов одноатомных	27–32	–	5–6	
пирокатехина и его гомологов	22–25	73–76	32–34	12–15
резорцина и алкилрезорцинов	13–15	6–8	32–33	10–14
гидрохинона	–	1,0–1,5	7–9	2–3
Температура плавления, ^{o}C	–36	40	–25	–32

Другим общим недостатком техногенных фенолов является их высокая способность растворяться в воде. Этот недостаток является экологически опасным, поскольку может привести к частичной реэкстракции применяемых фенольных ингибиторов из ингибируемых технологических потоков в сточные воды данного производства. Именно он, в свете ужесточения экологических требований, привел к практически полному прекращению использования указанных видов техногенных фенолов в качестве ингибиторов в настоящее время. Нами найдено техническое решение, позволяющее полностью подавить водорастворимость коксохимических фенолов и путем несложной модификации получить ингибитор, удовлетворяющий требованиям потребителей как по указанному показателю, так и по ингибирующей активности, причем примененный нами вариант химической модификации фенолов позволил вовлекать в модификацию не только самые эффективные фракции фенолов, но и исходные суммарные фенолы без предварительного их фракционирования (что, например, сегодня практически исключено вследствие полной остановки углехимического производства на АНХК). В процессе исследования ингибирующих свойств различных фенольных фракций нами установлено, что при использовании техногенных фенолов оптимальным соотношением одно- и двухатомных фенолов в смеси является не более 2 : 1. Присутствие одно- и двухатомных фенолов в смеси желательно, поскольку такое взаимное присутствие приводит к проявлению эффекта синергизма. Повышенное содержание одноатомных фенолов приводит к снижению ингибирующего эффекта фенольной смеси, а повышенное содержание двухатомных фенолов – увеличивает ингибирующую активность.

Таким образом, установлены возможности, пути и перспективы получения эффективных ингибиторов процессов нежелательной полимеризации на основе техногенных фенольных фракций пирогенной переработки углей и древесины.

БАРБИТУРАТЫ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНОГО СОИНГИБИТОРА В ИНГИБИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЯХ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

А.Ф. Гоготов, М.В. Парилова

Иркутский государственный технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 (Россия)
E-mail: alfgoga@irk.ru

Иркутский институт химии СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия)

В производстве мономеров винилового ряда вопрос подбора ингибиторов нежелательной полимеризации играет весьма важную роль. Для различных мономеров выбор ингибиторов носит индивидуальный характер и связан не только со строением получаемого мономера, но и способом его получения. Например, в производстве стирола наиболее распространенной технологией является высокотемпературное каталитическое дегидрирование этилбензола. В этом процессе для подавления побочной реакции полимеризации применяются ингибиторы, являющиеся ловушками алкильных радикалов, в первую очередь диоксимхинон (ДОХ). ДОХ обладает рядом недостатков, он практически не растворим в стироле и стиролсодержащих технологических растворах. Поэтому ведется разработка новых ингибирующих композиций, не содержащих ДОХ или содержащих его в значительно меньших количествах. Примером такой композиции служит ранее нами предложенная композиция «ДОХ + ванилинбарбитурат (ВБ)». Эта ингибирующая композиция оказалась весьма эффективной и позволила в одинаковых условиях эксперимента существенно снизить выход полистирола при термообработке мономера. В развитие этих работ по аналогии с системой «ДОХ+ванилинбарбитурат» ВБ был испытан в качестве соингибитора в новой ингибирующей композиции термополимеризации стирола «ТБПК+ВБ», причем в качестве второго соингибитора ингибирующей композиции использовался не диоксимхинон, а фенольное соединение, хорошо растворимое в стироле – *трет*бутилпирокатехин (ТБПК). ТБПК применяется в производстве стирола в качестве транспортного стабилизатора. Обзор патентной литературы показал, что ТБПК широ-

ко используется в качестве соингибитора в различных ингибирующих композициях, хотя в качестве самостоятельного ингибитора в процессах получения индивидуальных мономеров, в том числе и стирола, он малоэффективен.

На рисунке 1 показано сравнение ингибирующей активности одного ТБПК (кривая 1) и опыт, где добавлен 0,03% мас. ВБ (кривая 3). Использование одного ТБПК в концентрации 0,045% мас. дает выход полимера ~28 % уже за 2 часа опыта. Добавление уже 0,005% мас. соингибитора значительно улучшает результат – до ~ 1,2% мас. полимера за 7 ч. Результаты опытов, в которых количество ванилинбарбитурата последовательно уменьшается до 0,0125% мас., показывают, что существенное снижение расхода ВБ не влияет на эффективность ингибирующей системы (кривые 3–6).

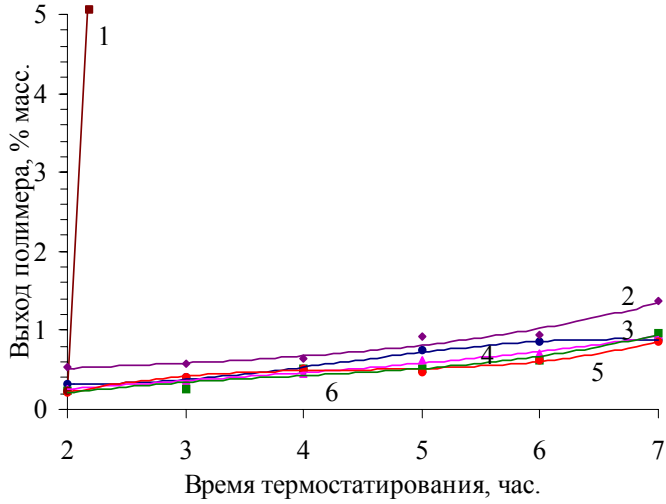


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от концентрации ванилинбарбитурата, содержание ингибиторов в % мас. от массы стирола: 1 – 0,045 ТБПК; 2 – 0,045 ТБПК+0,005 ВБ; 3 – 0,045 ТБПК+0,03 ВБ; 4 – 0,045 ТБПК+0,0225 ВБ; 5 – 0,045 ТБПК+0,0075 ВБ; 6 – 0,045 ТБПК+0,0125 ВБ

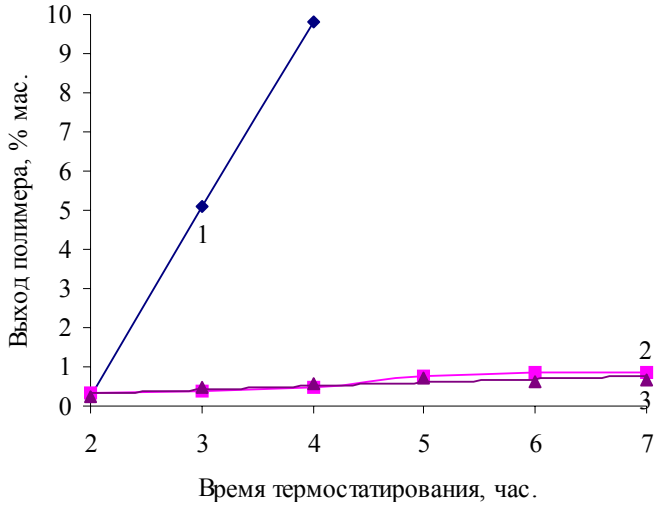
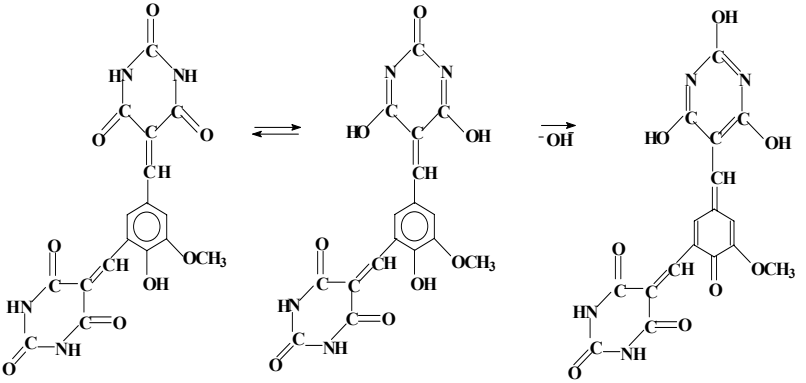


Рис. 2. Сравнение соингибирующей активности ванилинбарбитурата, дибарбитурата 5-формилванилина и барбитурата бензальдегида, содержание ингибиторов в % мас. от массы стирола: 1 – 0,045 ТБПК+0,03 ББ; 2 – 0,045 ТБПК+0,03 ВБ; 3 – 0,045 ТБПК+0,03 дибарбитурата 5-ФВ

Кривая 1 на рисунке 2 иллюстрирует опыт по тестированию в качестве соингибитора ТБПК барбитурата бензальдегида (ББ). Выход полимера значительно выше, чем в случае использования ВБ (кривая 2), содержание полимера в пробе ~ 6% мас. за 2 ч опыта и 0,88% мас. за 7 ч соответственно. Кривая 3 показывает выход полимера при использовании продукта конденсации 2 молей барбитуровой кислоты и 1 моля 5-формилванилина (5-ФВ). Выход полимера составил 0,74% мас., что практически равнозначно результату тестирования монопроизводного.

Подобную низкую активность производного бензальдегида в сравнении с ВБ можно отнести на счет невозможности существования этого вещества в таутомерных формах, в частности хиноидных. Структуры таутомерных форм ванилинбарбитурата приведены ранее в наших публикациях. Для дипроизводного 5-формилванилина мы полагаем существование всех трех видов таутомерных форм, причем, скорее всего, барбитуровый фрагмент в 5-м положении остается в своей неизменной форме (трикето-форме), поскольку таутомерным переходам более

подвержен именно фрагмент в *п*-положении к фенольному гидроксилу (схема):



Антирадикальная активность дипроизводного 5-формилванилина, вероятно, обусловлена наличием тех же самых функциональных групп, что и ванилинбарбитурата, и еще большей степенью экранирования фенольного гидроксила гетероциклами барбитуровых фрагментов.

Таким образом, на примере ингибирующих композиций, не содержащих диоксимхинон и потому хорошо растворимых в стироле, показана высокая антирадикальная и ингибирующая активность смесей производных метоксилированных и двухатомных фенолов.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСТРУКТУР В ВОДОРАСТВОРИМЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

С.Ш. Рашидова, Г.В. Никонович, Н.Л. Воропаева, Н.Д. Бурханова, С.М. Югай, Э. Исмаилова, И.Н. Рубан

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А.Кадыри, 7б, Ташкент (Узбекистан) E-mail: polymer@rol.uz

Исходя из прогнозов и направлений развития науки и техники в Республике Узбекистан и на основе передовых тенденций развития фунда-

ментальных исследований в мире, одним из основных направлений исследований коллектива ИХФП АН РУз является разработка научных основ формирования наночастиц и наноструктур в полимерных системах.

На основании проведенного анализа литературы можно заключить, что по сравнению с другими сферами науки о наночастицах, исследования в области механизмов формирования наночастиц и наноструктур в природных и синтетических полимерах, их производных, смесях в разных растворителях при широком варьировании комбинаций компонентов, их количественного соотношения, концентраций, влияния различных внешних воздействий ограничены и недостаточно систематизированы.

Как следует из анализа научной периодической литературы, особый интерес представляет изучение процессов в полимерных объектах, приводящих к образованию наноструктур. В качестве полимерных систем, в которых формируются наноструктуры, нами используются различные природные и синтетические полимеры и сополимеры, продукты их модификации различными высоко- и низкомолекулярными соединениями, полимер-полимерные смеси на их основе (биологически активные синтетические и природные полимеры, наполненные и высоконаполненные полимеры).

В исключительно обширном, разнообразном и противоречивом мире наночастиц и наноструктур (НЧ/НС) полимерные НЧ и НС занимают особое положение. В то время как полимерные композиции (системы) очень широко используются в качестве среды, которую наполняют НЧ или где формируются НС, причем их состав совершенно отличается от матрицы, очень трудно найти такие композиции, где в одной системе сочетается полимерная матрица и полимерные НЧ. Очевидно, что это связано со специальными свойствами и структурой полимерных НЧ и НС, заметно отличающих их от неорганических и низкомолекулярных. Нами рассмотрены некоторые общие проблемы полимерных НЧ и НС на основе как природных и синтетических полимеров, так и их смесей.

Безусловно, если сопоставить количество работ по НЧ и НС полимерных и других типов, то совершенно очевидно, что последних больше на порядок. Композиции, где они используются, находят широкое применение в самых разнообразных конструкционных материалах, авто- и авиапромышленности, радиотехнике, микроэлектронике, различных сенсорных устройствах, микрочипах, вычислительной технике и

др. По-видимому, НЧ полимерного происхождения, благодаря очень высокой молекулярной массе, гетерогенны по молекулярной массе, низкой плотности, не в состоянии, как правило, образовывать структуры с исключительно высокой регулярностью и плотностью упаковки, избыточным количеством поверхностной энергии, высоким отношением числа атомов на поверхности к общему числу атомов в НЧ. В полимерных НЧ вряд ли проявляются так определенно квантовохимические эффекты. Впрочем, у нас получены данные по некоторым полимерным системам, содержащим полимерные НЧ, где наблюдается существенное улучшение физико-механических показателей пленок. Безусловно, эти данные носят предварительный характер, и исследования в этой области продолжаются.

В то же время полимерные НЧ, как это показывают имеющиеся не столь многочисленные данные, могут быть эффективными матрицами для иммобилизации различных лекарственных средств и их транспорта через биологические мембраны, причем в ряде случаев они сами могут обладать биологической активностью (особенно НЧ природных полимеров и их производных). Весьма эффективным представляется использование полимерных НЧ для энкапсуляции биологических макромолекул ДНК, макрофагов и т.д. Для этой же цели (энкапсуляции) полимерые НЧ могут найти применение в сельском хозяйстве, биотехнологии. Быстро развивается направление использования полимерных НЧ сложной структуры в различных видах хроматографий в качестве сорбентов. Есть данные о применении полимерных НЧ в цветной фотографии и целом ряде других областей науки и технологии.

Следует особо подчеркнуть возможность получения полимерных частиц со специфической структурой, обладающих высокой кристалличностью, плотностью молекулярной упаковки. Это так называемые кристаллиты природных полисахаридов, таких как хитин и целлюлоза. С использованием современных подходов к исследованию полимеров и их смесей в растворах и твердой фазе различными физическими и физико-химическими методами исследований, термодинамических расчетов оценки параметров совместимости, физических свойств смесей и т.д. мы пытаемся создать научные основы формирования наночастиц и наноструктур в полимерных системах.

Нами проведены исследования полимерных смесей на основе полисахаридов и их производных с некоторыми синтетическими полиме-

рами (эфиры целлюлозы, хитозан, пектин, ПВП, ПВС, полиуретан), в различных растворителях (вода и органические растворители).

Полученные смеси изучены методами оптической и электронной микроскопии, рентгенографии, сорбции, проведены расчеты термодинамических функций. Для препарирования использовали метод теплового прикрепления, методы реплик, ультратонких срезов и т.д. По данным сорбции проведены расчеты средней свободной энергии смешения Δg_x и построены зависимости Δg_x от состава $\Delta g_x = f(w_2)$.

Положительные значения Δg_x во всей области составов смеси, свидетельствуют о несовместимости компонентов (смешение полимеров сопровождается ростом свободной энергии Гиббса ΔG_m). Такие системы оцениваются как термодинамически неустойчивые. Отрицательные значения Δg_x соответствуют совместимым системам. При этом вторая производная $\partial^2\Delta g_x/\partial^2 w_2>0$, тогда как в несовместимых системах $\partial^2\Delta g_x/\partial^2 w_2<0$. Для смесей таких полимеров, как хитозан : ПВП, пектин : ПВП (10000), КМЦ : ПВС, значительная часть графика $\Delta g_x = f(w_2)$ находится в отрицательной области. В системах ПК : ПВП (200000) и ПК : ПВС есть участки кривых $\Delta g_x = f(w_2)$ в положительной области. В точках минимумов кривых $\Delta g_x=f(w_2)$, расположенных в отрицательной области, где $\partial^2\Delta g_x/\partial^2 w_2>0$ с термодинамической точки зрения смеси должны обладать наибольшей совместимостью. В то же время, когда кривая $\Delta g_x=f(w_2)$ находится в положительной области, системы должны быть, безусловно, несовместимы. Однако в исследованных интервалах составов концентраций компонентов в этом случае не наблюдается не только фазового распада, но и опалесценции растворов, т.е. пока не удается обнаружить корреляции между термодинамическими данными и структурными особенностями растворов, в том числе тенденций к формированию наночастиц и наноструктур.

Из исследованных систем на основе водорастворимых производных полисахаридов и некоторых синтетических полимеров, а также растворов сложных эфиров целлюлозы с добавками полиуретановых эластомеров были получены и детально изучены их структура от микроскопического уровня (оптическая микроскопия) до ангстремного (просвечивающая электронная микроскопия). При переходе раствор–твердая фаза (отливка пленок) уже на уровне оптической микроскопии выявляется гетерогенная структура полимерных смесей, причем размеры областей дисперсной фазы колеблются в очень широких пределах –

от нескольких мкм и даже десятков мкм до наноразмеров. Размеры наночастиц, которые нам удается наблюдать, – в пределах 30–500 нм.

В методе отливки пленок из смеси кристаллических полимеров (ХЗ : ПВС) особенное значение имеет концентрация растворов, уменьшение которой приводит к снижению степени гетерогенности структуры и частиц, размеры которых приближаются к наноуровню (например, из 0,1%ХЗ : ПВС (2 : 8) – 300–500 нм; (1 : 1) – 150–300 нм). При использовании в качестве осадителя ацетона исходные растворы ПВС дают сочетание довольно сложных надмолекулярных образований в виде удлиненных СЭ фибриллярного, лентообразного типа, дендритов, сферолитов, тогда как ХЗ образует менее совершенные формы, высаживаясь при этом в основном в виде крупных дендритов и небольшого количества бесформенных, иногда геометрической формы, частиц. При высаживании растворов смесей ХЗ : ПВС наряду со сложными СЭ, указанными выше, появляются округлые частицы наноразмеров и их агрегаты (30–200 нм).

Надо отметить, что с ростом содержания ХЗ выявляется тенденция, когда фибриллярные и лентообразные СЭ, хотя и сохраняют в определенной степени свою индивидуальность, но их количество, а главное, их размеры по длине и ширине уменьшаются, тогда как число округлых НЧ, вероятно, совмещенной фазы аморфного характера при этом увеличивается, что коррелирует с рентгеновскими данными, указывающими на уменьшение СК в смесях ХЗ : ПВС.

Таким образом, показано, что склонность к кристаллизации индивидуальных полимеров подавляется в смесях ХЗ : ПВС, что способствует росту совместимости и усилению межмолекулярного взаимодействия за счет образования Н-связей между ОН ПВС и ОН, NHCO-группировками ХЗ, что проявляется в сдвиге валентных колебаний в сторону меньших волновых чисел, в наличии ассоциатов совмещенной фазы термодинамического сродства при определенных соотношениях и некотором улучшении физико-механических показателей композиционных пленок. Еще большая степень совместимости и, соответственно, улучшение физико-механических показателей характерны для системы КМЦ : ПВС, находящихся в разных фазовых состояниях. Под действием ацетона из раствора аморфного полимера (растворов КМЦ) высаживаются в основном округлые НЧ (30–300 нм). При введении 2-го компонента из растворов смесей осаждаются мелкие НЧ, их ассоциаты, наряду со сложными надмолекулярными элементами ПВС, количество

и размеры (длина и ширина) которых уменьшаются с увеличением содержания КМЦ, а тонкие фибриллярные СЭ часто усеяны НЧ, что указывает на взаимодействие этих полимеров и подавление способности к кристаллизации. Это коррелирует с результатами рентгенографических исследований для систем ХЗ : ПВС и КМЦ : ПВС, дифрактограммы которых имеют максимумы в области 2И=20º за счет довольно интенсивного рефлекса ПВС, свидетельствующего о его кристаллической природе. Менее высокий и широкий максимум ХЗ указывает на меньшую степень упорядоченности, что коррелирует со структурными исследованиями, тогда как незначительный подъем для КМЦ свидительствует о ее аморфном характере. Интенсивность рефлекса ПВС уменьшается обратно пропорционально росту содержания полисахаридов и падает намного быстрее, особенно после соотношения 1 : 1, чем должно изменяться по расчетам, что свидетельствует о подавлении способности к кристаллизации полимеров в смесях и что сказывается в уменьшении способности к образованию упорядоченных надмолекулярных СЭ для кристаллизующихся компонентов, в появлении ассоциатов совмещенной фазы очевидно, за счет межмолекулярного взаимодействия.

Следует особо остановиться на наночастицах, которые могут быть выделены из природного полисахарида (целлюлоза) и некоторых ее производных. Известно, что при гидролизе целлюлозы образуется так называемая микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), представляющая собой удлиненные частицы с длиной 150–200 мкм. Это – высококристаллическая целлюлоза, где содержание аморфной фракции очень незначительно и межкристаллитные связи заметно ослаблены. Интенсивное облучение суспензий частиц МКЦ ультразвуком в суспензии в сочетании с механодеструкцией приводит к их распаду на элементарные кристаллиты целлюлозы, которые, по всем параметрам соответствуют наночастицам. Например, самые крупные кристаллиты природной целлюлозы рами имеют размеры 2,5×3,5×78 нм; кристаллиты хлопка несколько меньше. Для этих наночастиц характерна явно анизодиаметричная форма. Гидролизом искусственных волокон можно получать наночастицы округлой (элипсоидальной) формы диаметром 20–30 нм.

Другим путем получения наночастиц из целлюлозы и ее производных, например эфиров, является их растворение в соответствующих растворителях и высаживание из раствора. Здесь открываются широкие

возможности варьирования размеров и формы целлюлозных наночастиц путем подбора различных целлюлозных препаратов, производных, растворителей, осадителей и т.д.

Структурные исследования не коррелируют с термодинамическими данными. Растворы и пленки гомополимеров не обнаруживают структурных флуктуаций и вполне однородны. Однако практически все бинарные смеси обладают гетерогенной структурой, которая выявляется на различных уровнях, в зависимости от степени дисперсности составляющих их фаз. В системах два полимера – растворитель обычно происходит распад по механизму микрорасслаивания или роста зародышей, в результате можно в зависимости от состава, концентрации и соотношения компонентов наблюдать структуры от так называемых микроразмеров и различной величины вплоть до наночастиц, т.е. несовместимость компонентов, степень которой может быть различной, способствует созданию наночастиц и наноструктур. Это вполне понятно, так как в идеально совместимой системе постоянно сохраняется однородная структура от раствора до твердой фазы.

Не удается найти однозначной зависимости между характеристиками термодинамической совместимости полимеров и тенденцией к образованию наночастиц и наноструктур. Гетерогенная структура (несовместимость) и наноструктуры обнаруживаются в смесях для составов, которым соответствуют высокие абсолютные отрицательные значения Δg_x (например, ХЗ : ПВП-10000; КМЦ : ПВС). Более определенно выявляется зависимость между способностью одного из компонентов к кристаллизации и формированием в системе наночастиц и наноструктур (системы с ПВС и ХЗ).

Размеры НЧ в исследованных системах находятся в широких пределах от 25 до 500 нм в зависимости от состава, растворителя и т.п. Во многих системах области дисперсной фазы очень сильно различаются по размерам и находятся в интервале от 25–50 нм до десятков мкм, что особенно заметно в системах ПК–ПВС, ХЗ–ПВП. Для систем в органических растворителях интервал размеров частиц дисперсной фазы заметно у́же.

Итак, показана возможность образования НЧ и НС в смесях на основе ряда природных полимеров, их производных и некоторых синтетических полимеров (в воде и органических растворителях), причем в настоящее время не удалось выявить корреляции между термодинамическими характеристиками систем и их способностью к формированию НЧ и НС.

Литература

1. Rashidova S.Sh., Voropaeva N.L., Nikinovich G.V., Yugay S.M., Burkhanova N.D., Reshetnikova I.V., Ruban I.N. Nanostructural polymer systems – perspective materials for bioencapsulation technology // In the book: XIth International Workshop on Bioencapsulation. Strasbourg, 2003. P. 1–4.
2. Voropaeva N.L., Nikonovich G.V., Burkhanova N.D., Ruban I.N., Rashidova S.Sh. To nanostructures in the systems on the base of polysaccharides derivatives and some synthetic polymers // In the book of IUPAC World Polymer Congress 2002 (MACRO-2002), 39th International Symposium on Macromolecules. Beijing, 2002. V. 2. P. 677.
3. Rashidova S.Sh, Nikonovich G.V., Voropaeva N.L., Burkhanova N.D., Yugay S.M., Ibragimov I., Ruban I.N., Hui D. A problem of nanoparticles and nanostructures formation in the solvents of some binary mixtures on the base of native and synthetic polymers // In the book of International conference on composite engineering ICCE/10. New Orlenas, 2002. 14a.

УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ ЭКСТРАКТОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

Л.Г. Колзунова[1], В.А. Бабкин[2], Е.Н. Медведева[2], Р.Н. Золотарь[3], В.И. Сергиенко[1], Ю.А. Малков[2], Л.А. Остроухова[2]

Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия) E-mail: kolzunova@ich.dvo.ru

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия) E-mail: woodemed@irioch.irk.ru

Дальневосточный государственный университет, Владивосток (Россия)

Основной задачей современной науки является создание высоких технологий, которые позволяли бы проводить глубокую переработку исходного сырья, исключающую накопление отходов, которые часто содержат вещества с широким спектром полезных свойств, и решающую проблемы их утилизации. Разрабатываемая в лаборатории химии

древесины ИрИХ СО РАН технология комплексной безотходной переработки биомассы лиственницы позволяет получать ряд ценных биологически активных веществ [1], среди которых особое место занимает водорастворимый полисахарид арабиногалактан (АГ), обладающий совокупностью уникальных свойств. Этот ценный компонент, содержание которого в древесине лиственницы достигает 20%, попадает в отходы, образующиеся при производстве дигидрокверцитина (ДКВ).

Для успешного применения АГ в пищевой и фармацевтической промышленности, косметологии, медицине и т.д. требуется продукт высокой степени чистоты. Однако АГ, извлекаемый водой из древесины лиственницы, загрязнен водорастворимыми низкомолекулярными фенольными соединениями. В основном это флавоноид дигидрокверцетин. Кроме того, в экстрактах арабиногалактана присутствует незначительное количество лигнина, придающего продукту коричневатую окраску. Лигнин прочно связан с полисахаридом в лигноуглеводный комплекс. Присутствие вышеуказанных примесей проявляется в УФ-спектрах неочищенного АГ в виде интенсивного максимума поглощения в области 203–208 нм, плеча при 230 нм и характерного, но менее интенсивного максимума в области 280 нм. Еще одним загрязняющим компонентом могут быть катионы металлов, содержание которых в исходном сырье зависит от состава почвы.

Разработанные в России и за рубежом способы очистки экстрактов АГ и выделения сухого продукта имеют существенные недостатки (использование ClO_2, больших объемов органических растворителей, полиамидных сорбентов). Проведенные исследования позволили нам запатентовать альтернативный способ очистки экстрактов АГ [2].

Экспериментальные исследования и экономические расчеты показали, что наиболее перспективным способом получения сухого АГ высокой степени чистоты является сочетание концентрирования и очистки его экстракта методом ультрафильтрации с последующей распылительной сушкой. Ультрафильтрационный метод уникален по своим возможностям, благодаря чему он по праву назван технологией XXI-го века [3]. Этот метод позволяет объединять несколько технологических стадий в одном процессе, проводить концентрирование либо селективное разделение компонентов раствора без использования дополнительных реагентов, технологически прост, экономичен, обладает малой энергоемкостью и возможностью проведения процессов при темпера-

туре окружающей среды. Последнее особенно важно при переработке растворов природных органических веществ, содержащих термически неустойчивые биологически ценные компоненты.

Исследования показали, что водные экстракты АГ содержат коллоидные примеси, не удаляющиеся обычным фильтрованием. Такие растворы непригодны для ультрафильтрационного разделения, поскольку мембраны быстро блокируются примесями, производительность баромембранного процесса снижается, а сами мембраны требуют частой регенерации. Для удаления коллоидных примесей нами разработан способ осветления экстрактов методом флокуляции с применением синтетических флокулянтов катионного типа и определены оптимальные условия процесса. Осветленные экстракты пригодны для дальнейшей очистки и концентрирования методом ультрафильтрации.

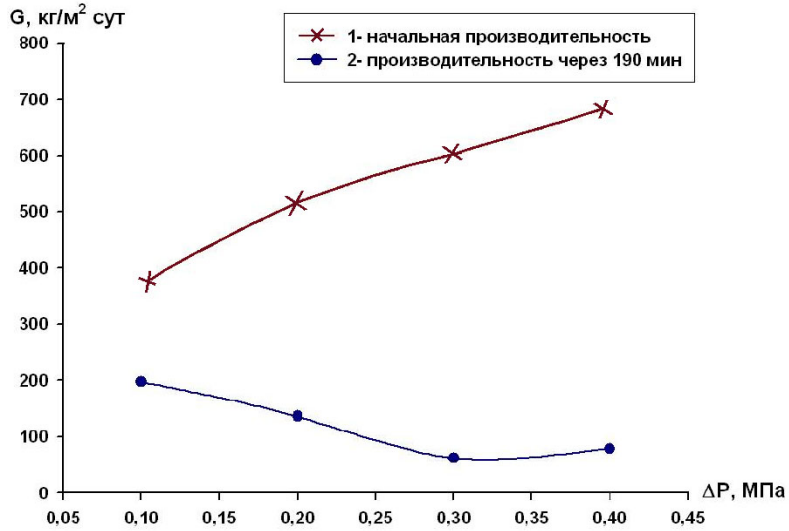
Для ультрафильтрации характерен ряд параметров, от которых в первую очередь зависит как принципиальная возможность применения метода к исследуемому объекту, так и экономические и технологические показатели процесса. Прежде всего – это устойчивость мембран в фильтруемых и регенерирующих растворах. Поэтому правильный выбор материала мембраны, состава и концентрации рабочего раствора, природа органического растворителя – важные предпосылки для нормальной эксплуатации мембранных аппаратов.

Технология извлечения АГ из древесины сибирской лиственницы предусматривает использование этилацетата (ЭА) для регенерации ультрафильтров (очистка от ДКВ). Поэтому прежде всего нами была исследована устойчивость мембран в ЭА. Было установлено, что мембраны «Халипор» и «Владипор» проявляют хорошую устойчивость в растворах, содержащих 5–100% ЭА.

Для изучения возможностей концентрирования АГ и разделения АГ и ДКВ использовали растворы с различным исходным содержанием исследуемого полисахарида – от 4,5 до 16,48%. Ультрафильтрацию проводили при перепаде давления ΔP: 0,1, 0,2, 0,3 и 0,4 МПа. Из рисунка (кривая 1) видно, что с увеличением ΔP начальная скорость фильтрации, а следовательно, и производительность (G) возрастают пропорционально перепаду давления. Далее в процессе работы происходит уплотнение мембраны, увеличиваются концентрация и вязкость раствора над мембраной, в результате чего скорость фильтрации начинает

снижаться во всем диапазоне давлений. Максимальное уменьшение G наблюдается при ΔP = 0,3–0,4 МПа. При этом на конечной стадии фильтрования, когда скорость процесса приближается к стационарной, производительность тем ниже, чем больше ΔP (рис., кривая 2). Это обусловлено более высокой скоростью концентрирования при высоком давлении за равные промежутки времени. Вместе с тем изучение влияния давления на процесс показало, что максимальная степень концентрирования достигается при перепаде давления 0,4 МПа (табл. 1). Однако оптимальное соотношение производительности и степени концентрирования имеет место при ΔP = 0,2 МПа.

Установлено, что в результате ультрафильтрации для всех экстрактов АГ, независимо от исходного содержания полисахарида, одновременно с концентрированием происходит их очистка от ДКВ, который практически полностью переходит в фильтрат (табл. 2–3). (Содержание ДКВ в арабиногалактане определяли фотоколориметрическим методом по поглощению его комплекса с хлоридом алюминия при 400 нм). Причем наиболее интенсивный перенос ДКВ наблюдается на начальных стадиях фильтрования.



Изменение производительности от перепада давления

Проведенные исследования показали, что в процессе ультрафильтрации наряду с ДКВ в фильтрат переходят и низкомолекулярные фракции АГ (табл. 3), т.е. происходит частичное фракционирование арабиногалактана. При этом общее содержание сухих веществ в фильтратах не превышает 1–2,5 %. Примеси лигнинной природы остаются в концентрате, однако их содержание, по данным УФ-спектроскопии, не превышает 0,1%, что практически не влияет на качество конечного продукта.

Таблица 1. Зависимость степени концентрирования экстрактов АГ от давления (сух. ост.5,18 %; содержание ДКВ 0,57 %)

ΔP, МПа	Сухой остаток в концентрате, %	Степень концентрирования, $C_{исх}/C_{конц}$	ДКВ в сухом остатке концентрата, %
0,1	23,35	4,5	0,16
0,2	31,71	6,12	0,18
0,3	31,09	6,00	0,18
0,4	33,86	6,54	0,20

Таблица 2. Характеристики концентратов АГ (УАМ-150; 0,2 МПа)

Образец	Сухой остаток, %		Степень концентрирования $C_{исх}/C_{конц}$	ДКВ в сухом остатке, %		Снижение содержания ДКВ, %
	исх.	конц.		исх.	конц.	
250	4,61	38,03	8,25	0,97	0,07	92,8
140	5,18	31,71	6,12	0,66	0,07	89,4
251	7,20	31,33	4,35	1,18	0,12	89,8
252	10,33	30,35	2,94	1,03	0,09	91,2
253	13,25	30,10	2,28	1,44	0,52	63,9
980	16,48	38,80	2,35	0,21	0,08	61,9

Таблица 3. Характеристики фильтратов

Образец	Время фильтрации	Сухой остаток, %	ДКВ в сухом остатке, %
140	10	0,67	2,39
	45	0,51	5,88
	75	0,64	5,00
	190	1,59	2,39
250	18	0,51	5,90
	100	0,58	5,72
	160	1,18	3,46

Методами атомной абсорбции и рентгено-флуоресцентного анализа определено содержание катионов биогенных и тяжелых металлов в исходных растворах и концентратах. Установлено, что ионы металлов максимально переходят в фильтрат. В концентрате же катионы тяжелых металлов либо отсутствуют (Cd), либо содержатся в количествах, меньших предельно допустимого уровня (СанПиН 2.3.2. 1078-01). Небольшие примеси биогенных металлов в концентрате не снижают его качества. Полученный продукт может использоваться в пищевой и косметической промышленности, ветеринарии и др.

Литература

1. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Иванова С.З. и др. Биологически активные вещества из древесины лиственницы // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. №3. С. 363–367.
2. Бабкин В.А., Колзунова Л.Г., Медведева Е.Н., Малков Ю.А., Остроухова Л.А. Способ получения арабиногалактана // Решение о выдаче патента по заявке № 2003122811/04 (024109) от 28.01.2005.
3. Платэ Н.А. // Мембраны. 1999. Т. 1. С. 1–10.
4. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М., 1999. 513 с.

ЧАСТЬ IV. ЭКОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ХИТОЗАН РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ДЕЗАЦЕТИЛИРОВАНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПРЕПАРАТ В БОРЬБЕ С НЕМАТОДАМИ

С.Ш. Рашидова, Н.Л. Воропаева, М. Хайдаров, Г. Ахымбетова, И.Н. Рубан

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А.Кадыри, 7б, Ташкент (Узбекистан) E-mail: polymer@rol.uz

Разработка биологически активных экологически безопасных препаратов в теплицах с целью повышения урожайности, устойчивости к заболеваниям и неблагоприятным воздействиям внешней среды различных сельскохозяйственных культур является на сегодняшний день очень актуальной задачей.

Специфические условия теплиц приводят к накоплению и массовому развитию различных возбудителей болезней томатов и огурцов. Среди них наиболее опасным и широко распространенным заболеванием является мелойдогиноз, вызываемый галловыми нематодами (*Meloidogyre sp*). Характерной особенностью нематод является высокая родовитость, способность размножаться партеногенетически, формируя за вегетационный период растений 6–7 генераций. Они в отличие от своего хозяина-растения, лучше переживают все неблагоприятные условия [1–2].

Борьба с нематодами в теплицах очень трудоемкая, дорогая и недостаточно эффективная. Химические методы загрязняют окружающую среду, они опасны для человека, а во время вегетации растений фитотоксичны. Физический метод (пропаривание почвы) не дает 100% обеззараживания от личинок нематод, так как они уходят в более глубокие слои почвы [1]. Поэтому поиск новых экологических препаратов

в системе интегрированной защиты растений от нематод очень актуален. Таким препаратом может быть хитозан, получаемый из различных природных объектов растительного и животного происхождения. В ИХФП АН РУз этот природный биополимер (полисахарид), получают из хитина куколок тутового шелкопряда, являющихся отходами шелкомотальных производств. Применять его можно в любые сроки вегетации растений. Из литературных источников известно, что внесение хитозана в почву оказывает благоприятное воздействие на ее обеззараживание, повышает устойчивость растений к болезням, обладает иммуностимулирующим действием на растения, стимулирует развитие хищных и паразитических грибов, уничтожающих личинки нематод и их яйца [2–7]. Поэтому задача исследования – изучение влияния хитозана, синтезированного из отходов шелкомотальных производств, на развитие нематод в теплицах. Объект исследования – томаты сорта Видетта.

Методы и условия проведения опытов против галловых нематод в теплицах

Галловые нематоды поражают различные культуры, в том числе томаты, огурцы и др., вплоть до их полного уничтожения в теплицах при их большой распространенности.

Эффективность хитозана определялась по методике В.Б. Уданова [6]. Была разработана схема опытов, выявлены оптимальные нормы полива почвы препаратом и опрыскивания растений по вегетации.

Саженцы томатов сажали в зимне-весенний период. Зараженность опытного участка нематодами составляла в среднем 50%. Процент пораженности нематодами считали по пораженности учетных растений томатов.

Действие хитозана на устойчивые к нематодам растения томата до заражения

Применение хитозана во время вегетации растений томатов показало, что хитозан, внесенный в почву до заражения галловой нематодой, повышает урожай томатов и снижает зараженность. Саженцы томатов сорта Видетта были посажены в теплицу 26 февраля и обработаны препаратом хитозан, после чего был проведен учет их зараженности. В начале фазы цветения томатов препарат заливали под корень. Фенологические наблюдения опытных растений показали, что изменился цвет листовой поверхности, кисть цветков увеличилась, раскры-

тие цветков и количество плодов стало больше, чем у контрольных растений. Внесение хитозана под корень томатов не оказывало отрицательного влияния на высоту главного стебля и количество кистей цветков и плодов. Учеты высоты главного стебля томатов показали, что через 20 дней при внесении хитозана под корень высота главного стебля растений превышала контроль в среднем на 11,0–22,4 см. Количество кистей цветков обработанных хитозаном томатов превышало контроль в среднем на 0,6 и 1,3 шт., а количество плодов – на 2,0–3,8 шт. Через 30 дней после внесения хитозана под корень в почву высота главного стебля обработанных растений превышала контроль на 14,5 и 19,7 см, а количество плодов – на 3,2 шт. Опытные растения с хорошо развитой корневой системой и более крупными плодами по сравнению с контрольными выглядели более здоровыми.

Действие хитозана на устойчивость растений томата к нематодам, внесенным до заражения растений

В вегетационных опытах отмечено, что препарат, внесенный в почву до заражения нематодами, повышает иммунитет у 70–80% растений, и только 20–30% растений были подвержены заражению, тогда как в контроле зараженность растений составляла 70%. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что препарат хитозан увеличивает устойчивость растений к заражению нематодами и к поражению корневой системы. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что препарат хитозан лучше вносить до заражения растений нематодами, то есть желательно обрабатывать рассаду. При этом урожай томатов повышается на 1,2–2,2 кг/м^2.

Кроме того, были проведены опыты по действию препарата хитозан на устойчивость растений томатов к нематодам при двукратном опрыскивании. Проводили опрыскивание хитозаном растений два раза с интервалом в 15 дней. Установлено положительное влияние двукратного опрыскивания растений препаратом хитозан на их рост, развитие, зараженность нематодами, получение урожая. Прибавка урожая составила 2,4 кг на кв.м.

Литература

1. Мавлянов О. Галловые нематоды – опасные паразиты растений. 1987. 91 с.
2. Покровская Т.В. Мелайдогиноз и борьба с галловой нематодой. 1988. 156 с.
3. Тютеров С., Цякубчик М.С. // Тез. докл. 4-й Всерос. конф. 1983. С. 66–68.

4. Иванова И.В. Всесоюзное совещание по нематодным болезням с-х. культур. 1971. 101 с.
5. Тютеров С.Л., Якубчик М.С., Тарнаковский С.А., Вняцкий В.А. Хитозан – биологически активное, экологически безопасное средство, повышающее устойчивость растений к болезням. СПб., 1994. 44 с.
6. Удалова В.Б Методические указания по проведению учетов и мерам борьбы с галловой нематодой. 1982. С. 37–39.
7. Удалова В.Б Корнакова Н.Н. // Защита растений. 1995. №5. С. 13.

КАПСУЛИРОВАНИЕ КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ ФАКТОР СТИМУЛЯЦИИ СЕМЯН ХЛОПЧАТНИКА

С.Ш. Рашидова, Ш.С. Козубаев, Н.Л. Воропаева, В. Шпилевский, Д.К. Рашидова, Х.Д. Ахмедова, И.Н. Рубан

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А.Кадыри, 7б, Ташкент (Узбекистан) E-mail: polymer@rol.uz

На процессы роста и развития, скороспелость и продуктивность хлопчатника наряду с питательным и водным режимом большое влияние оказывает качество посевных семян. Полевая всхожесть хлопчатника в хозяйственных условиях, как правило, не превышает 60–65%. Доведение ее до 80–85% обеспечивает более полную и равномерную густоту стояния растений, что создает основу для повышения урожайности.

Поэтому разработка эффективных экологически безопасных средств защиты растений, а также регуляторов их роста и развития является актуальной задачей современного сельскохозяйственного производства. Отсутствие фитотоксичности, экологическая безопасность, минимальный расход средств и высокая эффективность – ключевые позиции в получении высоких урожаев хлопчатника и продукции высокого качества.

Эффективным приемом использования химических средств защиты растений и регуляторов роста является предпосевная обработка семян полимерными препаративными формами биологически активных соединений.

Одной из основных сельскохозяйственных культур возделывания в республике Узбекистан является хлопчатник. Основные болезни хлопчатника – корневые гнили, гоммоз и вилт. В определенных условиях эти болезни оказывают существенное влияние на урожайность

хлопчатника. Целый ряд агротехнических приемов, оптимальные сроки высева семян, основанные на прогнозе температуры, влажности, приводят к уменьшению заболеваемости хлопчатника, вызываемой возбудителями корневых гнилей. При химическом делинтировании опушенных семян хлопчатника исключается заражение растений возбудителями гоммоза. Вместе с тем является необходимым предпосевное протравливание семян и стимулирование роста и развития растений на различных этапах онтогенеза.

В Институте химии и физики полимеров АН РУз под руководством академика С.Ш. Рашидовой разработана полимерная препаративная экологически безопасная форма химических средств защиты растений – УзХитАН, состоящая из натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и хитозана (производные полисахаридов). Она не токсична, не загрязняет экосистему, легко утилизируется в почве и способствует подавлению возбудителей заболеваний, стимулирует всхожесть, рост, развитие растений. При этом повышается урожайность хлопчатника. Одним из главных преимуществ является замена с помощью этой препаративной формы ввозимых из-за рубежа препаратов и технологий. При этом стоимость ее ниже зарубежных аналогов.

В 2004 г. на Республиканской станции первичного семеноводства и семеноведения сельскохозяйственных культур в лабораторно-полевых условиях испытывались образцы семян сорта С-2609, обработанные полимерами с применением отечественного препарата хитозан и зарубежного витавакс. В качестве контроля испытаны необработанные семена.

В лабораторных условиях при разных температурных режимах была определена всхожесть оголенных капсулированных семян хлопчатника. Всхожесть определялась согласно существующей методики при 25 ºС, которая сопоставлялась с данными при разных температурах. При 5–12 ºС всходов не было, первый подсчет делали на 8 сутки, окончательный – на 12 сутки. Данные показали, что у семян без обработки снижена всхожесть при разных температурных режимах, а отработанные полимерной формой семена сохранили ее. Наибольшая всхожесть выявлена в варианте хитозан + NaKМЦ (УзХитАН)–96%.

Кроме того, проращивание семян проводили при 10 ºС, на 6-й день рассчитывали энергию прорастания, на 15-й – всхожесть (табл.). Выявлено, что всхожесть капсулированных семян хитозаном по сравнению с контролем на 34% больше, а витаваксом – на 32%.

Таблица 1. Лабораторная всхожесть капсулированных семян хлопчатника при температурном режиме в термостате 10 ºС

№	Наименование варианта	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %	Длина стебля, см	Длина под семядольного колена, см
1	Контроль БОС	44,0	49	6,9	2,54
2	ХТЗ Со	48,0	70,0	7,0	2,67
3	Контроль	47,0	50,0	7,52	2,15
4	Хитозан-NaKMЦ	60,0	84,0	8,5	2,95
5	Витавакс–25 л+ NaKMЦ	64,0	82	7,26	2,76

В полевых условиях 17 апреля на участке РСПСС заложен опыт в 4-кратной повторности, 50-луночными делянками. Сорт хлопчатника – С-2609. Испытывались три варианта: семяна, капсулированные с применением отечественного препарата УзХитАН и иностранного витавакс, а также контроль. Проведены наблюдения по динамике появления всходов, распределению всходов по гнездам, определены полевая всхожесть, пораженность гоммозом, корневой гнилью, тлей и трипсами, а также осуществлены фенологические наблюдения. Данные опыта показали, что оголенные капсулированные семена с применением УзХитАНа имеют преимущество по сравнению как с контролем, так и с обработанными витаваксом семенами. Так, их полевая всхожесть оказалась почти на 3% выше, фаза бутонизации наступила на 3 дня раньше, а рост растений на 1 июня оказался выше контроля почти на 5 см. Дальнейшие наблюдения показали, что по росту растений на 1 июля, 1 августа, 1 и 20 сентября оголенные капсулированные семена, обработанные хитозаном, имели преимущества перед контролем и семенами, обработанными витаваксом. На 20 сентября их рост был на 5,9 см выше контроля и на 3,8 см выше обработанных витаваксом; симподиальных ветвей соответственно больше на 0,7 и 0,5 шт, а коробочек на 0,5 шт больше, чем в контрольном варианте; урожайность на 25 октября превышала контроль на 1,7 ц/га. Необходимо отметить, что на 1 октября эта разница была на 3,7 ц/га выше, что свидетельствует о том, что растения, выращенные из семян, обработанных УзХитАНом, имеют тенденцию к раннему раскрытию коробочек и позволяют получить более качественный хлопок-сырец.

Оголенные капсулированные семена проходили производственные испытания в разных хозяйствах Андижанской, Наманганской и Сурхандарьинской областей.

В Андижанской области Шахриханского района, в ширкатном хозяйстве им. Саримсакова, провели посев капсулированными семенами в три срока – 20.02, 25.02 и 1.03. По состоянию на 1 июня на всех вариантах начиналась фаза бутонизации. Капсулированные семена показали полевую всхожесть на 7–17% выше контрольного варианта. На опытном участке к концу сентября было получено более 30 ц/га хлопка-сырца, что на 1,5–2,0 ц/га превышало урожай контрольного варианта, а общий урожай был выше на 2,7 ц/га.

В Сурхандарьинской области Кумкурганского района в фермерском хозяйстве Менглибаева посеяны капсулированные семена хлопчатника сорта Наманган-77 на площади 15 га. Расход капсулированных семян составил 20 кг/га. Посев проведен 1–2 апреля, полные всходы появились на 6–7 день. На 20 августа средняя густота стояния растений составила около 80000 га. На каждом кусте было сформировано по 14–15 коробочек. Урожайность составила более 35 ц/га.

Таким образом, приведенные данные показывают перспективность использования капсулированных оголенных семян хлопчатника. Капсулирование значительно снижает расход семян на гектар и их можно высевать точным севом (заданным количеством семян в одну лунку). Семена, обработанные полимерной препаративной формой методом капсулирования, лучше переносят влияние низких температур. В условиях резко континентального климата республики Узбекистан, когда весной наблюдаются резкие перепады температур и выпадение осадков, применение капсулированных семян позволяет уменьшить риск пересева и даже его исключить, получать стабильный урожай хлопка-сырца и экологически чистую продукцию.

РИСОВАЯ ЛУЗГА В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Г.Ж. Оразымбетова

Нукусский государственный педагогический институт, ул. А. Досназарова, 104, Нукус, Республика Каракалпакстан (Узбекистан) E-mail: guli@inbox.ru

На современном этапе экономического и социального развития Республики Узбекистан особое место занимает проблема рационального и комплексного использования природных сырьевых и топливо-энергетических ресурсов. Портландцемент, являющийся одним из важнейших строительных материалов – весьма энергоемкий многотоннажный продукт.

На современном этапе развития большое значение приобретают экономия топлива и электроэнергии при производстве строительных материалов. В связи с этим важно изыскивать пути снижения себестоимости продукции, уменьшения энергозатрат, использования местных ресурсов и отходов различных отраслей промышленности.

Одно из наиболее перспективных направлений в этой области – получение цементов с использованием в качестве кремнеземистого компонента рисовой лузги и местных карбонатных пород, что позволяет получит портландцементы с высоким силикатным модулем из рисовой лузги и мергелей Каракалпакстана по энергосберегающей технологии. Для того нами исследовались сырьевая смесь, состоящая из двух компонентов в отличие от традиционных сырьевых смесей обычного портландцементного клинкера, где третьим компонентом является корректирующая добавка железосодержащего компонента (пиритовые огарки).

Пиритовые огарки являются дефицитными. В республике Узбекистан пиритовые огарки являются привозными из рубежья компонентом.

В литературе отсутствуют данные по комплексному использованию мергеля, рисовой лузги в комплексе с минерализаторами обжига, поэтому обоснована необходимость выяснения особенностей проведения рисовой лузги в составе сырьевой шихты в зависимости от температуры обжига.

В качестве сырьевых материалов для лабораторных исследований применялись мергели Акбурлинского и Порлытауского месторождений и рисовая лузга. В качестве минерализатора применялся кремнефтори-

стый натрий. Химический состав сырьевых материалов представлен в таблице 1.

Диссоциация карбоната кальция, как известно, связана с большими затратами тепла и играет значительную роль в общем процессе клинкерообразования.

Изучение механизма действия кремнефтористого натрия было начато нами с исследования вопроса о влиянии Na_2SiF_6 на процесс диссоциации карбоната кальция. Для этой цели мы применили в лабораторных исследованиях метод ДТА.

Мергель отбирался с Акбурлинского месторождения и корректировался рисовой лузгой до состава клинкера с КН=0,92. Затем указанная смесь делилась на две равные части. Одну часть смешивали с добавкой кремнефторида натрия в фарфоровой лабораторной мельнице.

Кремнефтористый натрия вводился в количестве 0,5%, что не намного превышает дозировку его в практике цементных заводов, применяющих минерализаторы при обжиге портландцементного клинкера.

В работе приведены кривые дифференциального термического анализа сырьевой смеси портландцемента с КН=0,92, состоящего из мергеля и рисовой лузги, не содержащие в своем составе колчеданные огарки. При нагревании образца без добавки минерализатора на дифференциальных кривых наблюдается эндотермический эффект с максимумом при 920 ºС, соответствующий диссоциации карбоната кальция.

Аналогичная картина наблюдалась и при обжиге сырьевой смеси №2. При добавке 1% Na_2SiF_6 к смеси температура диссоциации карбоната кальция снизилась примерно на 20 ºС.

Таблица 1. Химические составы сырьевых материалов, %

Содержание оксидов	Мергель Акбурлинского месторождения	Мергель Порлытауского месторождения	Рисовая лузга	Зола рисовой лузги
CaO	47.27	45.24	0.61	3.36
SiO_2	7.50	9.86	15.64	86.48
AL_2O_3	2.07	3.54	0.24	1.33
Fe_2O_3	0.84	0.96	0.12	0.64
MgO	1.17	0.71	0.45	1.93
SO_3	0.20	следы	0.18	0.45
Na_2O	0.94	0.95	0.48	2.09
K_2O	0.49	0.62	0.28	1.57
П.п.п.	39.53	37.91	82	1.68
Сумма	100.01	99.79	100	99.53

Химический анализ сырьевой смеси также показывает, что при добавке кремнефтористого натрия температура диссоциации карбоната кальция понижается, а скорость процесса увеличивается.

На полученных рентгенограммах сырьевых смесей обращает на себя внимание следующее. На дифрактограмме смеси с минерализатором, полученной при 800 ºС, заметно резкое снижение карбоната кальция в сравнении с рентгенограммой сырьевой смеси без минерализатора.

На основании результатов исследований дифференциального термического и химического анализов установлено, что добавка Na_2SiF_6 в сырьевую смесь, мергеля с добавкой рисовой лузги и без нее способствует снижению температуры диссоциации карбоната кальция и ускорению этого процесса.

Расчет сырьевой смеси вели по стандартной методике по заданной величине КН. Смеси при различных КН тщательно растирали в фарфоровой ступке, затем просеивали через сито №008, после чего увлажняли и формовали таблетчатые брикеты. Брикеты обжигали в лабораторной силитовой печи. Температуры обжига клинкера – 1340–1400 °С. Выдержка при максимальной температуре обжига во всех случаях составляла 60 мин. Качество обжига определяли по содержанию свободной извести в клинкере.

Фактический минералогический состав соответствует расчетным.

С целью установления скорости образования клинкеров в зависимости от температуры обжига в присутствии рисовой лузги обожженные образцы при температуре 1340–1400 °С изучали рентгенофазовым, электронно-микроскопическим и ИК-спектроскопическим методами анализа.

Результаты рентгенофазового анализа портландцементного клинкера показывают, что межплоскостные линии соответствуют трехкальциевому силикату $3CaO•SiO_2$ (d/n=0,301; 0,286; 0,275; 0,262; 0,219; 0,148 нм); β – $2CaO•SiO_2$ (d/n=0,275; 0,262; 0,219; 0,197; 0,180 нм); $3CaO•Al_2O_3$ (d/n=0,275; 0,271; 0,219; 0,189; 0,152 нм).

ИК-спектроскопические исследования портландцементных клинкеров различного минералогического состава показывают наиболее характерные участки в диапазоне волновых чисел 500–1500 $см^{-1}$. В этой части спектр представляет собой широкую полосу, расщепленную на несколько частей.

Результаты электронно-микроскопических исследований методом реплик показали, что частицы округлой формы расположены неравно-

мерно. Алит хорошо кристаллизован в виде гексагональных таблиц с четко выраженными гранями кристаллов. В промежутках алита наблюдаются мелкие округлые включения белита, размеры которого составляют 3–4 мкм.

Помол клинкера осуществлялся в две стадии: дробление – в щековой дробилке и помол шаровой мельнице уралитовыми шарами с добавкой 4% природного двуводного гипса. Нормальная густота цементного теста колеблется в пределах, свойственных для портландцемента.

Для определения физико-механических свойств формовали образцы размером 4×4×16 см по ГОСТу.

Образцы в первые сутки в формах хранили в ванне с гидравлическим затвором и через 24±2 ч после затворения образцы освобождали из формы и укладывали на водное хранение. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что с повышением температуры и увеличением коэффициента насыщения от 0,78 до 0,92, как и ожидалось, механическая прочность повышается.

Таким образом, результаты исследования показали большую реакционноспособность рисовой лузги в клинкерообразовании портландцемента.

Таблица 2. Результаты механических испытаний портландцемента

№	КН	Температура обжига, °С	Предел прочности в МПа, в возрасте									
			при изгибе					при сжатии				
			3 сут	7 сут	28 сут	90 сут	180 сут	3 сут	7 сут	28 сут	90 сут	180 сут
На основе акбурлинского мергеля и рисовой лузги												
1	0,78	1340	1,3	3,8	5,3	5,2	5,7	16	28	43	47	52
2	0,80	1350	2,6	4,3	5,8	5,6	6,1	23	31	48	52	58
3	0,88	1360	4,9	5,7	6,0	6,0	6,2	35	46	50	55	61
4	0,92	1400	3,6	5,4	6,2	6,3	6,5	26	44	51	58	62
На основе порлытауского мергеля и рисовой лузги												
5	0,88	1350	0,7	0,8	5,0	5,3	6,1	2	3	37	41	45
6	0,92	1360	1,3	1,3	4,9	5,0	6,1	16	28	36	42	47

Установлено, что нижний предел температуры обжига – 1340 °С. Введение рисовой лузги в состав сырьевой смеси позволяет уменьшить расход горючего на обжиг цементного клинкера и увеличить размолоспособность клинкера, а также оказывает положительное влияние на реологические свойства сырьевых смесей и повышенную активность вяжущего.

ЭНТЕРОСОРБЕНТЫ ИЗ ФИБРОИНА НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА

Т.С. Пак, Д.Б. Тахтаганова, Д.Б. Хаитметова, С.Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А. Кадыри, 7^{б}, Ташкент (Узбекистан) E-mail: polymer@online.ru

Принимая во внимание комплекс многообразных практических задач сорбционной детоксикации, необходимо располагать широким ассортиментом сорбентов, обладающих не только большой поглотительной способностью по отношению к широкому спектру веществ разнообразной природы, но и высокоизбирательными свойствами. Поэтому в настоящее время продолжается активный поиск новых энтеросорбентов.

При решении вопросов утилизации волокнистых отходов переработки натурального шелка нами получены сорбенты, оказавшиеся эффективными в качестве энтеросорбентов (ЭС), положительно влияющих на слизистую оболочку и обладающих высокой детоксикационной активностью по отношению веществ, уровень которых повышается в первую очередь при механической желтухе и печеночно-почечной недостаточности.

Как известно [1], современные ЭС не должны обладать токсическими свойствами, а быть нетравматичными для слизистых оболочек, хорошо эвакуироваться из кишечника, иметь хорошие функциональные свойства и удобную лекарственную форму, одной из которых является порошок.

Порошкообразные препараты фиброина можно получить гидролитическим распадом под действием различных реагентов.

В настоящей работе обсуждаются результаты исследований получения порошкообразных препаратов фиброина гидролизом соляной кислотой, а также изучения их физико-химических свойств и аминокислотного состава.

Для установления оптимальных условий получения порошкообразных продуктов фиброина с наилучшими сорбционными свойствами изучена зависимость гидролиза от продолжительности обработки фиброина, концентрации кислоты, модуля ванны.

Установлено уменьшение веса фиброина с возрастанием продолжительности гидролиза его соляной кислотой разной концентрации, причем, чем выше концентрация кислоты, тем меньше выход гидролизованного фиброина.

Гидромодуль ванны не влияет на выход гидролизованного фиброина при любой исследованной концентрации кислоты.

Оптико- и электронно-микроскопические исследования продуктов гидролиза фиброина показали, что при действии кислоты происходит поперечное расщепление волокон с образованием палочкообразных частиц разной толщины, светящихся в поляризованном свете. С ростом концентрации кислоты или с увеличением продолжительности гидролиза количество таких частиц уменьшается и появляются мелкие округлые частицы кристаллического фиброина с ярким свечением и более крупные бесформенные образования со слабым свечением, очевидно, аморфного характера. Дальнейший рост концентрации кислоты (6 н HCl) приводит к исчезновению анизотропных частиц; выявляются только округлые частицы более мелких размеров и бесформенные образования, что свидетельствует о дальнейшей аморфизации фиброина.

Рентгенографические исследования показали, что в зависимости от концентрации кислоты изменение степени кристалличности (СК) носит экстремальный характер. На дифрактограмме исходного фиброина натурального шелка (ФНШ) наблюдается максимум при $2\theta = 20{,}5^{\circ}$, что характерно для неупорядоченного шелка; СК этого образца равна 55%. После гидролиза 2 н соляной кислотой СК гидролизованного фиброина повышается до 62%, очевидно, за счет удаления аморфной фракции. На дифрактограммах появляются максимумы в области $2\theta = 24$ и 29°, что свидетельствует о более упорядоченной структуре образца. Однако с увеличением кислотности среды происходит деструкция фиброина тем больше, чем выше концентрация кислоты, что приводит к исчезновению максимумов в области 24 и 29° и уменьшению СК (рис. 1).

ИК-спектральные исследования продуктов гидролиза, полученных воздействием кислоты разной концентрации, показали их идентичность друг относительно друга и спектру нативного фиброина, что характеризует отсутствие существенных изменений при обработке ФНШ (рис. 2).

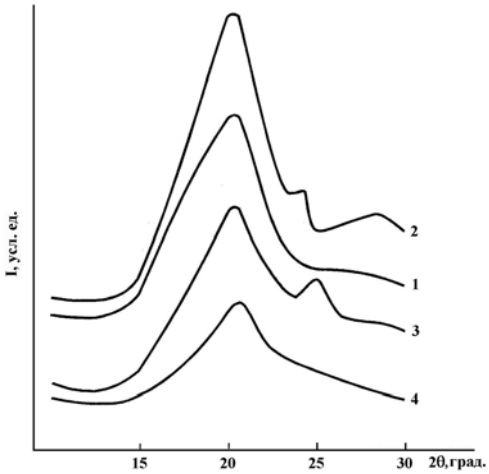


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы гидролизованного ФНШ: 1 – исходный ФНШ; 2 – 2 н HCl; 3 – 4 н HCl; 4 – 6 н HCl

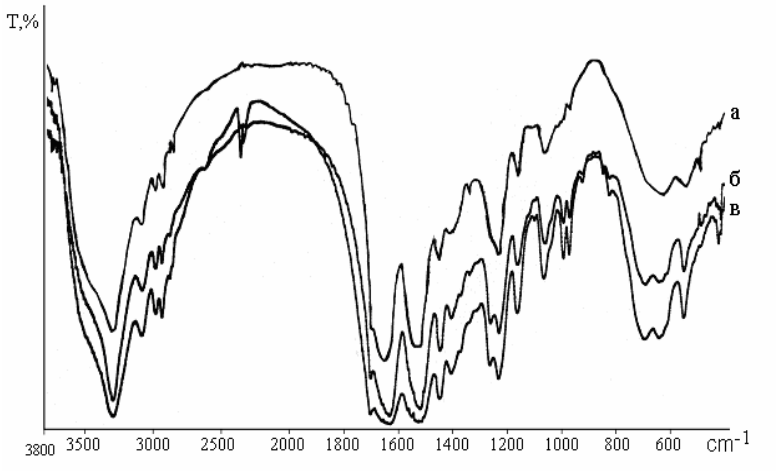


Рис. 2. ИК-спектры гидролизованного фиброина натурального шелка: а – исходный; б – 4 н HCl; в – 2 н HCl

Исследования сорбционных характеристик полученных осадков показали меньшую сорбционную способность продуктов гидролиза по сравнению с исходным фиброином за счет повышения СК, причем минимальной способностью сорбировать воду обладает осадок, полученный после гидролиза 2 н соляной кислотой, который имеет максималь-

ную СК. Однако с ростом концентрации HCl сорбционная способность продуктов гидролиза возрастает за счет увеличения общей удельной поверхности и аморфизации ФНШ.

Исследования аминокислотного состава осадка показали, что с повышением продолжительности гидролиза фиброина соляной кислотой в осадке увеличивается содержание глицина и аланина, составляющих основу фиброина, содержание валина, серина и тирозина остается почти постоянным, количество других аминокислот убывает.

При анализе растворимой части, полученной после гидролиза ФНШ соляной кислотой, заметно 5-кратное увеличение количества аспаргиновой кислоты после 2-х часов воздействия HCl. Также выше значения лизина, аргинина, треонина и пролина, в то же время количество глицина, аланина и тирозина сильно уменьшается. На рисунке 3 представлена зависимость изменения содержания некоторых аминокислот в растворимой части продуктов гидролиза фиброина от продолжительности воздействия кислоты.

Результаты анализов свидетельствуют о том, что при действии 4 н HCl при 368±3 К расщепление молекулы фиброина происходит не статистически.

Высокое содержание аспаргиновой кислоты в растворимой части продуктов гидролиза фиброина, вероятно, связано с процессом распада пептида в кислой среде по этой аминокислоте, так как растворимая часть содержит не только пептид, содержащий эту аминокислоту, но и свободную аспаргиновую кислоту (рис. 3).



Рис. 3. Изменение содержания аминокислот в растворимой части продуктов гидролиза фиброина от продолжительности процесса (4 н HCl при 368±3 К): 1 – глутаминовая кислота; 2 – аспаргиновая кислота; 3 – серин; 4 – аланин; 5 – глицин

Исследования сорбционной способности твердых продуктов гидролиза фиброина шелка (4 н HCl) по холестерину (ХС) и аммиаку показали (табл. 1, 2), что содержание ХС в модельном растворе уменьшается на 30,4%, а аммиака – на 53–75% в зависимости от количества взятого объема раствора, что позволяет использовать гидролизованный фиброин в качестве энтеросорбента.

Таблица 1. Сорбция ХС из стандартного раствора гидролизованным ФНШ

Показатели	Холестерин
Исходная концентрация, мг %	10,01±0,26
После сорбции, в мг %	6,96±0,14
После первой промывки, в мг %	0,501±0,046
После второй промывки, в мг %	–

Таблица 2. Сорбция аммиака из водного раствора продуктом гидролиза ФНШ (10 мг)

Объем раствора аммиака, мл	Концентрация аммиака, в мг %	Количество аммиака в растворе, в мкг	
		до сорбции	после сорбции
контроль	0,819±0,034	–	–
0,5	0,206±0,020*	4,095±0,39	1,03±0,09*
1,0	0,334±0,013*	8,190±0,32	3,34±0,13*
1,5	0,353±0,023*	12,28±0,97	5,29±0,42*
2,0	0,383±0,009*	16,38±0,38	7,66±0,18*

Литература

1. Энтеросорбция / Под ред. Н.А. Белякова. Л., 1991. 336 с.

ВЛИЯНИЕ ХРАНЕНИЯ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ НА СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ ПИХТОВОГО МАСЛА

В.В. Лобанов, Р.А. Степень

Сибирский государственный технологический университет,
пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: voin@siberianet.ru

Практика показывает, что между заготовкой древесной зелени и ее переработкой в пихтоварении проходит некоторое время. В связи с этим представляют интерес сведения по динамике эфирного масла в отделенных от дерева охвоенных побегах, что особенно важно в зимний период. Помимо улучшения условий эксплуатации оборудования, предварительное создание их запасов позволяет снизить потерю хвои и, следовательно, улучшить качественно-количественные показатели продукции.

При проведении исследований по хранению древесную зелень закладывали весной (2 половина марта и 1 половина мая, молодняки, Тинское лесничество) и глубокой осенью (1 половина ноября, спелые древостои, Козульское лесничество). Опыты имели сугубо прикладное значение. Их основной целью служила оценка продолжительности хранения, в течение которого в сырье достаточно высоким оставалось содержание масла и концентрация в нем борнилацетата. Выходы пихтового масла из древесной зелени после различной продолжительности ее хранения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние продолжительности хранения древесной зелени на выход пихтового масла, % от абс. сухой массы

Продолжительность, сут	Март	Май	Ноябрь
0,25	2,23	3,10	1,86
0,50	2,33	3,16	1,89
1,00	2,52	3,51	1,92
2,00	2,86	3,98	2,21
3,00	3,01	4,27	2,34
5,00	3,19	4,55	2,42
7,00	3,27	4,37	2,49
10,00	3,38	4,13	2,52
20,00	3,01	4,01	2,55
30,00	2,65	3,63	2,58
50,00	–	3,08	2,33
$x_{макс}$ / $x_{исх}$	1,52	1,47	1,39

Во всех опытах хранение охвоенных побегов ведет к повышению выхода масла. Причем, если темпы его накопления весной практически одинаковы, то осенью они заметно снижаются. Максимальное количество масла в образцах отмечается спустя неодинаковые промежутки после закладки: в марте – на 10, в мае – на 5 и ноябре – на 30 сутки хранения. Однако уже на 3 сутки в рассматриваемых случаях его содержание достигает 90–92% от максимума. Полученные данные указывают на близкий характер динамики содержания терпеноидов в охвоенных побегах при хранении.

После некоторого индукционного периода (0,5–1,0 сут) происходит достаточно быстрое (на 3 сут) наращивание запасов эфирного масла. При незначительном варьировании достигнутый уровень поддерживается сравнительно большой промежуток времени. В марте высокая насыщенность древесной зелени терпеноидами отмечается в течение 3–20 суток после закладки, в мае – 2–30 суток, в ноябре – 1–1,5 месяца. Затем происходит снижение запасов пихтового масла, хотя его уровень существенно выше исходного. На повышение выхода пихтового масла при хранении охвоенных побегов указывают также С.М. Репях и Л.П. Рубчевская [1]. Эти данные свидетельствуют о целесообразности предварительной заготовки древесной зелени при пихтоварении. Продолжительность хранения, особенно в холодное время года, при котором не происходит заметного снижения вклада масла, достигает 1,0–1,5 месяца.

Подобные более детальные исследования проведены с хвоей сосны обыкновенной [2]. Показано, что при ее хранении в течение 12 мес. при комнатной температуре в ней сохраняется свыше половины первоначального количества терпеноидов. Причем снижение запасов эфирного масла не наблюдалось по истечении первого месяца. Поскольку его потери связаны с улетучиванием и осмолением, то стабильность запасов логично объясняется образованием компонентов масла за счет распада имеющихся в тканях терпеноидогенных производных, прежде всего агликонов. Еще эффективнее предварительная каталитическая или микробиологическая обработка цитрусового сырья. Благодаря этому существенно возрастают выход эфирного масла и скорость его выделения. Можно предполагать, что дополнительное накопление эфирного масла за счет расщепления терпеноидогенных структур является реальным для многих видов растительного сырья.

Компонентный состав пихтового масла закладываемой древесной зелени также подвергается изменению в процессе хранения. Результаты анализа масла, отогнанного из исходных и близких к максимальному насыщению терпеноидами (в марте – на 5, в мае – на 3 и в ноябре – на 10 сутки) охвоенных побегов, приведены в таблице 2.

При хранении в холодное время года (март, ноябрь) в эфирном масле несколько возрастает доля монотерпеновых углеводородов. Возможной причиной служит расщепление фрагментов с образованием преимущественно пиненов. Логично также, что обогащение ими масла обусловлено большей устойчивостью пиненов к различным превращениям по сравнению с лимоненом, фелландреном и камфеном [3]. Образование монотерпенов за счет фотосинтеза маловероятно, так как наблюдается снижение содержания камфена, важнейшего компонента в генезисе терпеноидов у пихты [4]. Возможно, что в мае накопление соединений этого класса терпеноидов частично осуществляется и в результате фотосинтеза.

Таблица 2. Изменение состава пихтового масла при хранении древесной зелени, % от суммы

Основные компоненты	Март		Май		Ноябрь	
	Исходная зелень	После хранения	Исходная зелень	После хранения	Исходная зелень	После хранения
α-пинен	12,9	17,2	13,5	15,3	23,7	25,3
Камфен	16,5	14,5	17,3	16,2	14,4	12,5
β-пинен	5,7	6,7	6,1	6,6	7,7	7,4
3-карен	4,6	5,1	5,6	6,0	3,1	3,3
Лимонен+ β-фелландрен	17,1	14,5	17,4	12,7	6,8	6,4
Другие	5,3	5,0	4,1	5,6	3,7	5,7
Всего монотерпеновых углеводородов	62,1	63,0	64,0	62,4	59,4	60,6
Борнилацетат	29,5	28,4	26,7	27,3	31,9	30,2
Всего кислородсодержащих соединений	33,1	32,8	30,2	31,2	35,3	34,4
Всего сесквитерпеноидных соединений	4,8	4,2	5,8	6,4	5,3	5,0

Вклад кислородсодержащих соединений при хранении убывает незначительно. Прежде всего это относится к борнилацетату. Увеличение концентрации борнеола служит основанием для предположения, что его снижение происходит за счет отщепления ацетильной группы. Летом в пихтовом масле уменьшение содержания как борнилацетата, так и кислородсодержащих соединений в целом не наблюдается. Возможно, это объясняется усилением в теплый период синтетических процессов и наличием в тканях большого количества метаболитов, в том числе уксусной кислоты.

Помимо эфирного масла, древесная зелень пихты богата и другими биологически активными веществами [1, 2]. Наиболее известными из них являются пигменты и аскорбиновая кислота. Вместе с тем их наличие в продуктах пихтоварения не играет заметной роли. Эти продукты животные традиционно получают из травянистой растительности. Кроме того, их значительная часть, прежде всего витамин С, распадается при отгонке эфирного масла.

Исходя из меньшей практической значимости оценка содержания этих биологически активных веществ проводилась выборочно. Найдено, что в отличие от терпеноидов их вклад при хранении постоянно убывает. Потери хлорофилла, каротинов и витамина С весной на 3 сутки практически одинаковы и составляют 8–15%. На 10 сутки вклад этих соединений снижается соответственно на 28, 31 и 21%, то есть пигменты распадаются быстрее аскорбиновой кислоты. В теплое время их деструкция серьезно возрастает. На 3 сутки хранения содержание хлорофилла, каротинов и витамина С в сырье составляет 61, 52 и 93%. На 10 сутки их соответственно остается около 20, 10 и 50%. Достаточно стабильным на длительный промежуток времени сохраняется вклад рассматриваемых компонентов древесной зелени, закладываемой в ноябре. На 10 сутки распадается хлорофилла 6%, каротина – 19 и аскорбиновой кислоты – 4% от их первоначального содержания.

Результаты анализов позволяют предложить некоторые рекомендации по рациональной переработке древесной зелени с целью получения эфирного масла. Предварительная заготовка сырья обеспечивает повышение выхода продукции. При закладке в марте сырье эффективно перерабатывать спустя 5–10, в мае 3–7 суток и в ноябре – в течение 1,0–1,5 месяца. Повышенный выход масла компенсирует некоторое снижение его качества – уменьшение борнилацетата на 1,0–1,5%. При получении продукции, действующим началом которой являются хло-

рофилл и особенно каротины, срок хранения пигментов значительно сокращается. В летний период зелень необходимо перерабатывать в день заготовки. Весной срок переработки можно увеличить до 3–4 суток, поздней осенью – до 2 недель. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования сохранности пигментов другими авторами [1, 5].

Литература

1. Репях С.М., Рубчевская Л.П. Химия и технология переработки древесной зелени. Красноярск, 1994. 320 с.
2. Степень Р.А., Репях С.М. Летучие терпеноиды сосновых лесов. Красноярск, 1998. 406 с.
3. Бардышев И.И., Швырин В.С. Автоокисление терпеновых углеводородов // Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Горький, 1970. С. 203–219.
4. Полтавченко Ю.А. Рудаков Г.А. Эволюция биосинтеза монотерпенов в семействе сосновых // Растительные ресурсы. 1973. Т. 9. Вып. 4. С. 481–493.
5. Даугавиетис М.О., Пинне В.Я., Полис О.Р. Потери некоторых биологически активных веществ при хранении древесной зелени // Лесной журнал. 1983. №6. С. 97–103.

МАСЛА РАСТЕНИЙ С КОНЪЮГИРОВАННЫМИ ЖИРНЫМИ КИСЛОТАМИ

В.И. Дейнека, В.Н. Сорокопудов, Л.А. Дейнека, О.А. Сорокопудова, М.Ю. Третьяков

Белгородский государственный университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия) E-mail: deineka@bsu.edu.ru

Полиненасыщенные жирные кислоты, включая эссенциальную линолевую кислоту, необходимы для нормального функционирования организма животных и человека. Однако тревожное учащение случаев злокачественной меланомы в Австралии начиная с 1974 г. было напрямую связано с присутствием полиненасыщенных жирных кислот в клетках кожи. Впрочем, подавление иммунной системы рядом традиционных полиненасыщенных «метилен-разделенных» жирных кислот хорошо известно и используется в практике пересадки органов. Но «небольшое» изменение строения молекулы линолевой кислоты – сме-

щение двойных связей до сопряжения, – как следует из проведенных исследований, приводит к появлению антиканцерогенных свойств. Экспериментально подтверждена высокая активность в этом отношении и некоторых сопряженных октадекатриеновых (α-элеостеариновой и пуниковой) кислот. Этим и объясняется задача поиска потенциальных источников таких кислот в белгородской флоре.

Источники α-элеостеариновой кислоты. Содержание α-элеостеариновой кислоты высокое в масле семян валерианы лекарственной (около 50% от кислот, входящих в состав триглицеридов). Но, вероятно, еще лучшим источником этой кислоты являются косточки популярных в нашем регионе вишен (а также черешни и черемухи). Хотя абсолютное содержание α-элеостеариновой кислоты в этом случае заметно ниже (10÷14%), но перспективность определяется тем, что часть продукции перерабатывается на сок, а косточки являются отходами. Кроме того, экспериментально показано, что при выращивании через рассаду в условиях г. Белгорода возможно получение плодов и семян одного из наиболее богатых этой кислотой растения *Momordica charantia*: масло образовано в основном α-элеостеариновой (Э) (66,1 моль %), стеариновой (С) (21,8 моль %), линолевой (Л) (5,6 моль %), оленовой (О) (5,4 моль%) и пальмитиновой (П) (1,1 моль %) кислотами. Триглицеридный состав представлен в таблице 1.

Источники пуниковой кислоты. Кроме южного растения – граната (*Punica granatum*), триглицериды, образованные радикалами пуниковой кислоты, оказались главными составными частями масла плодов достаточно экзотического для Белгородской области, но имеющего высокую зимостойкость в местных условиях многолетнего растения семейства *Cucurbitaceae – Thladiantha dubia* (табл. 2). Инкрементный анализ показал присутствие в триглицеридах радикалов двух конъюгированных октадекатриеновых кислот: α-элеостеариновой и пуниковой (Пу) с преобладанием последней. При этом в масле присутствуют триглицериды, включающие радикалы обеих октадекатриеновых кислот. Запись хроматограмм при двух различных методах детектирования, примененная в данной работе, оказалась достаточно полезной, поскольку она позволила подтвердить отнесение пиков на хроматограмме. Действительно, при УФ-детектировании чувствительность детектора зависит не только от содержания данного вида триглицерида, но и от количества радикалов УФ-поглощающей кислоты в образце. При пересчете триглицеридного состава масла *Thladiantha dubia* L. на жирнокислотный с учетом наличия проблем-

ных пар были получены следующие результаты: мольная доля пуниковой кислоты составила 38,1±0,2%, α-элеостеариновой – 6,3±0,1%, линолевой – 39,1±0.3%, олеиновой – 11,5±0,5%, пальмитиновой 3,9±0,5% и стеариновой 0,9±0,4%.

Календовая кислота. Источник данной конъюгированной кислоты определяется по названию растения – *Calendula officinalis*. Маслу из семян данного растения уделялось большое внимание, но по другому поводу: рассматривалась возможность его использования в качестве пленкообразующего компонента в красках и т.д. В ходе выполнения глобальной программы Евросоюза «CARMINA» было установлено, что продуктивность (семян) календулы находится в пределах 0,7–2,78 т/га при содержании масла от 10 до 20%; в Великобритании в 1996 г. урожайность семян составила 2,0–2,5 т/га, а массовая доля масла – 16,6–19,2%. Для лечебных целей к настоящему времени выпускается только «масло календулы», получаемое мацерацией: экстракцией активных компонентов лепестков цветков календулы растительными маслами. Масло рекомендуется как противовоспалительное лечебное средство, предназначенное для лечения труднозаживающих ран, язв, пролежней, варикозного расширения вен, ушибов, сыпи, экземы и т.д.

Таблица 1. Триглицериды масла семян *Momordica charantia* L.

Видовой состав	Мольная доля, %	Видовой состав	Мольная доля, %	Видовой состав	Мольная доля, %
$Э_3$	4,3	$Э_2О$	15,2	$Э_2С$	62,5
$Э_2Л$	8,8	$Э_2П$	3,3	ЭЛС	2,8
$ЭЛ_2$	2,1	ЭЛО	1,0		

Индекс – число радикалов соответствующей кислоты в триглицериде. Обозначение кислот – в тексте.

Таблица 2. Триглицериды масла семян *Thladiantha dubia* L.

Видовой состав	Мольная доля, %	Видовой состав	Мольная доля, %	Видовой состав	Мольная доля, %
$Пу_3$	0,5	$ЭЛ_2$	4,6	ПуЛП	8.0
$Пу_2Э$	0,3	$Пу_2О$	2,3	ЭЛП + $Пу_2С$	1.0
$Пу_2Л$	19,7	ПуЭО	0,6	$ПуО_2$	2.0
ПуЭЛ	8,1	$Пу_2П$ + $Э_2О$	0,2	ПуЛС + ПуОП	4.0
$Э_2Л$	0,4	ПуЛО	20,2	ЭЛС + ЭОП	1.8
$ПуЛ_2$	22,1	ЭЛО	3,9		

В ООО «Фармпромсож» (Белгородская область) разработана технология получения масла семян календулы экстракцией хладонами материала, измельченного после замораживания в жидком азоте. Товарное масло календулы представляет собой застывающую при хранении в холодильнике массу, окрашенную в желто-оранжевый цвет, свидетельствующий о попутной экстракции каротиноидов (около $4 \cdot 10^{-5}$ моль/г). Основным компонентом масла является триглицерид, содержащий два радикала календовой (К) и один – линолевой кислот (табл. 3); массовая доля календовой кислоты в масле обычно не ниже 60%.

Катальповая кислота – масло, содержащее радикалы этой кислоты, также может быть получено из семян экзотического, но акклиматизированного в заповеднике «Лес на Ворскле» растения *Catalpa ovata*.

Таким образом, растения флоры Белгородской области и интродуценты являются хорошими потенциальными источниками ряда важнейших ненасыщенных жирных кислот для получения и исследования биологически активных добавок.

Таблица 3. Триглицериды масла семян *Calendula officinalis*

Видовой состав	Мольная доля, %	Видовой состав	Мольная доля, %
$К_3$	4.6	$К_2П$	6.1
$К_2Л$	71.8	КЛО	3.3
$КЛ_2$	5.2	КЛП	0.4
$К_2О$	5.9	$К_2С$	2.7

ГАРМОНИЗАЦИЯ МЕТОДИЧЕСКОЙ БАЗЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД В СООТВЕТСТВИИ С ДИРЕКТИВАМИ ЕВРОПЕЙСКОГО СООБЩЕСТВА

О.С. Бровко, М.А. Гусакова, Т.Ф. Личутина

Институт экологических проблем Севера УрО РАН,
наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 (Россия)
E-mail: lignin@arh.ru

Целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) является потенциальным источником негативного воздействия на окружающую среду

из-за опасных стоков в водоемы, выбросов в атмосферу, а также складирования твердых отходов на специальных площадках. По технологическому циклу на выработку 1 т целлюлозно-бумажной продукции расходуется до 200 $м^3$ воды. В настоящее время в России особое внимание уделяется стратегии предотвращения загрязнений и гармонизации взаимоотношений экономики и экологии, что составляет содержание концепции «наилучшей существующей технологии» (НСТ).

Нормативные документы в области охраны окружающей среды разрабатываются, утверждаются и вводятся в действие на основе современных достижений науки и техники с учетом международных правил и стандартов в области охраны окружающей среды. При этом если международным договором РФ в области охраны окружающей среды установлены иные правила, чем те, которые предусмотрены Федеральным законом «Об охране окружающей среды» [1], применяются правила международного договора. В связи с этим остро встала проблема научно-технического и экологического обоснования требований природоохранных органов к сбросу загрязнений с промышленными сточными водами.

Международное экологическое законодательство в странах с развитой ЦБП основывается на технологическом нормировании удельного сброса загрязнений (кг/т в. с. целлюлозы) для определенных видов продукции (эмиссионных стандартов) и одновременном поощрении действий, направленных на предотвращение образования загрязнений в основной технологии или сведения их к минимуму. Для реализации такого подхода разработаны удельные нормы сброса загрязнений для видов продукции, которые отвечают принципам НСТ.

Одним из основных критериев выбора нормируемых показателей является чувствительность к антропогенному воздействию, в частности к тем или иным видам сточных вод по комплексным и интегральным показателям [2]. При этом принятые для контроля показатели должны иметь метрологические обеспеченные методики определения.

В России действует система нормирования сбросов и выбросов, основанная на предельно-допустимых концентрациях вредных веществ в воде, атмосфере и почве, при этом количество нормируемых компонентов законодательно не определено и может увеличиваться без ограничений. К тому же некоторые экологические нормы являются неоправданно жесткими. В 1990 г. в России для ЦБП был рекомендован полный (23 наименования) и сокращенный (8 наименований) перечень

приоритетных показателей для контроля влияния сточных вод предприятий на водные объекты. Однако контроль загрязнения сточных вод по такому расширенному перечню не является оперативным и не позволяет предприятию успешно управлять производством.

Справочник Европейского Союза по НСТ в ЦБП (2001 г.), подготовленный Европейским технологическим бюро для выполнения Директивы Совета ЕС 96/61, рекомендует список регламентируемых показателей сброса загрязняющих веществ для производств, отвечающих принципам *НСТ*, из 6 показателей: химическое потребление кислорода (ХПК), биологическое потребление кислорода (БПК), хлорированные органические соединения, оцениваемые показателем АОХ, взвешенные вещества (ВВ), общий азот (N) и общий фосфор (Р).

Используя обобщенные показатели как трассеры, можно выявить источники поступления загрязнителей, перенос и накопление их в депонирующих компонентах экосистем, уже после этого идентифицировать индивидуальные компоненты в приоритетных по загрязненности или экологической значимости объектах.

В Международных рекомендациях норма сброса загрязнений со сточными водами в виде потерь черного щелока и органических веществ с ним представлена интегральным показателем – ХПК. Индивидуальные компоненты черного щелока находятся между собой в корреляционной зависимости, в том числе и с показателем ХПК. Получены корреляционные зависимости ХПК с содержанием лигнинных веществ, легкоокисляемой органики, а также серосодержащих компонентов. Так, лигнинные вещества ответственны за 50–70% ХПК [3]. Поэтому экологическая оценка технологий промывки целлюлозы, а также цикла регенерации химикатов при переработке черных щелоков выражается через ХПК. Принято считать, что показатель ХПК является обобщающим показателем, характеризующим степень загрязненности воды веществами органической природы и является наиболее информативным и приоритетным показателем экологического состояния локальных, оборотных и сточных вод.

ХПК – мера общей загрязненности воды содержащимися в ней органическими и неорганическими восстановителями, реагирующими с сильным окислителем [4]. Ее обычно выражают в миллиграммах эквивалента кислорода на 1 л исследуемой воды. Наиболее распространенным методом определения ХПК в России и за рубежом является бихроматный метод. Сущность метода заключается в окислении пробы исследуемой

воды бихроматом калия в сильнокислой среде в присутствии катализатора сульфата серебра, также сульфата ртути для устранения мешающего влияния хлоридов, содержащихся в пробе. Соответствующие методики определения ХПК регламентированы как отечественными руководящими документами, так и международными стандартами.

Для гармонизации методической базы, используемой на российских предприятиях, проведено определение величины ХПК из одной пробы с использованием двух методик: отечественной методики ПНД Ф 14.1:2:4.190-03 и международного стандарта ИСО 6060. Пробы сточных вод отбирались с локального стока производственного потока варки целлюлозы (диапазон определяемых значений ХПК свыше 200 мг/дм^3) и с рассеивающего выпуска сточных вод в водоем (диапазон определения от 50 до 200 мг/дм^3) на двух предприятиях ОАО «АЦБК» и «МБП СЛПК». Объем выборки экспериментальных точек составил: для стока производственного потока варки – 60 точек, для рассеивающего выпуска – 80 точек (с учетом параллельных определений). Сопоставление двух методик определения ХПК проведено по методу наименьших квадратов (табл. 1).

Таким образом, показано, что в широком диапазоне варьирования значений ХПК может использоваться отечественная методика определения ХПК – ПНД Ф 14.1: 2:4.190-03, значения экспериментальных величин, полученные по которой с допустимой достоверностью совпадают с таковыми, определенными по международной методике ИСО 6060. Такая же гармонизация методик должна быть проведена для всех показателей, составляющих приоритетный список ЕС для контроля загрязнений сточных вод.

Сравнительный анализ результатов определения ХПК

Диапазон измерения ХПК	Градиент наклона прямой	Коэффициент парной корреляции (r^2)	Погрешность аппроксимации, %	Коэффициент пересчета
от 50 до 200 мг/дм^3	1,05–1,02	0,9958–0,994	2,2–1,5	1,05–1,02
свыше 200 мг/дм^3	0,99–1,04	0,9998–0,9993	0,6	0,99–1,04

Авторы выражают благодарность коллективам отделов охраны окружающей среды ОАО «АЦБК» и «МБП СЛПК» за оказанную помощь в проведении работ.

Литература

1. Об охране окружающей среды: Федеральный закон от 10.01.2002 г. №7.
2. Охрана природы – это серьезно! // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2004. №5. С. 42–57.
3. Мосеева Д.П., Близнин С.В., Рубцова Н.А., Минина В.П. К вопросу нормирования сброса лигнинных веществ со сточными водами предприятий ЦБП // Экологические проблемы Европейского Севера: Тр. 11 междунар. школы-семинара. Архангельск, 1992. С. 45–47.
4. Правилова Т.А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы. М., 1984. 255 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОПЧАТНИКА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.К. Бабаханов, М.И. Негматова, М.К. Адылова

Научно-технологический комплекс «Фан ва тараккиет», ул. Мирза Голиб, 7а, Ташкент, 700174 (Узбекистан)
E-mail: polycom@osiyo.uz

Одна из важных экономических задач, стоящих перед народным хозяйством страны, – мобилизация вторичных ресурсов, их более полное и всестороннее использование. Эту задачу нужно рассматривать как составную часть глобальной проблемы охраны окружающей среды, потому что не менее 90% сырья, возобновляемого ежегодно и извлекаемого из недр планеты, идет в отходы, загрязняющие биосферу.

Для республик Центральной Азии как производителей хлопка-сырца весьма серьезной проблемой остается комплексная переработка продуктов хлопководства [1–2]. Растительная масса после съема сырца называется гуза-паей, кожура семян – хлопковой шелухой. Гидролизная промышленность Узбекистана широко использует хлопковую шелуху в качестве пентозансодержащего сырья при производстве фурфурола, фурфурилового спирта, тетрагидрофурфурилового спирта и продуктов синтеза на их основе. Между тем имеются огромные возможности для расширения объема производства этой продукции за счет использования гуза-паи.

Эффективное направление использования хлопковой шелухи – получение на ее основе кормовых дрожжей и некоторых химических продуктов. Из 1 т абсолютно сухой хлопковой шелухи можно получить 70….80 кг фурфурола, 80…110 кг кормовых дрожжей или 70 кг кристаллической ксилозы и 300…320 кг лигниновых брикетов.

Поэтому цель настоящей разработки – использование отходов пентозансодержащих соединений в качестве связующего антикоррозионного композиционного полимерного покрытия. Пентозаны встечаются во всех растениях: предприятий сельскохозяйственного и лесохимического производства, в частности, хлопковая шелуха, подсолнечная и рисовая лузга, кукурузные кочерыжки, древесные опилки, гуза-пая и др.

Кубовый остаток производства пентозансодержаго соединения представляет собой маслянистую жидкость со специфическим запахом, растворяющую в воде, окраской от желтовато-зеленой до темно-коричневой.

Многие антикоррозионные материалы изготавливают с применением не одного, а нескольких полимеров, их смеси. Свойства таких материалов зависят от состава смеси, свойств ее компонентов и их совместимости, режимов смешения и последующих технологических процессов.

Разработанные нами покрытия состоят из смесей кубового остатка пентозансодержащего соединения и эпоксидного олигомера с различными наполнителями и отверждаются полиэтиленполиамином.

В процессе пленкообразования в тонком слое лакокрасочного покрытия на подложке в результате химических реакций идет образование пространственно-сшитых структур. Переход пленкообразователя в трехмерное состояние может быть обусловлен не только протеканием реакций поликонденсации или полимеризации, но и ростом полярности при пленкообразовании без увеличения степени полимеризации, т.е. за счет полимераналогичных превращений в цепях пленкообразователя. Обычно резкое изменение физико-механических свойств покрытий в процессе отверждения указывает на протекание также структурных превращений. Эти превращения могут быть оценены при определенных значениях твердости, адгезии, внутренных напряжений.

Для оценки влияния температуры отверждения на время высыхания и физико-механические свойства покрытий исследования проведены при температурах от 40 до 200 ºС. Процесс высыхания композиции проводился до степени 3, характеризующейся отсутствием следа и прилипания бумаги после снятия нагрузки в 0,2 Н, в соответствии со стандартной методикой [3]. Результаты испытаний представлены в таблице.

Влияние температуры отверждения на время высыхания композиции, прочность при ударе, адгезию и твердость покрытий

Температура, ºС	Время отверждения до степени 3, ч	Твердость покрытий, усл. ед.	Адгезия, баллы	Прочность при ударе, кгс.см
50	3	0,35	2	35
80	2	0,37	2	35
100	1,5	0,40	2	35
120	0,75	0,45	1	40
150	0,50	0,47	1	50
200	0,25	0,45	1	40

Как видно из данных, термоотверждение при температурах до 80 ºС проходит в течение длительного времени, от 3 до 1,5 ч, при этом сформированые покрытия обладают недостаточно высокими физико-механическими показателями. Проведение процесса сушки при температурах 100–180 ºС позволяет при значительно меньших затратах времени получить полностью сформированные покрытия, о чем свидетельствуют высокие показатели твердости, характеризующие степень отверждения. Дальнейшее увеличение температуры приводит к потемнению пленки покрытия.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что при процессе формирования композиционного покрытия оптимальными температурами отверждения разработанной композиции следует считать 120–140 ºС.

Литература

1. Вторичные материальные ресурсы пищевой промышленности // Образование и использование. М., 1972. С. 212.
2. Троськс У.И. Решения и проблемы в области рациональной комплексной переработки семян хлопчатника // Труды ВНИИЖ. Л., 1977. Вып. 33. С. 135.
3. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М., 1989. 280 с.

ЭКОЛОГИЯ СФАГНОВЫХ МХОВ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ

Л.Г. Бабешина, В.Н. Дмитрук, С.Е. Дмитрук, Н.С. Охотина, А.Е. Корж

Сибирский государственный медицинский университет, ул. Московский тракт, 2, Томск, 634050 (Россия)
E-mail: borkol@seversk.tomsknet.ru

Сфагновый или торфяной мох издавна использовался в медицинской практике. Его использовали для лечения фурункулов (Америка, Англия, Шотландии, Ирландия), глазных болезней (Китай), инфицированных ран, ревматизма, радикулита, артритов, заболеваний кишечника (Россия). Всеобщее признание получил сфагновый мох как великолепный перевязочный материал. С этой целью он широко использовался во время русско-японской, Первой и Второй мировых войн. В настоящее время сфагновый мох используется в хирургической стоматологии и при изготовлении средств женской гигиены [1].

Столь широкое применение можно объяснить разнообразными свойствами сфагнового мха. Его гигроскопичность в 3–4 раза больше, чем у ваты, кроме того, сфагнум обладает газопоглотительными и дезодорирующими свойствами. В литературе отмечены бактерицидные, противовирусные, противогрибковые, ранозаживляющие и кровоостанавливающие свойства сфагнового мха [1–3].

Обладая столь ценными качествами, сфагновый мох имеет реальные перспективы в ближайшее время стать источником сырья для лекарственных препаратов различного действия.

Кроме того, сфагновые мхи имеют огромный сырьевой потенциал. Более половины территории Томской области заболоченно, и сфагны (30 видов) чаще всего образуют там сплошной ковер [3]. Для рекомендации их к применению в медицине важно знать экологические особенности разных видов этих растений.

Основу болотного покрова Томской области образуют олиготрофные сфагновые сообщества, из которых наиболее распространены сосново-кустарничково-сфагновые сообщества (местное название *рям* и *рослый рям*) с господством *Sphagnum fuscum, S.magellanicum и S.*

angustifolium. В сфагновых топях доминантами являются *S. balticum, S. papillosum, S. lindbergii, S. obtusum, S. fallax.*

Менее распространены мезотрофные древесно-травяно-сфагновые сообщества (доминанты: *S. russowii, S. warnstorfii, S. centrale, S. magellanicum, S. angustifolium).*

Только два вида сфагновых мхов *S. girgensohnii* и *S. wulfianum* растут в сырых заболоченных темнохвойных и смешанных лесах по окраинам болот.

Евтрофные болота, на которых встречаются сфагновые мхи, представлены древесными растительными сообществами и характеризуются присутствием *S. girgensohnii, S. squarrosum, S. warnstorfii, S. centrale*. Такие типы болот широко распространены в поймах рек и имеют местное название «согра».

Образование экологических групп сфагновых мхов и их распространение связаны в первую очередь с увлажненностью местообитания и условиями минерального питания (трофности).

Экологию сфагновых мхов на территории Томской области в той или иной степени изучали Ю.А. Львов [4], Е.Я. Мульдияров [5], А.Л. Борисенко [6] и др. Все они говорят о высокой экологической пластичности многих сфагнов по факторам трофности и увлажнения. В отличие от этих авторов, мы показали это с помощью метода стандартных экологических шкал Л.Г. Раменского [7].

Материалом для исследования послужили более 2 500 геоботанических описаний. Для проведения экологического анализа сфагновых мхов были рассчитаны оптимумы условий произрастания сфагновых мхов по шкалам напряженности фактора увлажнения и трофности. Оптимум вида вычислялся нами следующим образом. Из базы данных создавалась выборка описаний, содержащих данный вид. Для каждого описания вычислялась ступень увлажнения и трофности. При этом мы учитывали обилие вида. Середина амплитуды по описаниям с массовым обилием вида (26–100% проективного покрытия) принималась нами за экологический оптимум, который мы использовали для выделения экологических групп сфагновых мхов. Для видов, которые не встречаются в массовом обилии (*Sphagnum capillifolium, S. contortum, S. platyphyllum, S. russowii, S. wulfianum*) за экологический оптимум мы принимали середину их экологической амплитуды по всем описаниям вида. В результате исследований было выявлено, что в Томской области сфагновые мхи по отношению к трофности мало- и среднетребова-

тельные виды, а наиболее требовательные можно отнести лишь к мезотрофам. Большинство же вышеупомянутых исследователей выделяют группу евтрофных сфагновых мхов.

По отношению к увлажнению абсолютно преобладают гигрофиты, приспособленные к обитанию в условиях постоянной избыточной влажности субстрата и воздуха, но избегающие местообитаний с выступающей на поверхность водой.

В природе экологические факторы действуют одновременно и, следовательно, более естественными являются группы, выделенные одновременно по двум основным экологическим факторам: трофности и увлажнению.

В результате на территории Томской области были выделены семь экологических групп сфагновых мхов (табл.).

Таким образом, среди сфагнов Томской области по числу видов преобладают олигомезотрофные (7 видов) и мезоолиготрофные (6 видов) гигрофиты, менее представительны (по 4 вида) олигомезотрофные мезогигрофиты и мезотрофные гигрофиты. Отдельными видами представлены три оставшиеся группы: мезоолиготрофные гидрогигрофиты (2 вида), олиготрофные мезогигрофиты (1 вид) и олиготрофные гигрофиты (1 вид). Однако последние две группы играют наибольшую роль в растительном покрове. Это соответственно *Sphagnum fuscum* и *S. balticum*, которые являются эдификаторами и доминантами верховых олиготрофных комплексных болот. Именно эти два вида представляют наибольший интерес с точки зрения их дальнейшего фармакогностического изучения с целью применения в официнальной медицине. Для выявления антимикробной активности были проведены исследования антигрибкового действия биологически активных веществ водных экстрактов сфагнов. Исследования проводились в отношении наиболее распространенных возбудителей дематомикозов: *Trychophyton rubrum*, *T. mentagrophytes, Microsporum canis*. Результаты действия суммарных комплексов из сфагновых мхов оказались близки к противогрибковой активности препаратов (гризеофульвин, нистатин, нитрофунгин, сангвиритрин), широко используемых врачами для лечения трихофитии и микроспории. Наивысший уровень активности в результате экспериментальных исследований был установлен для водного экстракта из сырья олиготрофного мезогигрофита *S. fuscum* (1,9–0,48 мкг/мл), наименьший антигрибковый эффект – для олигомезотрофного гигрофита *S. fallax* (62,5–125 мкг/мл) и мезогигрофита *S. girgensohnii* (125–250 мкг/мл).

Экологические группы сфагновых мхов Томской области по факторам увлажнения и трофности

Экологические группы (ступени шкал)	Олиготрофы (1–3)	Мезоолиготрофы (4–5)	Олигомезотрофы (6–7)	Мезотрофы (8–9)
Мезогигрофиты (77–88)	*S. fuscum*		*S. capillifolium* *S. wulfianum* *S. russowii* *S. girgensohnii*	
Гигрофиты (89–93)	*S. balticum*	*S. angustifolium* *S. compactum* *S. jensenii* *S. lindbergii* *S. magellanicum* *S. papillosum*	*S. centrale* *S. contortum* *S. fallax* *S. obtusum* *S. subsecundum* *S. teres* *S. warnstorfii*	*S. fimbriatum* *S. flexuosum* *S. platyphyllum* *S. squarrosum*
Гидрогигрофиты (94–103)		*S. majus* *S. riparium*		

Примечание. В таблице отсутствуют *S. annulatum S. aongstroemii, S. cuspidatum, S. palustre, S. rubellum,* встретившиеся в одном – пяти описаниях.

Литература

1. Подтероб А.П., Зубец Е.В. История применения растений рода Sphagnum в медицине // Химико-фармацевтический журнал. 2002. Т. 36. №4. С. 27–29.
2. Савич-Любицкая С.И. Применение сфагнового (торфяного) мха в медицине // Природа. 1943. №4. С. 41–50.
3. Бабешина Л.Г. Сфагновые мхи Томской области и перспективы их применения в медицине: Автореф. дис. … канд. биол. наук. Томск, 2002. 19 с.
4. Львов Ю.А. К экологии сфагновых мхов Томской области // Проблемы экологии. Томск, 1973. Т. 3. С. 91–98.
5. Мульдияров Е.Я. К экологии сфагновых мхов Томской области // Чтения памяти Ю.А. Львова: Мат. II Межрегион. экол. конф. Томск, 1998. С. 23–24.
6. Борисенко А.Л. Бриофлора юго-востока Томской области: Автореф. дис. … канд. биол. наук. Томск, 2002. 23 с.
7. Раменский Л.Г., Цаценкин И.А., Чижиков О.Н., Антипин Н.А. Экологическая оценка кормовых угодий по растительному покрову. М., 1956. 472 с.

ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ В НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ РЕГИОНАХ

А.Н. Трофимов, Е.Ю. Трофимова, Б.В. Ларионов

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск (Россия)
E-mail: ipcetadm@yuorline.ru

Одним из главных негативных последствий, связанных с добычей минерального сырья, является увеличение экологической нестабильности в районах нефтедобычи, обусловленное прежде всего загрязнением околоскважинных пространств разливами нефти с формированием так называемых нефтяных грязей.

Наличие в нефтяных грязях солей тяжелых металлов, ингибирующих развитие биологических объектов, выводит обширные территории из традиционных сфер природопользования. Поэтому разработка способов рекультивации почв в районах нефтедобычи весьма актуальна. Существующие в настоящее время методы обезвреживания, как правило, дорогостоящи или малоэффективны.

Осваиваемый биопротекторный препарат разработан на основе гуминовых кислот, получаемых из торфа и других биологически активных веществ.

Многочисленные исследования в области химии гуминовых кислот (ГК) связывают их физиологическую активность и химические свойства не только с природой исходного сырья, но и со способами получения ГК. Известно, что физиологическая активность ГК зависит от их молекулярных параметров и связана с наличием фрагментов, обладающих свойствами стабильных свободных радикалов, содержание которых снижается с увеличением высокомолекулярных фракций. Помимо этого, эффективность воздействия ГК на биологические объекты объясняется степенью проницаемости внешних барьеров для ГК (поры, клеточные мембраны и т.п.). Она увеличивается с уменьшением молекулярной массы ГК.

Другой важнейшей функцией ГК, кроме физиологической, является протекторная, которая заключается в их способности связывать в малоподвижные, труднодиссоциирующие соединения токсичные и ра-

диоактивные элементы, а также деструктировать соединения, негативно влияющие на экологическую ситуацию в природе (например, они могут инкорпорировать некоторые пестициды, углеводороды, фенолы).

Взаимодействие ГК с солями металлов может протекать по типу ионного обмена, адсорбционному или смешанному механизмам. Однако в целом величина общей адсорбции металла препаратами ГК зависит от структуры ГК.

Отмечено, что адсорбционная емкость ГК (по отношению к ионам Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}) выше у препаратов, полученных в результате физико-химического воздействия на нативное сырье, чем в результате простой экстракции.

Интенсификация получения ГК приводит к отщеплению периферических участков молекул, изменяя их конфигурацию, молекулярную массу, увеличивая содержание активных кислородосодержащих функциональных групп и, как следствие, повышая реакционную способность препарата.

В связи с вышеизложенным представляется весьма перспективным использование в качестве субстрата, адсорбирующего соли тяжелых металлов, препарата, полученного по способу баротермической обработки торфа.

Метод заключается в предварительной обработке исходного материала (торфа) баротермическим способом, в результате которого субстрат подвергается большей деструкции, чем при обычном измельчении, увеличивая доступность нативных ГК для экстракции.

Содержания ГК торфа «баротермического» при обработке исходных компонентов с помощью вальцев, оснащенных встроенными теплообменниками и рифлями, позволяет осуществлять воздействие на исходную смесь давлением, трением и повышением температуры одновременно.

Давление регулируют зазором между вальцами, температуру – теплообменниками, время установлено опытным путем и зависит от качества и количества исходного компонента. Рифли на вальцах увеличивают площадь контакта компонента с вальцами и создают тем самым дополнительные возможности воздействия трением, давлением и температурой.

Зазором между вальцами устанавливают давление 5…6 атм., с помощью встроенных теплообменников температура регулируется 80…90 ºС, время обработки на вальцах составляет около 15 мин.

Логично, на наш взгляд, было предположить, что при этом происходит дефрагментация полимерных молекул ГК с одновременным образованием новых активных центров.

Для проверки выдвинутого предположения были проведены эксперименты по изучению молекулярно массового размера (ММР) и сорбционных свойств ГК, выделенных из нативного торфа, подвергнутого обработке описанным выше способом. В качестве исходного сырья использовался фрезерный торф низинного типа древесной группы со степенью разложения 25%.

Для исследуемых образцов (1 – из торфа без предварительной обработки, 2 – из сырья обработанного) были получены спектры поглощения в области 200…800 нм, ИК-спектры в диапазоне 400…4000 см $^{-1}$ и определено количество кислых групп. По изученным параметрам эти соединения отнесены к классу ГК. Необходимо отметить, что содержание кислых групп в образце 2 превышает аналогичный показатель для образца 1 в 1,2–1,3 раза.

Принимая во внимание высокомолекулярный характер строения ГК, для анализа была выбрана хроматография. Методом гельпроникающей хроматографии были определены условия качественного и количественного анализа образцов ГК. Исследования проводились на хроматографе фирмы «Du Pont» серии 8800, снабженном УФ-детектором с диапазоном длин волн 190…360 нм. Были определены значения массовых долей отдельных фракций (табл. 1). Очевиден полидисперсный характер образцов с широким диапазоном ММ: от 1000 до 100000 дальтон с максимумом распределения (Mmax) 8000 дальтон для образца 1 и ~ 4000 дальтон для образца 2.

Обработка субстрата описанным способом приводит к смещению максимума ММР в сторону меньших значений, что не противоречит предположению о деструктивных процессах, происходящих в ходе воздействия.

Сорбционные свойства изучались в стационарной системе: твердая фаза ГК – водные растворы солей металлов. К пробам препаратов (0,5 г) добавлялось по 100 мл стандартных растворов, содержащих возрастающие концентрации Cr^{6+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} в бидистилированной воде (концентрация 10…100 мг/л).

Закрытые колбы оставляли на 7 суток при периодическом перемешивании, после чего осадок отфильтровывали, концентрацию металлов в фильтрате определяли методами, принятыми для анализа сточных вод гальванических производств. Для каждой пробы вычислялись раз-

ность между исходной и равновесной концентрациями металла и значение адсорбции Q (мг/г ГК). Максимальная адсорбция (сорбционная емкость) определялась с помощью уравнения Ленгмюра в линейной форме. Результаты экспериментов приведены в таблице 2.

Из этих данных следует, что обработка исходного сырья баротермическим способом приводит к повышению сорбционной емкости ГК по отношению к ряду тяжелых металлов. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с ранее представленными в литературе (по Zn и Pb).

Интерес вызывает высокая сорбционная емкость ГК по отношению к Cr, тем более, что рассматривалось взаимодействие ГК с Cr^{6+} в виде аниона $Cr_2O_7^{2-}$.

Реакция взаимодействия ГК и их натриевых солей с хромовой кислотой, солями хрома и азотной кислотой происходит неоднозначно. Наблюдается восстановление хромовой кислоты до 3-валентного хрома. После окончания реакции в осадок выпадают хромовые соли гуминовых кислот.

Важная характеристика исследуемых препаратов заключается в том, что, во-первых, они преобразуют вредные вещества, такие как соли тяжелых металлов нефтяных загрязнений, в биологически инертные, т.е. не представляющие опасности для окружающей среды. Во-вторых, биопротекторы разрушают углеводородные комплексы нефти. В-третьих, эти препараты активно стимулируют развитие почвообразующей биоты.

Это особенно важно для пораженных участков, где биосообщество находится в депрессивном, угнетенном состоянии с ослабленными физиологическими функциями.

Таблица 1. Массовые доли отдельных фракций ГК, полученных из нативного торфа и сырья, обработанного баротермическим способом

Образец	Mn	Mmax	Mw
1	2300	8000	66700
2	2300	4000	60000

Таблица 2. Сорбционная емкость $Q_{мах}$ (мг/г ГК) по отношению к Cr, Zn, Pb

Образец	Qmax (Zn)	Qmax (Pb)	Qmax (Cr)
1	9,6	30,2	28,8
2	12,6	38,8	36,4

Таким образом, биопротекторы, в отличие от селективных сорбентов, являются многофункциональными препаратами, преобразующими на мокулярном уровне опасные вещества в безвредные, и, кроме того, стимулируют восстановительные функции почвообразующих организмов. При их использовании, естественно, отпадает проблема утилизации сорбированных загрязняющих веществ, хотя данная операция обязательна при применении селективных сорбентов.

Основные выводы. Наиболее важным свойством разрабатываемого биопротектора является его многофункциональность, заключающаяся как в нейтрализации эффекта загрязнителей (перевод в инертные формы тяжелых металлов и разрушение углеводородных комплексов), так и в стимулировании ранее пораженного механизма почвообразования.

Экологичность и безотходность производства, доступность сырьевой базы, низкая себестоимость, отсутствие проблем утилизации загрязнителей после применения препарата предопределяют его перспективность использования для ликвидации нефтяных загрязнений.

ЗАЩИТНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ НА ОСНОВЕ СУБЕРИНА КОРЫ БЕРЕЗЫ

И.Г. Судакова, И.П. Иванов, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: bnk@icct.ru

Поражение дереворазрушающими грибами и плесенью, а также горючесть – недостатки древесины, ограничивающие область применения лесоматериалов в строительстве и ухудшающие эксплуатационные свойства деревянных конструкций. В связи с этим важное значение приобретает проблема защиты древесины различными способами, наиболее эффективным из которых является химическая обработка огне- и биозащитными составами [1].

В природе кора защищает внутренние слои дерева от инфицирования деревоокрашивающими и плесневелыми грибами. В частности,

внешняя кора березы (береста) содержит вещество (суберин), которое может быть использовано для защиты древесных материалов [2–3].

В связи с чем представляет интерес изучение возможности получения защитных составов на основе суберина для комбинированной защиты древесины от гниения и горения.

Для исследования возможности получения био- и огнезащитных составов были использованы образцы суберина, полученные спиртощелочной экстракцией бересты березы повислой (*Betula pendula Roth.*) (Красноярский край, Манский район) по методике, разработанной в Институте химии и химической технологии СО РАН [4].

Выделение суберина из щелочного экстракта проводили методом низкотемпературного осаждения разбавленными (0,1 М) минеральными кислотами HCl и H_2SO_4, а также раствором низкомолекулярного лигнина (НМЛ) в CH_3COOH, образующимся при производстве микрокристаллической целлюлозы из древесных опилок [5].

Биозащитную способность составов на основе растворов суберина определяли по ГОСТ 30028.4-93. В качестве тест-организмов использовали следующие виды микромицетов: *Aspergillus terreus*; *Aspergillus niger*; *Penicillium chrysogenum*; *Paecilomyces variotii*; *Trichosporium cheteromorphum*; *Aspergillus hennebergii*; *Aspergillus flavus*; *Penicillium cyclopium*; *Penicillium purpurogenum* [6].

Критериями оценки биозащитных свойств исследуемых композитных составов были выбраны:

1 – средняя площадь поражения грибами, определяемая как отношение суммы площадей, пораженных грибами, к общей площади образца;

2 – стадия развития грибов на образцах.

Результаты, полученные при проведении исследований по биозащитной способности составов на основе суберина, представлены в таблице.

Как следует из данных, представленных в таблице, суберин, выделенный из щелочного экстракта минеральными кислотами, обладает среднеэффективными, антисептическими свойствами, замедляя развитие спор и рост гиф деревоокрашивающих и плесневелых грибов. Добавление к суберину соединений бора (H_3BO_3 и $Na_2B_4O_7$), в количестве 3% масс, повышает эффективность биозащиты древесины, снижая площадь поражения грибами в 1,5–1,6 раза. Получаемые композиты переводят защитные составы на основе суберина в класс эффективных.

Биозащитный состав, композиты	Средняя площадь поражения грибами, %	Средняя стадия развития грибов, баллы	Классификация защитного средства по ГОСТ 30028.4-93
Суберин + HCl/H_2SO_4	27,4	3	Среднеэффективные
Суберин + $Na_2B_4O_7$ (3% масс.)	18,9	1	Эффективные
Суберин + H_3BO_3 : $Na_2B_4O_7$ (3% масс.)	16,3	1	Эффективные
Суберин + НМЛ	21,5	2	Эффективные
Суберин + НМЛ+ $Na_2B_4O_7$ (3 % масс.)	10,0	0	Высокоэффективные
Суберин + НМЛ + H_3BO_3 + $Na_2B_4O_7$ (3% масс.)	8,7	0	Высокоэффективные

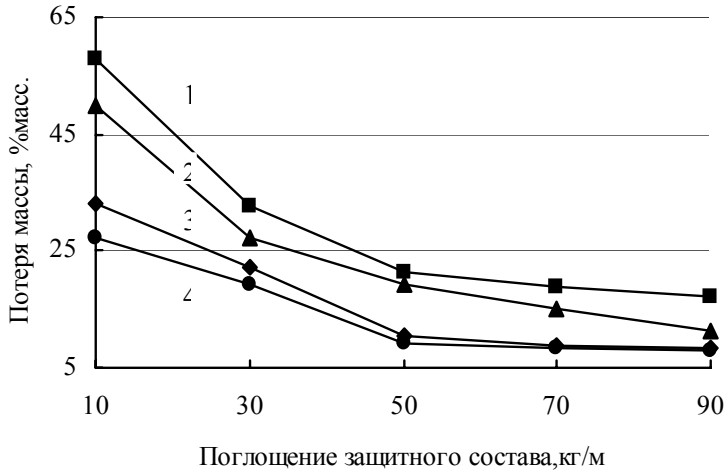
Составы на основе суберина, выделенного из щелочного экстракта уксуснокислым раствором НМЛ, обладают более высокими фунгицидными, свойствами, ингибируя развитие колоний изученных микромицетов на ранних стадиях их развития. Введение 3%-ной добавки буры или смеси буры с борной кислотой, в соотношении 1 : 1, в биозащитный состав на основе суберина, выделенного уксуснокислым раствором низкомолекулярного лигнина, снижает степень поражения древесины в 2,1–2,5 раза и переводит полученные защитные композиты в класс высокоэффективных средств.

Для определения класса огнезащитной способности композитов на основе суберина сжигание образцов проводили при заданном поглощении огнезащитного средства (ГОСТ 30028.3-93).

При поглощении защитного состава, обеспечивающего потерю массы образца древесины, равную 25% масс. (определяется по графику), не более 30 кг/м^3, устанавливается 1 класс огнезащитной эффективности данного состава. При поглощении более 30, но менее 50 кг/м^3 защитный состав относится ко 2 классу огнезащитной эффективности, а при поглощении более 50 кг/м^3 – к 3 классу.

Данные результатов огневых испытаний полученных защитных композитов представлены на рисунке.

Как видно из представленных на рисунке данных, при применении защитных составов 1 и 2 поглощение защитного средства (25% потеря массы образца при горении составляет 42,3 и 34,3 кг/м^3 соответственно). Это говорит о том, что защитные составы из суберина и суберина с НМЛ соответствуют 2-му классу огнезащитной эффективности и их применение переводит древесину в группу трудновоспламеняемых материалов.



Зависимость потери массы образца древесины при горении от поглощения защитного состава: 1 – суберин; 2 – суберин + НМЛ; 3 – суберин + $Na_2B_4O_7$; 4 – суберин + H_3BO_3 + $Na_2B_4O_7$

Введение в огнезащитные составы на основе суберина неорганических добавок 3 и 4 типа приводит к снижению поглощения защитного состава (25%-ная потеря массы образца при горении составляет 23,4 и 15,7 кг/м^3 соответственно). Применение этих добавок повышает класс эффективности составов на основе суберина для огнезащиты древесины и переводит ее в группу трудносгораемых материалов.

Таким образом, испытанные защитные составы на основе суберина коры березы применимы для комбинированной защиты деревянных конструкций от огня и гниения. Добавление в защитные составы антисептиков (например, соли борной кислоты, лигнин и др.) не снижает их огнезащитных свойств.

Выводы

Установлено, что композиты на основе суберина, выделенного уксуснокислым раствором низкомолекулярного лигнина, с добавлением соединений бора могут применяться для эффективной биозащиты древесных строительных материалов.

Определено, что защитные составы на основе суберина, выделенного как минеральными кислотами, так и уксуснокислым раствором низкомолекулярного лигнина обладают эффективными огнезащитными свойствами и переводят древесину в группу трудновоспламеняемых материалов, а применение неорганических добавок повышает эффективность огнезащитных свойств составов на основе суберина и переводит древесину в группу трудносгораемых материалов.

Показано, что защитные композиты на основе суберина бересты березы могут быть применены для комбинированной био- и огнезащиты древесины и древесных материалов.

Литература

1. Славик Ю.Ю., Гусаров Е.Ф. Препараты для огне- и биозащитной обработки деревянных конструкций // Строительные материалы. 2003. №5. С. 42–43.
2. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Еськин А.П., Полежаева Н.И. Выделение бетулина и суберина из коры березы, активированной в условиях взрывного автогидролиза // Химия растительного сырья. 1998. №1. С. 5–9.
3. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Иванов И.П., Иванченко Н.М. Получение пленкообразующих материалов из суберина коры березы повислой // Химия растительного сырья. 2004. №1. С. 31–34.
4. Патент №2119503 РФ. Способ получения бетулина из коры березы / Левданский В.А., Еськин А.П., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. // БИ. 1999. №1.
5. Патент № 2203995 РФ. Способ получения микрокристаллической целлюлозы / Данилов В.Г., Яценкова О.В., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. // БИ. 2003. № 5.
6. Биоповреждения: Учеб. пособие для биол. спец. вузов / Под ред. В.Ф. Ильичева М., 1987. 352 с.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕНОЛОКИСЛОТ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ КОМПОСТА

Л.А. Беловежец, И.В. Волчатова, С.А. Медведева

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия)
E-mail: irina@irioch.irk.ru

Известно, что для увеличения урожайности сельскохозяйственных растений и сохранения количества гумуса пахотных земель необходи-

мо применять органические удобрения. К ним можно отнести навоз КРС, торф и различные компосты. Нами был запатентован способ получения компоста на основе гидролизного лигнина [1]. С целью изучения действующего начала компоста было проведено фракционирование компоста по схеме, изложенной в [2], и получены следующие фракции: водорастворимые фенольные соединения, фенолы, фенолокислоты, лигногуминовые вещества, твердая фаза.

Известна важная роль фенолокислот в процессах роста и развития растений. Существуют данные [3], что их влияние чаще всего осуществляется через ауксиновую систему. Основанием для этого является факт, что ортодифенолы ингибируют активность ИУК-оксидазы, а монофенолы и метадифенолы стимулируют активность этого фермента, что в свою очередь приводит к сохранению или разрушению эндогенной ИУК [4]. При этом направленность и интенсивность воздействия той или иной фенолокислоты зависит от вида растения и стадии его развития [5].

Цель данной работы – исследование биологической активности фракции фенолокислот, выделенной из компоста на основе гидролизного лигнина. Для сравнения (после определения оптимальной концентрации) были взяты ванилиновая и *п*-оксибензойная кислоты, идентифицированные нами во фракции методом ТСХ, и некоторые другие фенолокислоты, описанные в литературе, как активные в отношении растений [6].

Перед проведением вегетационных опытов осуществляли предпосевную обработку семян пшеницы, ячменя и кукурузы исследуемыми веществами. У растений измеряли длину ростков и корней, массу надземной и подземной частей.

При обработке семян пшеницы отмечена корреляция между действием ванилиновой кислоты и фракции фенолокислот, характеризующаяся увеличением надземной части растения и некоторым снижением массы корней (табл. 1). Достоверной связи между воздействием фракции фенолокислот и *п*-оксибензойной кислоты не обнаружено. Лучший результат отмечен для феруловой кислоты, у которой все показатели развития растений превышали контроль.

Положительное влияние на семена ячменя оказала только фракция фенолокислот, тогда как обработка свободными фенолокислотами тормозила развитие растений хотя бы по одному из параметров (табл. 2).

Таблица 1. Влияние предпосевной обработки семян на рост пшеницы (% от контроля)

Действующее вещество	Росток		Корень	
	длина	масса	длина	масса
Фракция фенолокислот / 0,001%	10	15	26	–37
Ванилиновая кислота / 0,005%	34	22	10	–9
n-оксибензойная кислота / 0,005%	42	28	–19	31
Коричная кислота / 0,005%	31	25	–5	25
Феруловая кислота / 0,005%	27	9	21	16
Кофейная кислота / 0,005%	–5	8	9	38

Таблица 2. Влияние предпосевной обработки семян на рост ячменя (% от контроля)

Действующее вещество	Росток		Корень	
	длина	масса	длина	масса
Фракция фенолокислот / 0,001%	29	37	5	45
Ванилиновая кислота / 0,005%	15	5	–11	–7
n-оксибензойная кислота / 0,005%	26	12	–6	5
Коричная кислота / 0,005%	6	5	–16	12
Феруловая кислота / 0,005%	38	31	–8	–12
Кофейная кислота / 0,005%	0	–5	–31	–10

Все исследованные вещества замедляли развитие кукурузы (табл. 3). Особенно это было заметно для *n*-оксибензойной кислоты, при использовании которой все показатели у проростков не превышали 45% от контроля. Возможно, подавление развития кукурузы объясняется наличием у кукурузного зерна восковой кутикулы, которая адсорбирует или химически связывает основные действующие вещества. Не исключено, что подобный эффект связан с различной реакцией на ростовые вещества у разных растений [7].

Таблица 3. Влияние предпосевной обработки семян на рост кукурузы (% от контроля)

Действующее вещество	Росток		Корень	
	длина	масса	длина	масса
Фракция фенолокислот / 0,001%	–11	–70	–28	–55
Ванилиновая кислота / 0,005%	–35	–40	19	–59
n-оксибензойная кислота / 0,005%	–35	–38	–40	–78
Коричная кислота / 0,005%	–70	–72	–17	–58
Феруловая кислота / 0,005%	–55	–55	–20	–70
Кофейная кислота / 0,005%	–24	10	9	–45

Таким образом, можно предположить, что влияние фракции фенолокислот на рост пшеницы связано с наличием ванилиновой кислоты, которая известна как стимулятор прорастания некоторых злаков. Присутствующая во фракции и, следовательно, в компосте ванилиновая кислота может быть одним из действующих веществ удобрения.

Литература

1. Патент РФ №2192403. Способ получения органо-минерального удобрения / Волчатова И.В., Медведева С.А., Коломиец Э.И., Лобанок А.Г. // БИ. 2002. № 31.
2. Петрушенко Л.Н., Медведева С.А., Бабкин В.А., Васянович Г.П., Зайцева Л.А., Бойко Ю.А., Евдокимов А.Н. // Химия древесины. 1980. №1. С. 71–74.
3. Demos E.K., Woolwine M., Wilson R.H., MacMillan C. // Amer. J. Bot. 1975. V. 62. №1. P. 97–102.
4. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М., 1974. 214 с.
5. Кефели В.И. // Тез. III Всесоюз. симп. по фенольным соединениям. Тбилиси, 1976. С. 23–24.
6. Tomaszewski M. // Bull. Acad. Polon. Sci. C. 1 II. 1960. V. 8. P. 61–65.
7. Тейлор Д., Грин Н., Стаут У. Биология: В 3-х т. М., 2002. Т. 2. 436 с.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ КОМПЛЕКСОНЫ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ РОСТА И РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ

Н.В. Кудряшова, С.В. Шаров, В.М. Никольский, И.П. Горелов

Тверской государственный университет, пер. Садовый, 35, Тверь, 170002 (Россия) E-mail: p000797@tversu.ru

В науке, промышленности и сельском хозяйстве с каждым годом расширяется область применения комплексонов как наиболее перспективных полидентатных лигандов. В связи с этим особую важность приобретает поиск оптимальных путей синтеза комплесонов, содержащих при атоме азота остатки, как моно-, так и дикарбоновых кислот. У таких комплексонов смешанного типа (КСТ) можно ожидать появления новых свойств за счет объединения положительных свойств обоих классов упомянутых кислот.

Нами созданы комплексоны, производные янтарной кислоты [1–2], которые в природных средах проявляют биологическую актив-

ность, являясь регуляторами роста растений, и быстро дезактивируются [3]. Применительно к этилендиаминдиянтарной кислоте (ЭДДЯК) и иминодиянтарной кислоте (ИДЯК) экспериментальные данные [4] позволяют заключить, что комплекснаты металлов оказывают оптимизирующее влияние на процессы водообмена деревьев яблони. Вследствие увеличения водоудерживающей способности и сокращения расхода воды на транспирацию у деревьев, обработанных комплексонатами металлов, происходит повышение оводненности, тургоресцентности листьев и снижение водного дефицита тканей. Хелатные соединения положительно сказываются на состоянии пигментной системы, индуцируя увеличение содержания как хлорофиллов «a» и «b», так и суммы каротиноидов.

Комплексонаты микроэлементов с ЭДДЯК стимулируют развитие растений картофеля. Опрыскивание листового аппарата 0,05–0,1% водными растворами обеспечивает повышение урожайности более чем на 40%. Клубни растений, обработанных этим раствором комплексонатов микроэлементов, содержали на 1,5% больше крахмала [5].

При выборе объектов синтеза и исследования мы руководствовались следующими соображениями:

– необходимость разработки способов синтеза комплексонов из дешевого и доступного сырья,

– теоретический интерес, связанный с выяснением зависимости комплексообразующей способности от структуры изучаемых комплексонов.

Обычно синтетическая химия комплексонов базируется на двух направлениях:

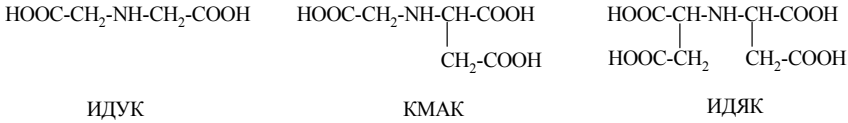
– введение кислотных групп в реакционноспособные молекулы первичных и вторичных аминогрупп;

– включение комплексонного фрагмента в молекулу, содержащую подвижные атомы углерода или галогена.

По обоим этим направлениям синтез основного вещества (комплексона) осуществляется с помощью реакции замещения, что сопровождается выделением побочных продуктов реакции. Нами предложен новый способ синтеза комплексонов путем присоединения непредельных кислот (например, малеиновой) к реакционноспособным молекулам, содержащим амино- или иминогруппы. Этот способ позволяет получать конечный продукт реакции в качестве единственного вещества, что исключает в дальнейшем необходимость очистки целевого со-

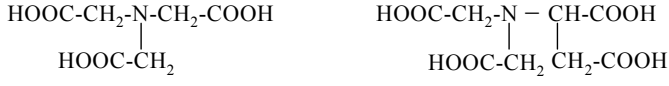
единения от побочных продуктов реакции. Таким способом были получены и запатентованы представители комплексонов, производных дикарбоновых кислот, например, иминодиянтарная кислота (ИДЯК, H_4S) [2], а также комплексоны смешанного типа, например, N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (КМАК, H_3K) [6] и N,N-бис(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (БКАК, H_4B) [7].

КМАК и ИДЯК имеют в своем составе атом вторичного азота и являются структурными аналогами такого известного комплексона, как иминодиуксусная кислота (ИДУК, H_2I). Если КМАК отличается от ИДУК наличием одной сукцинатной группы взамен ацетатной, то в молекуле ИДЯК имеются две сукцинатные группы вместо двух ацетатных групп ИДУК.



ИДУК КМАК ИДЯК

БКАК является структурным аналогом нитрилтриуксусной кислоты (НТУК, H_3X), в которой у третичного атома азота одна ацетатная группа замещена на остаток янтарной кислоты.



НТУК БКАК

Методика синтеза КМАК состоит в присоединении глицина к малеиновой кислоте, а синтез БКАК осуществлен присоединением малеиновой кислоты к ИДУК. Третий комплексон ИДЯК получен взаимодействием малеиновой кислоты с аспарагиновой кислотой [8].

Чистота выделенных продуктов контролировалась методами потенциометрического и комплексонометрического титрования. Кислотно-основные свойства комплексонов изучали методом потенциометрического титрования при 298К и ионной силе μ=0,1 (KNO_3). Все измерения по определению констант кислотной диссоциации и данные о комплексообразовании металлов с синтезированными комплексонами получены на основе компьютерного анализа кривых pH-потенциометрического титрования комплексонов в присутствии нитратов соответствующих металлов. В таб-

лице представлены логарифмы констант кислотной диссоциации КМАК, ИДЯК и БКАК в сравнении с ИДУК и НТУК и логарифмы констант устойчивости комплексов меди с перечисленными лигандами (L).

Сравнение данных по диссоциации комплексонов, представленных в таблице, показывает, что константы диссоциации последнего кислотного протона на несколько порядков выше констант диссоциации предыдущих кислотных протонов. Учитывая, что анализируемые комплексоны имеют в своей структуре по одному атому азота, высокие значения рК последнего протона можно объяснить наличием у этих комплексонов бетаиновой структуры. Кроме того, можно заметить, что с заменой каждого остатка уксусной кислоты у вторичного атома азота на остаток янтарной кислоты наблюдается увеличение основности донорного атома азота иминогруппы в ряду ИДУК < КМАК < ИДЯК. Здесь же следует заметить, что замена ацетогруппы на сукцинатную у комплексонов, содержащих в своей структуре третичный атом азота (НТУК и БКАК), приводит к обратному эффекту, т.е. к снижению основности донорного атома азота, что может быть объяснено затруднениями, возникающими с внедрением объемного сукцинатного заместителя в молекуле БКАК вместо одного из трех одинаковых и симметрично расположенных остатков уксусной кислоты у НТУК.

Изучение комплексообразования «металлов жизни», к которым относится и медь, с комплексонами, содержащими в своем составе одну из необходимых для любого живого организма аминокислот – аспаргиновую кислоту (КМАК, БКАК и ИДЯК), может быть использовано в процессах моделирования всевозможных биохимических процессов, протекающих в живых организмах.

Изучение устойчивости комплексов меди с синтезированными комплексонами осуществлялось в нейтральных или слабощелочных растворах, так как при этих значениях pH показано преобладание в растворах комплексов меди состава 1 : 1.

Логарифмы констант ступенчатой диссоциации комплексонов и констант устойчивости меди с этими комплексонами. T=298K; μ=0,1 (KNO_3)

Комплексон	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	$\lg K_{CuL}$	$\lg K_{CuHL}$
ИДУК	2,54	9,12	–	–	10.57	–
КМАК	2.58	3,85	9,65	–	12,80	10,80
ИДЯК	2,96	3,84	4,83	10.12	13,92	12.41
НТУК	1,89	2,49	9,73	–	12,96	10,38
БКАК	2,46	2,79	4.26	9,18	12,69	10,91

Из таблицы видно, что устойчивость средних комплексов меди растет не менее чем на порядок в ряду ИДУК < КМАК < ИДЯК. Это может быть связано с ростом дентатности комплексонов от трех у ИДУК до пяти у ИДЯК. Для НТУК и БКАК устойчивость средних комплексов меди сравнима с устойчивостью аналогичных комплексов КМАК. Это позволяет сделать предположение о том, что в комплексах меди с НТУК и БКАК реализуется дентатность, равная четырем.

Литература

1. Никольский В.М. Синтез экологически чистых комплексонов и их кислотно-основные свойства // Наукоемкие химические технологии. Волгоград, 2004. Т. 2. С. 257–260.
2. А.с. №629808. Иминодиянтарная кислота в качестве комплексона / Никольский В.М. // БИ. 1978. №39.
3. Мартыненко Л.И., Спицин В.И. Методические аспекты курса неорганической химии. М., 1983. 184 с.
4. Штефырце А.А., Чернат В.И., Горелов И.П. и др. Водообмен яблони при подкормке комплексонатами металлов // Экзогенная регуляция водообмена, засухо- и морозоустойчивости растений. Кишинев, 1990. С. 68–74.
5. А.с. №1825610. Состав для стимулирования развития растений картофеля / Штефырце А.А., Кушниренко М.Д., Тома С.И. и др. / БИ. 1993. №25.
6. Горелов И.П., Никольский В.М., Иванов А.И. Способ получения солей комплексонов // БИ. 1992. №5.
7. Никольский В.М., Горелов И.П. Способ получения комплексонов // БИ. 1998. №6.
8. Горелов И.П., Самсонов А.П., Никольский В.М. и др. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. №3. С. 659–663.

О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ФИТОТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ЛЬНА ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА

А.Л. Верещагин, С.В. Рейзвих

Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, ул. Трофимова, 27, Бийск, 659305 (Россия)
E-mail: val@bti.secna.ru

Фитотоксичность тяжелых металлов и устойчивость к ним растений зависят от многих факторов.

Цель данной работы – изучение влияния стимуляторов роста природного (фульвиновые и гуминовые кислоты), искусственного (хитозан) происхождения на степень токсического действия соединений кадмия, ртути и свинца при выращивании льна-долгунца.

Объектом исследования был выбран лен-долгунец сорта «Томский-14». Изучалось воздействие соединений тяжелых металлов на процессы прорастания семян (ГОСТ 1236) и развития корневой и надземной части растений методом песчаной культуры в лабораторных условиях. Для приготовления сред были использованы $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ч, $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ чда**,** желтая HgO ч, $Pb(NO_3)_2$ чда, $Pb(CH_3COO)_2$ ч, $Cd(NO_3)_2$ чда, $Cd(CH_3COO)_2$ чда, $CdCO_3$ ч. Изучалось воздействие сред, содержащих соединения тяжелых металлов: ПДК, 2ПДК, 4ПДК и 8ПДК. (ПДК ртути в воде – 0,005 мг/дм^3, в почве – 2,1 мг/кг; ПДК свинца в воде – 0,03 мг/л, в почве – 20 мг/кг; ПДК кадмия в воде – 0,001 мг/л, в почве – 3 мг/кг). В качестве контрольной среды использовалась дистиллированная вода.

Стимуляторы роста были получены по стандартным методам, фульвиновые кислоты (ФК) – экстракцией низинного торфа со степенью разложения 20% серной кислотой при pH=4,0, а гуминовые (ГК) – экстракцией раствором едкого натра при pH=11,0 [1]. Хитозан (Хз) был получен дезацетилизованием хитина рачков *Gammarus Lacustris L.* при 110 ºС в течение 2 ч [2]. Стимуляторы роста использовались в общепринятых концентрациях (в виде 0,001% водных растворов).

Все опыты проводились в трехкратной повторности и обрабатывались статистически по программе StatSoftStatistica V6.0. Для представления полученного экспериментального материала в сопоставимых величинах первичные данные по фитотоксичности солей тяжелых металлов были усреднены по изученному диапазону массовых долей и нормализованы относительно контроля. Экспериментальные данные, обработанные таким образом, представлены ниже в таблице.

По токсическому воздействию изученные соединения металлов можно расположить в следующий ряд (по мере снижения)

– на стадию прорастания: $Hg^{2+} \approx HgO > Hg_2^{2+}$; $Cd(CH_3COO)_2 > Cd(NO_3)_2 > CdCO_3$; $Pb(NO_3)_2 > Pb(CH_3COO)_2$;

– на стадию корнеобразования $Hg_2^{2+} > Hg^{2+} \approx HgO$; $Cd(CH_3COO)_2 > Cd(NO_3)_2 > CdCO_3$; $Pb(NO_3)_2 > Pb(CH_3COO)_2$;

– на стадию роста надземной части $Hg^{2+} > HgO > Hg_2^{2+}$; $Cd(CH_3COO)_2 \approx Cd(NO_3)_2 > CdCO_3$; $Pb(CH_3COO)_2 > Pb(NO_3)_2$.

На основании этих же данных изученные стимуляторы роста по степени блокирования токсичного воздействия изученных соединений металлов можно расположить в следующий ряд (по мере снижения).

Для соединений ртути:

– на стадию прорастания: Хз> ГК≈ ФК;

– на стадию корнеобразования: Хз > ГК ≈ ФК;

– на стадию роста надземной части: ГК> ФК≈Хз.

Для соединений свинца:

– на стадиях прорастания и корнеобразования: ГК > ФК >Хз;

– на стадии роста надземной части: ФК > ГК >Хз.

Для соединений кадмия:

– на стадию прорастания: ГК > ФК > Хз;

– на стадию корнеобразования: ФК > Хз ≈ ГК

– на стадию роста надземной части: ФК > Хз ≈ ГК.

Следует отметить, что примерно в такой же ряд (как на стадиях прорастания и корнеобразования) располагаются и константы прочности комплексных соединений между изученными стимуляторами роста и ионами металлов [3]. Отсюда можно прийти к заключению, что изученные стимуляторы роста блокируют токсическое действие соединений тяжелых металлов в растения на стадиях прорастания и корнеобразования за счет комплексообразования.

Влияние соединений ртути, свинца и кадмия на онтогенез растений льна-долгунца

Препарат	Относительное значение скорости корнеобразования	Относительное значение энергии прорастания	Относительное значение скорости роста надземной части
HgO	1,12±0,07	0,89±0,06	0,80±0,08
HgO+ГК	0,89±0,07	0,80±0,05	1,76±0,10
HgO+ФК	1,48±0,08	0,84±0,07	1,39±0,09
HgO+Хз	1,26±0,08	0,79±0,07	1,08±0,08
$Hg_2(NO_3)_2$	0,84±0,07	0,98±0,07	0,90±0,08
$Hg_2(NO_3)_2$+ГК	0,91±0,07	0,84±0,07	1,76±0,10
$Hg_2(NO_3)_2$+ФК	0,90±0,07	0,80±0,06	0,70±0,07
$Hg_2(NO_3)_2$+Хз	0,80±0,06	0,88±0,07	1,07±0,09
$Hg(NO_3)_2$	1,10±0,09	0,88±0,09	0,20±0,02
$Hg(NO_3)_2$+ГК	0,85±0,08	0,73±0,08	0,29±0,03
$Hg(NO_3)_2$+ФК	0,80±0,08	0,82±0,08	0,22±0,03
$Hg(NO_3)_2$+Хз	0,51±0,06	0,84±0,09	0,30±0,03
$Pb(NO_3)_2$	0,90±0,09	0,60±0,05	2,11±0,13
$Pb(NO_3)_2$+ГК	1,20±0,11	0,89±0,09	1,58±0,12
$Pb(NO_3)_2$+ФК	1,01±0,10	0,71±0,07	2,33±0,15
$Pb(NO_3)_2$+Хз	1,12±0,10	0,60±0,06	2,20±0,13
$Pb(CH_3COO)_2$	1,21±0,10	0,80±0,07	1,50±0,12
$Pb(CH_3COO)_2$+ГК	1,30±0,11	0,71±0,06	1,30±0,10
$Pb(CH_3COO)_2$+ФК	1,31±0,10	0,78±0,09	1,42±0,12
$Pb(CH_3COO)_2$+Хз	1,29±0,09	0,69±0,07	1,11±0,09
$Cd(CH_3COO)_2$	0,56±0,05	0,90±0,09	0,82±0,08
$Cd(CH_3COO)_2$+ГК	0,81±0,07	0,99±0,01	0,10±0,09
$Cd(CH_3COO)_2$+ФК	0,88±0,09	0,86±0,09	0,92±0,09
$Cd(CH_3COO)_2$+Хз	0,80±0,08	0,77±0,08	0,85±0,07
$Cd(NO_3)_2$	0,66±0,05	0,96±0,08	0,84±0,07
$Cd(NO_3)_2$+ГК	0,89±0,08	1,03±0,10	0,85±0,07
$Cd(NO_3)_2$+ФК	0,95±0,08	0,89±0,07	1,11±0,10
$Cd(NO_3)_2$+Хз	0,86±0,07	0,83±0,07	0,79±0,06
$CdCO_3$	0,87±0,07	1,04±0,09	1,52±0,12
$CdCO_3$+ГК	0,92±008	1,08±0,10	1,20±0,11
$CdCO_3$+ФК	0,10±0,10	0,96±0,09	1,52±0,13
$CdCO_3$+Хз	0,98±0,09	0,88±0,08	1,45±0,12

Литература

1. Верещагин А.Л., Духанина И.Я., Егорова Е.Ю., Степанова Н.В. Влияние экстрактов торфа и биогумуса на их физиологическую активность // Химия растительного сырья. 1998. №4. С. 47–51.

2. Патент РФ №2065447. Способ получения хитозана / Голицин В.П., Цветков В.Г., Иванов А.В., Гартман О.Р. / 20.08.1996.
3. Sequestrants in Foods, by Thomas E. Furia, in «CRC handbook of Food Additives», 2nd ed. 1972, цит. по http://www.coldcure.com/html/stability_constants.html.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЧВЫ

Т.Л. Цой, А.Л. Верещагин

Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, ул. Трофимова, 27, Бийск, 659305 (Россия)
E-mail: val@bti.secna.ru

Одной из важнейших проблем защиты окружающей среды в настоящее время является загрязнение почвы тяжелыми металлами, которые, накапливаясь не только в почве, но и в выращенном растительном сырье, представляют несомненную опасность.

Способность этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭТДА) образовывать водорастворимые соединения с переходными металлами используется для очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами [1–2], или для растворения солевых отложений, обусловленных жесткостью воды [3–6] – преимущественно карбонатов магния и кальция. ЭДТА может быть использована и для перевода нерастворимых солей почвы, содержащих микроэлементы, в растворимые комплексонаты, усвояемые растениями. Однако в литературе нет данных, которые бы указывали на то, какие нерастворимые соли микроэлементов могут быть переведены в растворимое состояние и отсутствуют данные о кинетике растворения таких солей.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение процесса растворения карбоната и оксалата меди раствором Na-ЭДТА и оценка перспектив применения этого метода для растворения других нерастворимых солей с использованием других наиболее распространенных ком-

плексообразователей – 1-оксиэтилидендифосфоной (ОЭДФ) и нитрилотрифосфоновой (НТФ) кислот.

Экспериментальная часть. Степень растворения карбоната и оксалата меди определялась фотоколориметрическим методом, по оптической плотности раствора при λ= 590 нм по сравнению с калибровочным графиком. Для построения графика использовали комплекс Cu–ЭДТА, полученный растворением 2,5 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 100 мл 0,1 М раствора Na–ЭДТА.

Для проведения опыта к 500 мл 0,1 М раствора Na–ЭДТА добавляли: 6,15 г, 12,30 г и 3,10 г $CuCO_3$; или 7,50 г, 9,00 г и 3,75 г CuC_2O_4. и были получены растворы с отношением «соль – Na–ЭДТА» 1 : 1, 2 : 1 и 1 : 2 соответственно. Первое определение содержания комплекса Cu–ЭДТА было проведено в тот же день. В дальнейшем растворы выдерживались при температуре 24±0,5 °С. Повторные измерения проводились через 7 суток.

Результаты и обсуждение. В таблице 1 представлена динамика растворения нерастворимых солей меди в водном растворе Na-ЭДТА.

Анализ данных таблицы 1 показывает, что максимальное растворение соли происходит при соотношении ее с Na–ЭДТА 1 : 1 или 1 : 2. При соотношении соль – Na–ЭДТА 2 : 1 уже через 14 суток система приходила в состояние равновесия, однако содержание комплекса Cu–ЭДТА в растворе было наименьшим из всех изученных.

Таблица 1. Динамика растворения $CuCO_3$ и CuC_2O_4 в водном растворе Na-ЭДТА

Соотношение соли и Na–ЭДТА	Оптическая плотность, D, через суток					
	1	7	14	21	28	35
$CuCO_3$						
1 : 1	0,31	0,43	0,5	0,5	0,5	0,5
1 : 2	0,15	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
2 : 1	0,075	0,37	0,45	0,45	0,45	0,45
CuC_2O_4						
1 : 1	0,25	0,30	0,41	0,44	0,44	0,44
1 : 2	0,35	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2 : 1	0,32	0,37	0,35	0,35	0,35	0,35

Можно предположить, что наблюдаемый процесс растворения можно описать уравнением

$$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2(aq) + CuCO_3(CuC_2O_4)(тв.) \rightarrow$$
$$C_{10}H_{14}O_8N_2Cu(aq) + Na_2CO_3(C_2O_4)(aq).$$

Таким образом, переход оксалата и карбоната меди в комплекс с ЭДТА – это достаточно длительный процесс.

Возможность распространения данной реакции для перевода других микроэлементов, находящихся почве в виде нерастворимых солей, в комплексонаты можно оценить из сопоставления произведений растворимости (ПР) осадков с обратной константой устойчивости комплексов (табл. 2) [3, 7–8]. Сравнивая эти величины между собой для исследуемого случая, следует отменить, что массовая доля ионов меди, находящаяся в равновесии для комплекса Cu–ЭТДА, меньше, чем в случае карбоната и оксалата меди. Отсюда следует, что растворение этих соединений термодинамически предсказуемо, как и растворение в системе карбонат кальция – ЭТДА.

На основании вышеизложенного и приняв во внимание данные по соотношению между произведениями растворимости и обратными константами устойчивости соответствующих комплексов с ЭТДА, можно предположить следующее. При добавлении в почву растворов натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты должны растворяться гидроксиды, фосфаты, карбонаты и оксалаты переходных металлов (Cu(II), Zn, Co(II), Fe(II), Cd(II)). Сульфиды этих металлов растворяться не должны, что особенно важно с точки зрения экологии, поскольку основными формами наиболее токсичных металлов (свинца и ртути), присутствующими в почве, являются сульфиды. Поэтому можно вполне обоснованно предположить, что добавление в почву трилона Б, трансформирующего почвенные микроэлементы из неподвижных в подвижные формы, не должно сопровождаться повышением токсичности почвы за счет повышения подвижности соединений свинца и ртути. Сходным образом должны действовать и два других наиболее распространенных комплексоната – ОЭДФ и НТФ.

Таблица 2. Сравнение растворимости солей и комплексонатов ряда переходных металлов (состава 1 : 1)

Соединение	ПР/$К_{уст}^{-1}$	Соединение	ПР/$К_{уст}^{-1}$
$Fe(OH)_2$	$8{,}0\cdot10^{-16}$	$CuCO_3$	$1{,}4\cdot10^{-10}$
$FeCO_3$	$3{,}2\cdot10^{-11}$	CuS	$6{,}3\cdot10^{-36}$
$FePO_4$	$1{,}3\cdot10^{-22}$	$Cu_3(PO_4)_2$	$1{,}39\cdot10^{-39}$
FeS	$6{,}3\cdot10^{-18}$	$Cu(OH)_2$	$2{,}2\cdot10^{-20}$
Fe(II) ЭТДА	$\mathbf{5{,}0\cdot10^{-16}}$	CuC_2O_4	$4{,}4\cdot10^{-10}$
Fe(II) ОЭДФ	$\mathbf{8{,}0\cdot10^{-10}}$	**Cu(II) ЭТДА**	$\mathbf{1{,}6\cdot10^{-20}}$
Fe(II) НТФ	–	**Cu(II) ОЭДФ**	$\mathbf{3{,}1\cdot10^{-13}}$
$Cd(OH)_2$	$2{,}5\cdot10^{-14}$	**Cu(II) НТФ**	$\mathbf{1{,}6\cdot10^{-18}}$
$CdCO_3$	$5{,}2\cdot10^{-12}$	$Ni(OH)_2$	$1{,}6\cdot10^{-14}$
$Cd_3(PO_4)_2$	$2{,}53\cdot10^{-33}$	$NiCO_3$	$6{,}6\cdot10^{-9}$
CdS	$8{,}0\cdot10^{-27}$	$Ni_3(PO_4)_2$	$4{,}73\cdot10^{-32}$
Cd(II) ЭТДА	$\mathbf{3{,}4\ 10^{-17}}$	NiS	$3{,}2\cdot10^{-19}$
Cd(II) ОЭДФ	–	NiC_2O_4	$4{,}0\cdot10^{-10}$
Cd(II) НТФ	–	**Ni(II) ЭТДА**	$\mathbf{2{,}7\ 10^{-20}}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2{,}07\cdot10^{-33}$	**Ni(II) ОЭДФ**	$\mathbf{6{,}2\ 10^{-10}}$
$CaCO_3$	$2{,}8\cdot10^{-9}$	**Ni(II) НТФ**	$\mathbf{1{,}0\ 10^{-12}}$
Ca(II) ЭТДА	$\mathbf{1{,}9\ 10^{-11}}$	$Hg(OH)_2$	$3{,}0\cdot10^{-26}$
Ca(II) ОЭДФ	$1{,}0\cdot\mathbf{10^{-6}}$	HgS	$4{,}0\cdot10^{-53}$
Ca(II) НТФ	-	**Hg(II) ЭТДА**	$\mathbf{5{,}0\cdot10^{-23}}$
$Co(OH)_2$	$1{,}6\cdot10^{-15}$	**Hg(II) ОЭДФ**	–
$CoCO_3$	$1{,}4\cdot10^{-13}$	**Hg(II) НТФ**	–
$Co_3(PO_4)_2$	$2{,}05\cdot10^{-35}$	$Pb(OH)_2$	$1{,}2\cdot10^{-15}$
CoS	$4{,}0\cdot10^{-21}$	$PbCO_3$	$7{,}4\cdot10^{-14}$
Co(II) ЭТДА	$\mathbf{5{,}0\cdot10^{-18}}$	$Pb_3(PO_4)_2$	$7{,}9\cdot10^{-43}$
Co(II) ОЭДФ	$\mathbf{4{,}0\cdot10^{-10}}$	PbS	$8{,}0\cdot10^{-28}$
Co(II) НТФ	$\mathbf{2{,}5\cdot10^{-15}}$	**Pb(II) ЭТДА**	$\mathbf{1{,}0\cdot10^{-18}}$
$Mn(OH)_2$	$1{,}9\cdot10^{-13}$	**Pb(II) ОЭДФ**	–
$MnCO_3$	$1{,}8\cdot10^{-11}$	**Pb(II) НТФ**	–
MnS	$1{,}0\cdot10^{-13}$	$Zn(OH)_2$	$1{,}2\cdot10^{-17}$
Mn(II) ЭТДА	$\mathbf{2{,}3\cdot10^{-15}}$	$ZnCO_3$	$1{,}4\cdot10^{-11}$
Mn(II) ОЭДФ	$\mathbf{6{,}4\cdot10^{-10}}$	$Zn_3(PO_4)_4$	$1{,}1\cdot10^{-33}$
Mn(II) НТФ	$\mathbf{6{,}4\cdot10^{-11}}$	ZnS	$1{,}1\cdot10^{-21}$
$Mg(OH)_2$	$1{,}8\cdot10^{-11}$	ZnC_2O_4	$2{,}7\cdot10^{-8}$
$Mn_3(PO_4)_2$	$1{,}0\cdot10^{-25}$	**Zn(II) ЭТДА**	$\mathbf{3{,}1\cdot10^{-18}}$
MgC_2O_4	$1{,}8\cdot10^{-5}$	**Zn(II) ОЭДФ**	$\mathbf{2{,}0\cdot10^{-11}}$
Mg(II) ЭТДА	$\mathbf{2{,}0\cdot10^{-10}}$	**Zn(II) НТФ**	–

Литература

1. Zeng Q.R, Sauve S, Allen H.E, Hendershot W.H. Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils // Environment Pollution. 2005. V. 133. №2. P. 225–231.
2. Ruey-Shin Juang, Shiow-Wen Wang Metal recovery and EDTA recycling from simulated washing effluents of metal-contaminated soils // Water Research. 2000. V. 34. №15. P. 3795–3803.
3. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. М., 1988. 544 с.
4. Дятлова Н.М., Терехин С.Н., Маклакова В.П. и др. // Применение комплексонов для отмывки и ингибирования солеотложения в различных энерго- и теплосистемах. М., 1986. С. 34–44.
5. Fernalld T.H. EDTA dissolution of gypsum, anhydrite, and Ca-Mg carbonates // Journal of Sedimentary Petrology. 1973. V. 43. P. 1152–1156.
6. Pokrovsky O.S. and Schott J. Kinetics and mechanism of dolomite dissolution in neutral to alkaline solutions revisited // American Journal of Science. 2001. V. 301. №9. P. 597–626.
7. Гороновский И.Г., Назаренко Ю.П. Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев, 1987, 828 с.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., 1970. С. 20.

УТИЛИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТОНКОЙ КЕРАМИКИ

А.М. Эминов, К.А. Ахмеров, А.К. Абдурахманов, А. Жалилов, А.А. Эминов, М.Э. Мавлянова, З.Р. Кадырова, М.И. Хужамбердиев

Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент (Узбекистан)

Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент (Узбекистан)

Отсутствие кварцевых материалов необходимого качества, а также всевозрастающая в них потребность в фарфорофаянсовой промышленности привели к поискам новых видов кварцевых компонентов и исследованию возможности применения их заменителей в производстве фарфоровых изделий.

В последние годы часто встречаются данные по использованию искусственно полученных кремнеземистых материалов из отходов сельскохозяйственного производства взамен природного кварца. Полученные таким образом кремнеземистые материалы, являясь аморфными, имеют высокую реакционную способность по сравнению с природным кварцем. С применением таких кремнеземистых материалов можно получить фарфоровые изделия при сравнительно низких температурах обжига с достаточно высокими физико-механическими показателями [1].

К одному весьма перспективному заменителю природного кварца можно отнести отход сельскохозяйственного производства [2], содержащего в своем составе после термической обработки активную форму кремнезема, которая оказывает благоприятное влияние на процессы спекания и структурообразования фарфоровых материалов. В этом качестве была использована рисовая шелуха под техническим названием лузга. После изотермического разложения рисовой шелухи образуется белая зола (активный кремнезем), представляющая собой волокнистое вещество с высоким содержанием кремнезема в виде кристобалита.

Рис является основным пищевым продуктом для народов южных и части северных регионов Азии, а также для населения, по меньшей мере, 75 других стран мира. Обработка необрушенного риса связана с получением практически двух побочных продуктов: лузги риса (рисовая шелуха) и рисовых отрубей.

Лузга состоит из внешней шелухи, покрывающей зерновку риса. В обычном употреблении термин «лузга риса» относится к побочному продукту, получаемому при обмолоте необрушенного риса, и составляет 16–25% в весовом отношении от обрабатываемого необрушенного риса.

В неразмолотом состоянии лузга имеет желтоватый цвет, жесткая, древесноватая и шершавая. В ней велико содержание сырого волокна и золы, за счет чего она имеет очень низкое питательное значение. Она хорошо противостоит погодным воздействиям. По объему занимает примерно в 8 раз больше места, необходимого для нарушенного риса равного веса.

Вопросы утилизации рисовой шелухи решаются уже несколько десятилетий. Способы ее использования описаны в большом количестве литературных источников как отечественных, так и зарубежных.

Для того чтобы оценить возможности использования рисовой шелухи, необходимо знать ее состав и характеристики. Лузга риса содержит влагу, золу (большая часть которой является кремнеземом), лиг-

нин, целлюлозу, пентозаны, небольшое количество белка. Органическое вещество составляет около 72% лузги в весовом отношении.

Появилось много сообщений об утилизации лузги. В Индии [3], по крайней мере на юге, использование в кормах для животных в настоящее время является самой широкой сферой применения лузги риса. Но имеются и противоречивые сообщения о последствиях применения лузги риса в пище для крупного рогатого скота. Отмечается [4], что скармливание лузги вредно для рогатого скота, а в некоторых случаях оказалось даже смертельным. Рисовая лузга не имеет питательной ценности, ее общая перевариваемость очень низка и животные не находят ее привлекательной, когда она скармливается одна.

Неорганическим компонентам лузги риса является зола, которая преимущественно состоит из кремнезема. Сама зола находит широкое использование в качестве наполнителя, добавки для очистки воды, как суспендирующий агент для фарфоровых эмалей, для глазуровки глиняной посуды, в гидравлических цементах, при изготовлении кирпича особого качества. Во всех этих областях применения зола является по существу источником кремнезема. Она обладает замечательными изолирующими и поглощающими тепло свойствами [5].

Кремнезем из лузги риса находит применение как составляющая дешевых цементов и в качестве, который необходим в металлургической промышленности и промышленности полупроводников [6]. Кремнезем является одним из основных материалов в стекольной и керамической промышленности. Здесь лузга риса может использоваться с большой выгодой. Так как зола получается в виде тонкого порошка, она не нуждается в последующем измельчении.

Одним из потенциально важных и выгодных областей использования лузга риса (в особенности ее золы) является производство огнеупоров. Низкая теплопроводность, высокая точка плавления, низкая насыпная плотность делают золу великолепным сырьем для этой цели. Кирпичи из золы лузги риса, как сообщалось, являются хорошими теплоизоляторами вплоть до 1450 ºС и обладают низкой удельной теплопроводностью.

В нашей республике существуют следующие основные направления использования лузги:

– гидролизными предприятиями;

– кормоцехами;

– колхозами и совхозами;

– уничтожение на свалке.

Все рисозаводы, за исключением предприятий, где делают кормосмеси, привязаны к гидролизным заводам. Рисовые заводы испытывают большие трудности с передачей лузги гидролизным предприятиям ввиду их взаимной удаленности, малой насыпной массы лузги (0,1 т/м^2) и нехватки железнодорожных вагонов. Отмечено, что лузга почти в том же количестве, в каком используется гидролизными заводами, вывозится на свалку, что чревато очевидными неприятностями: загрязнение территории, самовозгорание буртов. Других путей утилизации рисовой лузги, кроме передачи ее колхозам и совхозам в небольшом количестве, в республике не существует. Лузга применяется как удобрение и средства, препятствующие их склеиванию. Она делает почву более легкой, несколько повышает содержание органических веществ в ней. Лузгу можно использовать в качестве балласта для равномерного высева очень мелких семян. Однако масштаб такого использования рисовой лузги невелик, так как ее предварительно надо химически обрабатывать.

Таким образом, вопрос утилизации рисовой лузги в последующие годы становится еще острее. В публикациях представлен достаточно большой перечень способов использования рисовой лузги, однако техническая информация о многих процессах содержит недостаточно сведений для полной разработки технологии.

Исследования, посвященные использованию активного кремнезема и геля из лузги риса в производстве тонкокерамических изделий и определению его влияния на процесс спекания фарфоровой массы, формирования микроструктуры, фазового состава, на физико-механические и технологические свойства еще не проводились. В связи с этим исследование возможности применения активного кремнезема и геля рисовой лузги в составе фарфоровых масс и изготовления фарфора хозяйственно-бытового назначения на его основе является актуальной задачей.

Нами впервые исследованы фазовые превращения активного кремнезема при термической обработке. Изучен химико-минералогический состав активного кремнезема и геля из лузги риса с применением современных методов физико-химического анализа и установлено, что исследуемое сырье является весьма ценным керамическим сырьем.

Впервые на основе результатов исследований разработаны составы фарфоровых масс, предназначенных для производства фарфоровых изделий хозяйственного назначения с использованием минеральных сырь-

евых материалов и активного кремнезема, полученного после термической обработки рисовой лузги. Изучен механизм формирования микроструктуры и упрочнения полуфабриката фарфоровой массы в присутствии геля из лузги риса, с использованием которого изготовлен тонкостенный фарфор хозяйственно-бытового назначения с высокими эстетическими свойствами. Установлено, что использование активного кремнезема и геля из лузги риса в составе фарфоровых масс позволит расширить сырьевую базу, повысить качество фарфора, исключить грубый помол, значительно снизить температуру спекания материала, транспортные расходы, а следовательно, себестоимость готовой продукции.

Литература

1. Ibrahim D.M., Salam E.N., Frans L. // Brit.Ceram.Soc. 1980. V. 79. №6. P. 154–157.
2. Эминов А.М., Атакузиев Т.А., Муслимов Б.А. Активный кремнезем в производстве фарфора // Стекло и керамика. 1991. С. 26–27.
3. Houston D.F., Rice: Chemistry and technology // American Association of Cereai Chemist, St Paul, Mann. 1972. Ch. 2.
4. Loachim A.-W.R, Randiah S. // Chem.Abstr. 23. (1929) 1962.
5. Beagie E.C., Beagie C.A. Paddy husk utilization, paper presented at UNIDO Conference on Rice Processing, Madras, October, 1971.
6. Amick L.A. Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Gelis. // J. Electrochem. Soc. 1982. Vol. 129. №4. P. 8643–8686.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

И.В. Шевелева, А.Н. Холомейдик, Л.А. Земнухова, Г.А. Федорищева, Л.Н. Куриленко

Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия) E-mail: chemi@online.ru

Материалы растительного происхождения, накапливающиеся в значительном количестве в виде отходов различных производств (например, в целлюлозно-бумажной промышленности и сельском хозяйстве), представляют практический интерес в качестве сырья для получения сорбентов, которые могут использоваться для решения многих экологических

задач: водоподготовки, очистки сточных вод, газовых выбросов, грунта и т.д. Низкая стоимость, простая технология приготовления сорбентов стимулируют исследования, направленные на получение новых адсорбционно-активных материалов из растительного сырья.

Многотоннажные отходы производства риса могут самостоятельно служить в силу высокой пористости в качестве дешевых сорбентов для очистки разных жидких сред и воздуха, а также использоваться для получения из них углерод-, кремний- или фосфорсодержащих материалов с высокими сорбционными характеристиками. Сведения о получении сорбентов из отходов производства риса касаются в основном проблемы утилизации шелухи. В качестве сорбционных материалов предлагаются как рисовая шелуха, так и получаемые при ее переработке аморфный кремнезем разной степени чистоты, активированный уголь и силикатные продукты. Имеется более 30 работ, посвященных получению углеродсодержащих материалов из шелухи риса [1] с использованием разнообразных активаторов. В области разработки технологий получения активированного угля из рисовой шелухи и адсорбентов на его основе лидирует Япония. И все же вопрос о получении сорбентов из отходов производства риса остается до конца не изученным.

В продолжение проводимых систематических исследований по созданию комплексной схемы переработки отходов производства риса изучены сорбционные свойства рисовой шелухи и продуктов на ее основе, полученных кислотно-щелочным гидролизом и/или термообработкой при различных температурах, по отношению к ионам металлов Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} и Fe^{3+} в водных растворах.

Содержание углерода в изученных образцах изменялось в диапазоне 0,01–81%, а диоксида кремния – 12–99%. Величина удельной поверхности сорбентов составляла 110–410 $м^2/г$.

Поглотительная способность сорбентов по отношению к тяжелым металлам исследована в пределах концентраций от 5 до 300 мкг/мл. Установлена зависимость величины сорбционной емкости сорбентов от способов их получения и содержания металлов в растворе. Найдены оптимальные условия для максимального извлечения Pb^{2+} и Cu^{2+} из смеси изученных компонентов.

Литература

1. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Российский химический журнал (Журн. Российского хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48. №3. С. 116–124.

КАРБОКСИМЕТИЛДРЕВЕСИНА – НОВЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ БУРЕНИИ

Н.Г. Базарнова[1], В.И. Маркин[1], И.В. Микушина[1], С.Ю. Морозов[2], А.К. Назарова[2], С.А. Путинцев[3]

[1]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: markin@chem.asu.ru

[2]ОАО «OIL TECHNOLOGY OVERSEAS», Самара (Россия) E-mail: russian.dept@otoinc.com

[3]ЗАО НПТЦ «А. Редан», Барнаул (Россия) E-mail: a-redan@ab.ru

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) находит широкое применение в различных отраслях жизнедеятельности человека. Мировой объем производства КМЦ, по данным на 2001 г., составляет более 180 000 т. На долю КМЦ, добавляемой в буровые растворы, приходится примерно 25% от общего объема производимой КМЦ. При этом доля КМЦ, производимой в России, в последние годы неуклонно сокращается и составляет ориентировочно на 2002 г. около 20 000 т. Основные потребности в КМЦ отечественная нефтегазовая отрасль удовлетворяет за счет импортных реагентов.

Ранее предложено использовать продукт карбоксиметилирования растительного сырья без предварительного разделения на отдельные компоненты [1–3], в качестве реагента для промывочных жидкостей при бурении нефтяных и газовых скважин [4]. Было установлено, что карбоксиметилированные продукты, полученные из древесины осины, обеспечивая одновременное снижение показателя фильтрации, статического и динамического напряжения сдвига промывочных жидкостей, практически не оказывают влияния на их основные реологические свойства: пластическую и условную вязкости. Базовые реагенты – КМЦ-600 и КМЦ-«Торос» – снижают показатель фильтрации более эффективно, но при этом вызывают существенный рост всех или большей части реологических показателей (условная вязкость, пластическая вязкость, динамическое напряжение сдвига) и структурно-механических свойств промывочных жидкостей [5].

Дальнейшие исследования в этом направлении нацелены на исследование возможности использования карбоксиметилированных

продуктов, полученных из различных видов растительного сырья, в качестве добавок в глинистые растворы, применяемых для бурения нефтяных и газовых скважин. В настоящей работе приведена часть исследований по изучению влияния различных видов растительного сырья на свойства продуктов карбоксиметилирования как реагентов для приготовления буровых растворов.

Были изучены свойства буровых растворов, полученных на основе костры льна (КМД-Л) и древесины сосны (КМД-С).

Состав полученных продуктов охарактеризовали содержанием карбоксиметильных групп (КМГ). Для буровых растворов оценили pH и вязкость до и после термостатирования. Характеристики приготовленных растворов представлены в таблице 1.

В процессе хранения раствора КМД-Л при комнатной температуре в течение первой недели наблюдалось образование плесени на поверхности. Это, по-видимому, связано с протеканием процесса биодеструкции. В растворе КМД-С образование плесени не происходило. Возможно, это связано с наличием биоцида в исходном сырье – древесине сосны. Явление биодеструкции весьма характерно для производных целлюлозы и биополимеров. Обычно в технологиях добычи нефти в закачиваемые растворы на основе указанных реагентов вводят биоциды (например, формальдегид), которые предотвращают процессы биодеструкции и связанные с ними потери технологических свойств композиций.

Из данных таблицы 1 следует, что 10%-ные растворы продуктов КМД-Л и КМД-С имеют невысокие вязкости, особенно продукт на основе древесины сосны КМД-С. Снижение вязкости раствора КМД-Л в результате выдержки его при повышенной температуре (90 ^{o}C) свидетельствует о частичной термодеструкции продукта. Стабильность продукта составила 89,5%.

Таблица 1. Физико-химические свойства карбоксиметилированных продуктов

Образец	Содержание КМГ, %	pH	Вязкость 10%-го раствора	
			исходного раствора	после термостатирования при т=90°с
КМД-Л	28,9	4,6	22,15	19,82
КМД-С	30,4	8,5	3,50	3,50

Влияние продуктов КМД-Л и КМД-С на некоторые характеристики буровых растворов оценивали в сравнении с КМЦ-600. Для этого брали глинистый раствор и в него вводили исследуемые продукты. Свойства буровых растворов изучали на оборудовании для исследования буровых растворов по методикам РД 39-00147001-773-2004.

Результаты исследований (табл. 2) показывают, что введение в глинистый раствор КМД-Л и КМД-С в количестве 1% приводит к снижению коэффициента водоотдачи с 17,5 до 9,0 и 9,5 соответственно и к небольшому снижению статического напряжения сдвига. При введении в глинистый раствор КМЦ-600 снижается водоотдача до 9,0 при концентрации ее в растворе, равной 0,3%. При этом СНС в 2–3 раза выше, чем с испытуемыми продуктами. На другие показатели свойств глинистого раствора введение исследуемых продуктов не оказывает заметного влияния.

Таблица 2. Результаты исследований по влиянию карбоксиметилированных продуктов на свойства бурового раствора

Состав бурового раствора		Параметры				
компоненты	С, г/дл	условная вязкость, сек 100/200	водоотдача, $см^3$/30 мин	толщина корки, мм	СНС, мгс/$см^2$	
					1 мин	10 мин
Глина	8,0	7,0	17,5	2,5-3,0	45,4	50,1
Углекислый натрий	0,1					
Глина	8,0	6,0	9,5	1,0	23,9	35,3
Углекислый натрий	0,1					
КМД-С	1,0					
Глина	8,0	6,0	9,0	1,0	34,9	48,0
Углекислый натрий	0,1					
КМД-Л	1,0					
Глина	8,0	28	6,5	0,5	133	–
Углекислый натрий	0,1					
КМЦ-600	1,0					
Глина	8,0	9,0	9,0	1,0	72,4	94,6
Углекислый натрий	0,1					
КМЦ-600	0,3					

Приведенные в работе исследования являются предварительными, но уже на данном этапе можно констатировать, что реагенты, полученные на основе растительного сырья, имеют определенные перспективы при использовании их в качестве добавок к буровым растворам. Для оптимизации свойств отдельных продуктов промышленного использования необходимо провести ряд дополнительных исследований, направленных на:

– повышение вязкостных характеристик растворов и соответственно повышение устойчивости коллоидных систем, что приведет к улучшению технологических свойств буровых растворов;

– улучшение формы товарного продукта, его дисперсности (желательно в виде мелких гранул).

– повышение биостойкости получаемых продуктов, чего можно добиться получением комплексных реагентов (на основе различного растительного сырья).

Таким образом, карбоксиметилированные продукты на основе растительного сырья являются перспективными реагентами для приготовления буровых растворов, обладающих комплексом полезных свойств, сравнимых с КМЦ, но являющихся экономически более выгодными. Технология их производства позволит снизить экологическую напряженность при переработке растительного сырья за счет значительного сокращения отходов.

Литература

1. Патент России №2130947. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Галочкин А.И., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Крестьянникова Н.И., Заставенко Н.В. 27.05.1999.
2. Патент России №2131884. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И. 20.06.1999.
3. Патент России №2135517. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И. 27.08.1999.
4. Патент России №2127294. Карбоксиметилированный химический реагент для буровых промывочных жидкостей / Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Маркин В.И., Блонский А.Г. и др. 10.03.1999.
5. 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. С. 660–666.

НОВЫЕ ПЛИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

И.Б. Катраков, М.Н. Гайдуков, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова

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

Одной из задач совершенствования плитного производства является создание экологически чистых технологий, требующих эффективного воздействия на процессы сокращения количества отходов в источнике их образования.

Использование лесных ресурсов далеко от совершенства. Традиционно плитные материалы изготавливаются из отходов деревопереработки, лесопиления, лесосеки, имеющих различные формы, размеры, гранулометрический состав. Вовлечение веток и сучьев в производство плитных материалов способствует рациональному использованию древесного сырья. С вводом качественных связующих материалов снижается требование к армирующим материалам (наполнителям). В производство вводятся малоценные породы древесины (например, осина), отходы деревоперерабатывающих предприятий, рециклинг – древесные материалы (тара, шпалы и др.), завершившие срок службы. В развитых аграрных регионах эффективность производства возрастает с вовлечением отходов сельскохозяйственной деятельности – непищевой биомассы злаковых, костры льна, шелухи подсолнечника, гречихи и т.д. Следовательно, в отношении сырья плитное производство может стать «всеядным» [1].

Таким образом, структура лесопромышленного производства и сельского хозяйства нуждается в совершенствовании в направлении развития углубленной химической, химико-механической и биологической переработки всей биомассы растительного сырья.

Проблема получения плитных материалов на основе растительного сырья без использования синтетических связующих веществ издавна привлекала внимание исследователей. На текущий момент существует уже несколько технологий [2–6], прошедших глубокую проработку и внедрение в производство. Под влиянием давления, температуры, химической и ферментативной обработки измельченные растительные материалы, содержащие целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозы, приоб-

ретают способность образовывать прочный и твердый монолитный материал темного цвета, повторяющий конфигурацию форм.

Разработка нового технологического процесса получения плитных материалов на основе растительного сырья (древесины лиственных и хвойных пород, отходы злаковых и однолетних растений) с использованием кавитационной предобработки позволяет отказаться от применения экологически небезопасных связующих, получить продукты, склеивающие пресс-материал, отличающийся по свойствам как от исходного растительного сырья, так и от плитных материалов с добавлением связующих, снизить энергозатраты при производстве.

Предметом «ноу-хау» в этом процессе является:

– кавитационная предобработка растительного сырья;

– применение предобработанных лигноуглеводных материалов для получения плитных материалов как со связующими, так и без;

– получение изделий в процессе формования любой формы.

Достоинством разрабатываемой технологии является использование кавитационной предобработки исходного сырья как до, так и во время процессов химической переработки.

Продукты кавитационной предобработки лигноуглеводных материалов в литературе не описаны. Впервые они были получены на кафедре органической химии Алтайского государственного университета в различных средах.

Новизна и уникальность способа получения плитных материалов на основе различных лигноуглеводных материалов заключаются в том, что процесс реализуется как с использованием, так и без применения связующих. Причем введение связующего возможно как в условиях кавитации, так и горячего формования.

Свойства изделий зависят от природы применяемого сырья, режимов предобработки, условий прессования и применяемых наполнителей или модификаторов. Плотность полученных образцов составляет 1190–1350 кг/см^3. Влажность – 3–9 %. По прочностным (прочность на изгиб 13–22 МПа) и гидрофобным свойствам (водопоглощение за 24 ч – 20–40 %, разбухание по толщине за 24 ч – 12–35 %) плитные материалы удовлетворяют требованиям евростандартов EN-312, EN-622 и предъявляемым к ДСтП и ДВП, что позволяет рекомендовать их в качестве новых продуктов с различным спектром применения.

Полученные плитные материалы на основе растительного сырья являются нетоксичными и хорошо обрабатываются. Это эффективный

заменитель пиломатериалов, ДСтП и ДВП во многих отраслях промышленности, особенно в строительстве, где они могут использоваться в качестве конструкционных материалов, устройств перегородок, филенок дверей, заготовок мебели, при изготовлении композиционных материалов компрессионного и литьевого прессования.

Авторы выражают благодарность А.Д. Петракову и С.В. Луценко за предоставление кавитационных установок, а также Б.П. Шипунову за содействие в контактах с разработчиками установок.

Литература

1. Леонович А.А. Физико-химические основы образования древесных плит. СПб., 2003. 192 с.
2. Минин А.Н. Производство пьезотермопластиков из древесных отходов без добавления связующих. Минск, 1961. 180 с.
3. Солечник Н.Я., Наткина Л.Н., Коромыслова Т.С., Лихачева Л.И. О получении древесного пластика без связующего // Деревообр. пром-сть. 1963. №3. С. 15–17.
4. Петри В. Н. Плитные материалы и изделия из древесины и одревесневших растительных остатков без добавления связующих. М., 1976. 143 с.
5. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты методы взрывного автогидролиза растительной биомассы: (Обзор) // Химия древесины. 1987. №5. С. 3–21.
6. Болобова А.В., Аскадский А.А., Кондращенко В.И., Рабинович М.Л. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов: В 2-х кн. Кн. II: Ферменты, модели, процессы. М., 2002. 343 с.

ПОЛИУРЕТАНЫ КАК ТВЕРДЫЕ СОРБЕНТЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

И.Б. Катраков, Т.Н. Усков, С.В. Темерев

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

Твердофазное концентрирование – перспективный метод извлечения аналита. Получение новых синтетических сорбентов с заданными сорбционными свойствами – актуальная задача препаративного синтеза

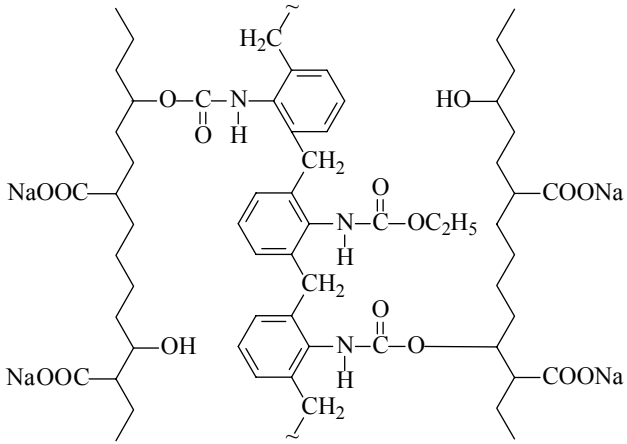
и весьма актуальное направление прикладных аналитических разработок экологического блока в задачах мониторинга природных вод.

Цель данной работы – изучение адсорбционных свойств полиуретанов, полученных на основе полиизоцианата и карбоксиметилцеллюлозы по отношению к тяжелым металлам, на примере Pb, Cd, Zn.

Синтетические полиуретаны полученны на основе полиизоцианатов (ПИЦ) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с различным соотношением по функциональным группам. Соотношение ПИЦ к КМЦ как 1 : 1 по функциональным группам в продукте I обеспечивалось следующим образом. В реакционную колбу помещали навеску КМЦ массой 2 г, приливали 300 мл растворителя (диоксан), добавляли катализатор – диэтилоловодихлорид. В качестве объекта исследования выбраны синтетические продукты полиуретанов (I, II, III), (0,1 г) и ПИЦ (32 г), смесь перемешивали и выдерживали при температуре 40–60 °С в течение 1,5–4 ч . В продукте II соотношение ПИЦ к КМЦ как 1 : 2 по функциональным группам обеспечивалось увеличением навески КМЦ. В реакционную колбу помещали навеску КМЦ массой 4 г, приливали 300 мл диоксана, добавляли катализатор – диэтилоловодихлорид (0,1 г) и ПИЦ (32 г), смесь выдерживали при температуре 40–60 °С в течение 1,5–4 ч. Соотношение ПИЦ к КМЦ как 2 : 1 по функциональным группам в продукт III обеспечивалось уменьшением навески КМЦ. В реакционную колбу помещали навеску КМЦ массой 1 г, приливали 300 мл диоксана, добавляли катализатор – диэтилоловодихлорид (0,1 г) и ПИЦ (32 г), смесь выдерживали при температуре 40–60 °С в течение 1,5–4 ч.

Все полученные продукты высаживали в раствор этилового спирта (~70%), промывали гексаном и высушивали при комнатной температуре в течение суток. Приблизительное строение полученных продуктов представлено на рисунке. Структура продуктов идентифицирована методом ИК-спектроскопии. Полученные продукты имеют характеристические полосы поглощения, приведенные в таблице 1. При сравнении ИК-спектров исходной Na-КМЦ и полученных полиуретанов отмечено, что в спектре полиуретанов появляется ряд новых полос: в области 3100–3000 $см^{-1}$ – валентные колебания С–Н-связи в ароматическом кольце, 2277 $см^{-1}$ – колебания изоцианатной группы, 1683 $см^{-1}$ – колебания С=О-связи в полиуретановой группировке. Валентные колебания уретановой группы – в областях: 3360 $см^{-1}$, 1232 $см^{-1}$ – связь N–H. Валентные колебания С=О-связи в производных мочевин проявляются в области 1660 $см^{-1}$. Уменьшение полосы в

области 1200–1020 см$^{-1}$, отвечающей за поглощение вторичных и первичных ОН-групп, свидетельствует о том, что произошло замещение по последним в пользу образования полиуретановых связей. Чтобы исключить влияние физической адсорбции, был синтезирован продукт IV. При этом условия реакции соблюдались (но в отсутствие КМЦ), продукт высаживался в этанол и промывался гексаном.



Фрагмент строения синтезированных полиуретанов

Полученные продукты были исследованы на сорбционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов: Pb^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+}. Навески полимера по 1,000 г помещали в бюксы и приливали 20 мл 0,1 н HCl для переведения КМЦ в Н-форму. По истечении 30 мин кислоту сливали и приливали 20 мл раствора хлорида металла с концентрациями 1 мг/л каждого металла. Модельные растворы готовили из металлических кадмия, свинца и цинка с содержанием 99,9% основных металлов и стандартизировали методом атомно-абсорбционной спектрометрии после атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени. Продолжительность сорбции – 30 мин при комнатной температуре. Далее раствор отфильтровывали и анализировали в нем концентрацию металла с помощью полярографа на ртутно-пленочном электроде с серебряной подложкой (штырьковый электрод) на фоне 0,1 М HCl. Статическая емкость полученных полиуретанов оценивалась также аналитическим

методом введено–найдено, только с использованием концентрированных растворов металлов с концентрациями в 1000 раз большими, т.е. 1000 мг/л каждого из металлов. Остаточные концентрации металлов после выдерживания модельной смеси над полиуретанами в течение 30 мин анализировали методом атомно-абсорбционной спектрометрии в воздушно-ацетиленовом пламени. Аналитические данные метода введено-найдено представлены в таблицах 2, 3. Результаты показывают, что синтезированные полиуретановые композиты проявляют удовлетворительные степени извлечения из разбавленных водных растворов.

Таблица 1. Характеристические полосы поглощения синтезированных полиуретанов

Волновое число $\overline{\nu}$, $см^{-1}$	Тип колебания	Интенсивность	Идентификация колебаний
3390	ν_s	с.	N–H-свободные, O–H в КМЦ
3029	ν_s	ср.	C–H в аром. кольце
2277	ν_s	ср.	NCO в ПИЦ
1683	ν	с.	C=O в полиуретановой связи
1596	ν	с.	C–C аром. кольца (ПИЦ)
	ν	ср.	
1531	ν	с.	C–C аром. кольцо
1510	ν	с.	
1379	ν	сл.	COO^- в КМЦ
1232	ν_s	с.	N–H в полиуретановой связи
765	δ	ср.	C–H внеплоскостные 1,2,3-тризамещенного аром. кольца

Таблица 2. Данные анализа металлов на ртутно-пленочном электроде для пяти параллельных навесок

Продукт	Pb^{2+}		Cd^{2+}		Zn^{2+}	
	найдено, мкг/л	степень извлечения, %	найдено, мкг/л	степень извлечения, %	найдено, мкг/л	степень извлечения, %
I	63,0±0,5	93,7±0,5	58,0±0,6	94,2±0,5	278±2	72±1
II	36,0±0,7	96,4±0,4	86,0±0,5	91,4±0,4	639±5	36±2
III	52,0±0,6	94,8±0,4	138,0±0,2	86,2±0,2	608±4	39±2
IV	149,0±0,4	85,1±0,3	277,0±0,2	72,3±0,2	699±3	30±2

Примечание. Введено 10000 мкгТМ/л.

Таблица 3. Данные анализа металлов методом атомной абсорбции для трех параллельных навесок

Продукт	Pb^{2+}		Cd^{2+}		Zn^{2+}	
	найдено, мг/л	сое, ммоль/г	найдено, мг/л	сое, ммоль/г	найдено, мг/л	сое, ммоль/г
I	804±2	0,95±0,01	764±1	2,99±0,01	945±2	0,84±0,03
II	904±2	0,46±0,01	784±1	2,81±0,01	686±3	4,8±0,05
III	603±2	1,92±0,01	844±1	1,39±0,01	941±2	0,90±0,03

Примечание. Введено 10000 мкгТМ/л. СОЕ – статическая обменная емкость.

Таким образом, синтетические продукты могут быть использованы для концентрирования металлов из разбавленных природных вод, например снеговых, содержащих низкие концентрации токсичных элементов. Полученные величины статической обменной емкости соответствуют величинам, опубликованным в литературе [1], что подтверждает правильность результатов исследования.

Литература

1. Качин С.В. Сорбционные эколого-аналитические системы в анализе вод и воздуха: Автореф. дис. … докт. хим. наук. Красноярск, 2004. 55 с.

ВЛИЯНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРОИЗРАСТАНИЯ НА БИОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВЕГЕТАТИВНЫХ И ГЕНЕРАТИВНЫХ ЧАСТЕЙ ЛОПУХА БОЛЬШОГО (*ARCTIUM LAPPA L.*)

Г.Г. Первышина[1], Е.К. Первышина[2], П.А. Свиридова[2], Н.В. Шаталина[3], А.А. Ефремов[1]

[1]Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия) E-mail: pervysh@ktk.ru

[2]Гимназия №10, пер. Автобусный, 4, Красноярск, 6600122 (Россия) E-mail: sch102@krsk.info

[3]Красноярский государственный аграрный университет, пр. Мира, 88, Красноярск, 660049 (Россия)

С каждым годом возрастает интерес к использованию лекарственных растений, которые при их применении реже приводят к возникновению побочных эффектов по сравнению с синтетическими препаратами. Однако биохимический состав растений может изменяться в зависимости от места их произрастания как качественно, так и количественно [1–6]. Ранее [7] встречались попытки связать биохимический состав растительного сырья с экологическими условиями произрастания их на территории Красноярского края, однако не было проведено убедительной оценки экологической ситуации этих районов.

Поэтому актуальными становятся вопросы определения возможных мест сбора растительного сырья.

Экспериментальная часть

Отбор проб (корни, листья, стебли и корзинки лопуха большого) производился в нескольких районах Красноярского края, характеризующихся различной экологической ситуацией (табл. 1). Пробы подвергались общепринятому способу консервации – сушке. Изучение количественного и качественного состава полученных продуктов осуществлялось с использованием общепринятых химических и расчетных методов [8].

Таблица 1. Количество выбросов загрязняющих веществ в атмосферу по районам края

Район	Территория, км^2	Количество загрязняющих веществ, т			Количество выбросов, т/км^2
		всего	стационарные источники	автотранспорт	
Балахтинский район	10240	2673	1388	1285	0,26
Манский район	5976	2474	1519	955	0,41
30-км район Красноярска	5241	273000	217000	56000	52,09

Результаты и обсуждение

В таблице 2 представлен химический состав вегетативных и генеративных частей лопуха большого, пробы которого были отобраны в различных по своей экологической частоте зонах.

При анализе полученных данных следует отметить повышение содержания редуцирующих веществ с одновременным ухудшением экологической обстановки района (свидетельствует о повышенном содержании в атмосфере CO_2). Противоположная закономерность наблюдается при анализе общего содержания водорастворимых веществ (в частности, дубильных веществ и витамина С), а также хлорофилла. По-видимому, это связано с накоплением в растениях, произрастающих в экологически неблагополучном районе, тяжелых металлов, что приводит к разрушению уже образовавшихся соединений, а также препятствует их образованию.

Исходя из этого предположения в работе было исследовано содержание общей золы и элементный состав различных вегетативных частей лопуха большого (корней, листьев, стеблей, корзинок), а также проведен сравнительный анализ этих показателей для лекарственного сырья, взятого из различных по своему экологическому благополучию районов. Данные, полученные в ходе эксперимента, приведены в таблицах 3 и 4.

Содержание общей золы в исследуемом сырье колеблется в пределах от 5 до 7%. Причем для растений, собранных в экологически неблагополучном районе, этот показатель несколько выше, нежели для растений, произрастающих в экологически благополучном районе.

Таблица 2. Биохимический состав лопуха большого (% от а.с.н.)

Показатели	Среднее содержание экстрактивных веществ в сырье из района											
	Кузнецовского плато				Манского				Балахтинского			
	1*	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Хлорофилл	–	1,12	0,72	0,69	–	1,17	0,64	0,83	–	1,24	0,65	0,89
Зольность	5,1	6,9	6,0	6,6	–*				5,2	7,0	6,1	6,6
Водорастворимые вещества, в т.ч.	66,2	37,5	36,4	22,7	68,2	40,5	37,3	27,9	71,3	42,1	39,6	25,3
Дубильные в-ва	31,5	14,1	10,3	–*	32,4	15,4	11,5	–*	33,9	16,5	12,1	–*
Редуцирующие вещества	10,6	10,3	9,9		10,4	10,2	9,8		10,4	10,2	9,8	
Витамин С ($\times 10^{-2}$)	17,1	15,1	13,2		17,2	15,3	13,4		17,4	15,5	13,7	

Примечание. 1 – корни, 2 – листья, 3 – стебли, 4 – корзинки. * – не определялось

Таблица 3. Содержание общей золы в исследуемом лекарственном сырье (%)

Исследуемое сырье	Среднее содержание золы в пересчете на сухое вещество в растениях из Балахтинского района	Среднее содержание золы в пересчете на сухое вещество в растениях из района Кузнецовского плата
Корни лопуха большого	5,1	5,2
Листья лопуха большого	6,9	7,0
Корзинки лопуха большого	6,6	6,6
Стебли лопуха большого	6,0	6,1

Сравнивая данные, представленные в таблице 4, следует отметить, что основными токсикантами среди микроэлементов, содержащихся в вегетативных частях лопуха большого, являются медь, цинк, кадмий и свинец, причем их содержание в растениях, произрастающих в экологически неблагополучном районе, может превышать допустимые ПДК. Так, содержание меди может достигать 4 ПДК, цинка – 8 ПДК, свинца – 9 ПДК, кадмия – 7 ПДК (содержание ртути и мышьяка составляет менее 0,001 мг/кг и по этим показателям исследуемое сырье является экологически безопасным).

Таблица 4. Элементный состав лопуха большого, произрастающего на территории Красноярского края

Исследуемое сырье	Содержание элементов, мг/кг							
	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Mn	Fe	Cr
Балахтинский район								
Корни лопуха большого	2,00	5,09	0,3	0,02	2,16	21,90	297,60	3,00
Листья лопуха большого	4,00	8,00	0,4	0,02	1,26	53,40	308,40	1,50
Стебли лопуха большого	5,00	8,96	0,3	0,02	1,50	7,50	40,68	1,50
Корзинка лопуха большого	4,60	4,02	0,3	0,02	1,26	20,76	60,00	1,50
Кузнецовское плато								
Корни лопуха большого	13,20	35,50	4,44	0,22	2,33	32,00	666,10	3,88
Листья лопуха большого	15,63	37,15	4,92	0,19	1,57	48,34	296,43	1,80
Стебли лопуха большого	12,60	23,00	4,00	0,18	2,76	8,16	68,70	2,18
Корзинка лопуха большого	19,90	46,80	3,55	0,17	2,61	32,40	75,50	2,04
ПДК	5,00	10,00	0,5	0,03	–	–	–	–

Выводы

1. Показано, что на биохимический состав вегетативных частей лопуха большого (содержание минеральных веществ (количественный и качественный состав), хлорофилла, водорастворимых веществ, витамина С и дубильных веществ) оказывают значительное влияние экологические условия произрастания растения. Причем надземные вегетативные части склонны к более сильной реакции на условия окружающей среды.

2. В качестве одного из экологических тестов на состояние окружающей среды может быть использован состав микроэлементов, содержащихся в различных частях растения, причем наиболее вредными для организма человека являются свинец и кадмий, содержащиеся в вышеуказанном растении, взятом из 30-километровой зоны Красноярска.

Литература

1. Загрязнение воздуха и жизнь растений / Под ред. М. Трешоу. Л., 1988. 535 с.
2. Лотош В.Е. Экология природопользования. Екатеринбург. 2001. 540 с.
3. Марков Ю.Г. Социальноя экология: взаимодействие общества и природы: Учеб. пособие. Новосибирск, 2001. 544 с.
4. Пахарькова Н.В., Сорокина Г.А., Григорьев Ю.С. Оценка состояния древесных растений в условиях промышленного загрязнения воздуха // Проблемы экологии и развития городов: Мат. Всерос. науч.-практ. конф. Красноярск, 2001. Т. 1. С. 116–120.
5. Сидорович Е.А., Сергейчик С.А., Сергейчик А.А., Шахнович Е.А. Физиолого-биохимические аспекты влияния азотосодержащих газообразных токсикантов на древесные растения // Дендроэкология: техногенез, вопросы охраны природы. Уфа, 1987. С. 96–106.
6. Сунцова Л.Н., Иншаков Е.М. Диагностика состояния и фенология древесных растений в условиях Красноярска // Проблемы экологии и развития городов: Мат. Всерос. науч.-практ. конф. Красноярск, 2001. Т. 1. С. 47–51.
7. Ефремов А.А., Шаталина Н.В., Стрижева Е.Н., Первышина Г.Г. Влияние экологических факторов на химический состава некоторых дикорастущих растений Красноярского края // Химия растительного сырья. 2002. №3. С. 53–56.
8. Химический анализ лекарственных растений / Под ред. Н.Н. Гришкевича, Л.Н. Сафронинина. М., 1983. 260 с.

УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

А.О. Еремина, В.В. Головина, М.Ю. Угай, А.В. Рудковский

Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: chem@icct.ru

Красноярский край – один из наиболее богатых регионов по лесным ресурсам, на его долю приходится около 23% запасов спелых и перестойных лесов Российской Федерации. Однако коэффициент использования древесной массы в лесной и деревоперерабатывающей отрасли остается достаточно низким. Около 10% потерь от общего объема древесины приходится на отходы ее первичной обработки при лесозаготовках: вершинник, сучья, ветки. В настоящее время отходы пе-

реработки древесины преимущественно сжигаются или складируются в отвалах. Количество таких отходов по Российской Федерации составляет несколько миллионов тонн в год.

Проблема рационального использования древесного сырья представляет важную задачу как с точки зрения определения наиболее оптимальных направлений использования древесных отходов, их технологической осуществимости и экономической рентабельности, так и с точки зрения предотвращения загрязнения окружающей среды.

Отходы механической и химической переработки древесины (отходы лесозаготовок, опилки, окорка, технические лигносульфонаты, гидролизный лигнин и др.) могут служить альтернативным сырьем для получения достаточно дешевых углеродных адсорбентов для процессов очистки разнообразных промышленных сточных вод от широкого ряда неорганических и органических примесей.

В настоящей работе изучена адсорбция некоторых органических примесей (фенола, анионного и катионного поверхностно-активных веществ, летучих алифатических кислот) из водных растворов на углеродных адсорбентах, полученных из отходов лесозаготовки березовой и осиновой древесины.

Углеродные адсорбенты получали по двухстадийной технологии: 1) карбонизация исходного сырья с получением древесного угля-сырца; 2) последующая парогазовая активация древесного угля-сырца с получением углеродных адсорбентов. Древесный уголь-сырец получали карбонизацией отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины (вершинник, сучья, ветки) на установке УВП-5Б в районе реки Бирюсы Красноярского края. Древесный уголь-сырец подвергали парогазовой активации в реакторе кипящего слоя (Институт химии и химической технологии СО РАН) при температуре 850 ºС, концентрации пара 36% об., кислорода – 5,3% об., продолжительности активации 30 мин. Из суммарного продукта активации выделяли товарную фракцию активного угля с размером частиц более 1 мм. Выход товарной фракции составлял более 80%.

Углеродные адсорбенты имели следующие характеристики: влажность – 6–7 мас.%; зольность – 0,4–0,7 мас.%; насыпная плотность – 215–225 г/дм^3; суммарный объем пор по воде – 1,49–1,56 г/см^3; адсорбционная емкость по йоду – 68–70%; прочность на истирание – 55–58%. На рисунке 1 приведены изотермы адсорбции (десорбции) азота на углеродных адсорбентах, полученные при температуре жидкого азота в вакуумной адсорбционной установке в Институте катализа СО РАН (г. Новосибирск).

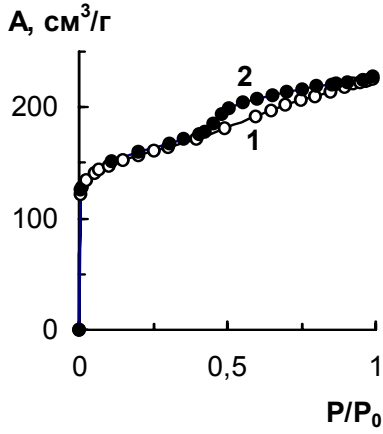


Рис. 1. Изотермы адсорбции (1) – десорбции (2) азота на углеродных адсорбентах

Углеродные адсорбенты испытаны в процессах адсорбции органических примесей из водных сред в широком интервале концентраций: фенол (50–1000 мг/л), анионный и катионный поверхностно-активные вещества (волгонат, катамин АБ 100–500 мг/л), летучие алифатические кислоты (муравьиная, уксусная кислоты 6,5–100 ммоль/л).

Перед испытанием углеродные адсорбенты подсушивали при температуре 105–110 ºС в течение 2 ч, охлаждали в эксикаторе над осушителем и взвешивали образцы активных углей (массой от 0,1 до 10 г) с точностью до 0,2 мг. Проводили насыщение углеродных адсорбентов парами воды. Для этого образцы углеродных адсорбентов помещали в емкость с влажностью воздуха 98–99% (над насыщенным раствором карбоната натрия) при температуре 40 ºС и выдерживали при данных условиях в течение 3 ч. Образцы углеродных адсорбентов помещали в колбы с притертыми пробками со 150 мл водных растворов адсорбтивов, встряхивали с малой интенсивностью в течение 48 ч. Водный раствор отделяли центрифугированием. Остаточное содержание органических примесей определяли по традиционным фотометрическим методикам.

На рисунке 2 приведены изотермы адсорбции вышеуказанных органических примесей на углеродных адсорбентах. Показано, что форма изотерм типична для адсорбентов, содержащих наряду с микропорами, значительное количество мезо- и макропор. Это подтверждается следующими данными: суммарный объем пор – 1,5 $см^3$/г, объем микропор – 0,28 $см^3$/г. Изотермы могут быть отнесены ко II типу по класси-

фикации БЭТ. Изотермы адсорбции на начальных участках имеют выпуклый характер, данной области соответствует адсорбция отдельных молекул (анионов, катионов) активными центрами поверхности углеродного адсорбента. На конечном участке изотерм наблюдается резкое увеличение адсорбции – повышение концентрации адсорбтивов приводит к усилению взаимного притяжения отдельных участков молекул (анионов, катионов), т.е. к началу ассоциации в адсорбционном слое (полимолекулярной адсорбции).

В таблице показано влияние расхода углеродных адсорбентов на степень очистки водных растворов от органических примесей. В случае фенола и поверхностно-активных веществ для достижения степени очистки 85–95% расход адсорбентов должен составлять 10–20 кг/м^3. Для муравьиной и уксусной кислоты расход адсорбента 20 кг/м^3 позволяет достичь более низкой степени очистки – не выше 60–80%. Установлено, что расход углеродных адсорбентов может быть существенно снижен за счет осуществления ступенчатой адсорбционной очистки в системе последовательно расположенных адсорберов. По предварительным расчетам, экономически оправданное число ступеней (адсорберов), как правило, не превышает 3. По мере отработки адсорбционной емкости углеродного адсорбента в первом адсорбере его разгружают, заполняют новой порцией углеродного адсорбента и включают в качестве последней ступени в технологической схеме адсорбционной очистки.

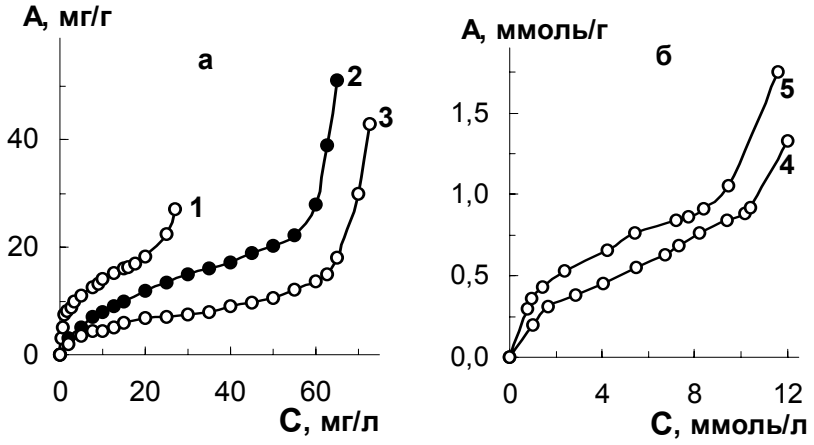


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенола (1), волгоната (2), катамина АБ (3), муравьиной (4) и уксусной кислот (5) на углеродных адсорбентах

Одним из известных недостатков адсорбентов, получаемых из древесного сырья, является их низкая механическая прочность и устойчивость к истиранию. Рассматриваемые в данной работе углеродные адсорбенты также не отличаются высокими прочностными характеристиками (прочность на истирание 55–58%). Регенерация таких адсорбентов тем или иным способом нецелесообразна, так как прочность адсорбентов на истирание после одного цикла регенерации не превышает 40–45%. Отработанные углеродные адсорбенты могут быть рекомендованы для сжигания в энергетических установках в качестве облагороженного топлива без какого-либо риска нанесения дополнительного экологического ущерба.

Показана возможность адсорбционной очистки сточных вод от органических примесей на углеродных адсорбентах, полученных из древесных отходов как в зерненном, так и в порошкообразном виде. Схема адсорбционной очистки включает следующие стадии: 1) первичную очистку сточных вод от взвешенных веществ в работающих поочередно накопительных емкостях; 2) собственно стадию адсорбционной очистки от органических примесей, состоящую из системы последовательно работающих адсорберов при использовании зерненного адсорбента или аэраторов-отстойников при использовании порошкообразного адсорбента; 3) стадия отделения (при использовании порошкообразного адсорбента) и утилизации отработанного адсорбента. Схемы очистки отличаются технологической простотой, использованием традиционного оборудования и могут быть применены на предприятиях химической, нефтехимической, углеперерабатывающей и других отраслей промышленности.

Очистка водных растворов от органических примесей на углеродных адсорбентах

Адсорбтив	Исходная концентрация адсорбтива	Степень очистки водных растворов (%) при расходе адсорбентов		
		6 кг/м^3	10 кг/м^3	20 кг/м^3
Фенол	50 мг/л	94,0	98,8	99,4
Волгонат	100 мг/л	74,2	90,1	95,0
Катамин АБ	100 мг/л	57,5	73,6	87,5
Муравьиная	12,5 ммоль/л	37,2	48,6	69,2
кислота	25 ммоль/л	22,3	34,7	55,1
Уксусная	12,5 ммоль/л	40,5	58,5	81,7
кислота	25 ммоль/л	25,5	39,4	66,1

В лабораторных условиях проведена очистка промышленных сточных вод химического комбината, сточных вод механизированной прачечной, а также предприятия по химической чистке и крашению одежды. Показано, что концентрации загрязняющих веществ (фенола, поверхностно-активных веществ, летучих алифатических кислот) в очищенных водах выше установленных нормативов для сброса в открытые водоемы, но вполне соответствуют нормативам для сброса сточных вод указанных предприятий в систему городской канализации для последующей доочистки.

ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ХЛОПКООЧИСТИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

И.Н. Рубан, Н.Л. Воропаева, М.Д. Шарипов, С.Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А.Кадыри, 7^{б}, Ташкент (Узбекистан) E-mail: polymer@rol.uz

Одной из важнейших сельскохозяйственных культур, с помощью которой возможно обеспечить население Республики Узбекистан ценной продукцией, является культура риса. Для получения высоких урожаев риса необходима интегрированная система мер борьбы с сорной растительностью, заболеваниями растений риса и вредителями этой сельскохозяйственной культуры.

В связи с этим актуальным является разработка новых высокоэффективных экологически безопасных полимерных препаративных форм средств защиты растений, в том числе гербицидов, усовершенствование технологии их нанесения на поверхность семян культуры риса.

Нами разработана полимерная препаративная форма на основе переработки отходов местного сырья, содержащая NaКМЦ и МКЦ в качестве полимерного связующего, протравитель семян, микроэлементы и гербицид Гулливер для борьбы с сорной растительностью, изучение ее влияния на рост, развитие и урожайность культуры риса, подавление

сорной растительности, а также технология послойного капсулирования семян.

Установлено положительное действие новой полимерной препаративной формы гербицида (ППФГ) на рост, развитие и урожайность культуры риса, ее высокая эффективность в борьбе с сорной растительностью, а также показано влияние ППФГ на некоторые физиологические процессы, протекающие в растениях риса.

В лабораторных условиях изучено влияние различных концентраций водорастворимых полимеров ПВА, ПВС, ПВП, NaКМЦ, микроэлементов питания и гербицидов при капсулировании семян на всхожесть и основные показатели развития семян растений риса.

Введение в состав ППФ гербицида Гулливер способствовало повышению всхожести семян на 17,0–26,0% относительно контроля и на 39–48% – эталона. Поражаемость ежевников и осоковых (основной сорной растительности риса) составила в опытном варианте 80,4–100%. Оптимальными по результатам лабораторных опытов оказались дозы гербицида Гулливер, равные 0,105–0,110 кг/т семян риса. Повышение дозы Гулливера в полимерной препаративной форме от 0,120 до 0,130 кг/т ингибировало рост, развитие проростков и корневой системы от 43,7 до 81,0% по сравнению с контролем и эталоном.

Положительное влияние на накопление сухого вещества корневой системы, начиная со стадии развития 5–6 листьев (фаза кущения) и до фазы выметывания – цветения, оказала ППФГ с нормой расхода 0,105 кг/т. Масса сухого вещества в эти фазы развития составила 0,245–6,760 г/растение соответственно. Аналогичные результаты, начиная с фазы трубкования и до фазы цветения, были получены в варианте опыта с повышенной дозой ППФГ. Масса сухого вещества варьировалась в пределах от 4,690 до 6,330 г/растение, что превышало показатели эталона соответственно на 1,060–2,120 г/растение.

В результате проведенных исследований был установлен важный факт – высокая продуктивность фотосинтеза наблюдалась в период выхода растений в фазу выхода в трубку. Повышение содержания хлорофилла в опытных вариантах, а также увеличение продуктивности фотосинтеза являются предпосылками для увеличения продуктивности растений риса.

Проведенные исследования в полевых условиях показали, что наступление фаз развития зависело от нормы расхода ППФГ. Так, применяемые дозы 0,105–0,110 кг/т задерживали наступление фазы всходов

на 2–4 дня, в эталоне – на 5. Очевидно, полимерные покрытия тормозили поступление воды в семя, что опосредованно приводило к уменьшению по сравнению с контролем скорости гидролиза запасных веществ семени и включения продуктов гидролиза в метаболизм [1]. По мере растворения полимерной системы наблюдали увеличение всхожести посевного материала, причем лагпериод (набухание полимера, его растворение, торможение всхожести) составлял 10–12 ч.

В контрольном варианте опыта наступление фазы кущения было отмечено на 30-е сутки. Применение ППФГ тормозило наступление фазы кущения на 2–10 суток. Эти данные не противоречат результатам, полученным при изучении влияния препаратов на некоторые физиолого-биохимические показатели, в частности, биосинтез хлорофилла.

Фаза выметывания, как известно, является индикатором реакции растений риса на применение экзогенных препаратов и, в частности, средств защиты растений, регуляторов роста и развития, микроэлементов питания и т.д. В опытных вариантах наблюдалась незначительная задержка наступления фазы выметывания. Эта фаза развития растений риса наступила на 71–74 сутки, тогда как в контроле на 70. Фаза созревания риса в вариантах с ППФГ (0,105 кг/т), независимо от срока капсулирования семян, наступила на 3–4 дня раньше контрольного варианта и на 7–8 – эталона.

Как показали опыты, рост главного стебля растений риса также зависел от сроков капсулирования и дозы ППФГ. Вначале фазы кущения (4–5 листьев) растения опытных вариантов отставали в росте от растений контрольного варианта на 4,5–13,2 см.

В полевых опытах ППФГ способствовала повышению всхожести семян риса по сравнению с контролем и эталоном. Установлено увеличение предуборочного стеблестоя в варианте опыта с первым сроком капсулирования семян. При втором сроке капсулирования семян густота стояния растений риса в варианте с ППФГ в дозе Гулливера 0,105 кг/т превышала контроль и эталон.

Исследованиями показано, что поражаемость ежевников и клубнекамыша при разных сроках капсулирования и нормах расхода ППФГ 0,105–0,110 кг/т семян была выше эталона на 9,3–11,6% при первом сроке капсулирования и 14,1–15,9% – при втором.

В результате проведенных исследований установлено, что капсулирование семян риса ППФГ отрицательно не влияло на посевные качества семян, рост и развитие культуры риса. Выявлено, что последей-

ствие обработки семян ППФГ наблюдается и при получении данных урожайности растений риса. Так, применение ППФГ в дозе 0,105–0,110 кг/т при обоих сроках капсулирования семян способствовало повышению сохранности предуборочного стеблестоя растений риса на уровне 22000–25000 и 131000–134000 штук растений на гектар по сравнению с эталоном и контрольными вариантами опытов.

При этом масса зерна средней метелки составила в опытных вариантах 3,56–3,70 г, в контроле и эталоне – 2,87 г и 3,05 г соответственно. Прибавка зерна в одной метелке составила по сравнению с контролем 0,69–0,83 г и эталоном – 0,51–0,65 г. Пустозерность метелок в вариантах с ППФГ колебалась в пределах от 14,4 до 15,5%, в контроле и эталоне – 19,4–16,8% соответственно.

В вариантах обработки ППФГ в дозе 0,105 кг/т, независимо от срока капсулирования семян, была получена прибавка урожая, которая составила по сравнению с контролем 12,0–14,9 ц/га и эталоном 3,3–6,6 ц/га.

Результаты производственных опытов показали, что ППФГ подавляла сорную растительность, оказывала влияние на густоту стояния растений риса и урожайность как при посеве посуху, так и при посеве по воде.

В производственных опытах использование ППФГ способствовало увеличению поражаемости ежевников и клубнекамыша на 5,9–9,9% и 2,2–6,3% по сравнению с эталоном. Наблюдалось увеличение предуборочного стеблестоя, сохранность которого составляла в опыте 13,4–19,4% и 11,3–17,6% в эталоне; повышение массы средней метелки (2,75–2,90 г в опыте, 2,62–2,65 в эталоне). Прибавка урожая составляла – 5,2– 8,3 ц/га.

Таким образом, разработана новая полимерная препаративная форма гербицида Гулливер, состоящая из водорастворимого полимера NaКМЦ, наполнителя МКЦ, фунгицида поликарбоцина и микроэлементов питания растений. Создана новая экологически безопасная технология послойного капсулирования семян риса полимерной препаративной формой гербицида Гулливер. Выявлено, что новая полимерная препаративная форма гербицида Гулливер по-разному влияла в разные фазы развития на некоторые физиолого-биохимические процессы, протекающие в растениях риса. Установлено, что полимерная препаративная форма Гулливер тормозит развитие сорной растительности за счет нарушения в них процессов обмена веществ. Установлена одинаковая эффективность полимерной препаративной формы гербицида Гулливер при посеве семян в сухую почву и в чеки, заполненные водой. Показа-

но, что при различных сроках капсулирования как за 5, так и за 30 дней до посева эффективность действия полимерной препаративной формы Гулливер изменяется в незначительных пределах. Выявлена высокая эффективность технологии послойного капсулирования семян полимерной препаративной формой Гулливер за счет высокой поражаемости сорной растительности и увеличения урожая риса. Показано, что применение полимерной препаративной формы Гулливер в борьбе с сорной растительностью рисовых полей позволило значительно снизить затраты труда и средств для получения высоких урожаев.

Литература

1. Rashidova S.Sh., Ruban I.N., Voropaeva N.L. Biologically active agricultural polymers (mechanism of action on plants) // The polymeric materials encyclopedia. 1996. V. 2. P. 615–628.

ГЕМОСТАТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ СЫРЬЯ

А.С. Сидиков, Г.Р. Рахманбердиев, У.Н. Зайнутдинов

Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент (Узбекистан)

Известно, что лагоден является лекарственным средством и обладает эффективным гемостатическим свойством. Для расширения спектра фармакологического воздействия и уменьшения токсичности лекарственных препаратов перспективно использования их комплексов с синтетическими или природными полимерами [1]. В связи с этим нами было изучено взаимодействие гемостатического препарата – лагодена с водорастворимой ацетилдиэтиламмонийхлоридом ацетата целлюлозы (ВАДАХАЦ) [2].

Одним из основных вопросов при связывании органических молекул с макромолекулами полимеров является выяснения природы этих связей и возможных центров, обеспечивающих взаимодействие. Такую информацию получали с помощью ИК-спектроскопии.

ИК-спектры полимерной соли ВАДЭАХАЦ и лагодена показали смещение полосы поглощения, соответствующей колебаниям карбоксильной группы (1590 $см^{-1}$) в низкочастотную область на 15–20 $см^{-1}$. Такое смещение можно объяснить возникновением электростатического взаимодействия между катионами азота макромолекулы ВАДЭАХАЦ и анионами карбоксильной группы лагодена (N^{+}... $^{-}O–C=O$).

Процесс солеобразования в водной среде изучали методами вискозиметрии, кондуктометрии и потенциометрии.

Результаты вискозиметрических исследований показали, что вязкость водных растворов смесей ВАДЭАХАЦ с лагоденом, различных концентраций, меньше чем вязкости раствора ВАДЭАХАЦ (рис. 1).

Из рисунка 1 видно, что чем больше содержание лагодена, тем меньше вязкость раствора.

Это, по-видимому, связано с образованием соли между катионами аммония макромолекулы полимера и карбоксилат анионами молекул лагодена, в результате которого происходит разрушение гидратной оболочки, увеличение гибкости макромолекулы и сворачивания ее в «клубок» [3].

Для определения оптимальных соотношений ВАДЭАХАЦ с лагоденом, при котором солеобразования происходит со всеми катионами полиэлектролита, проводили кондуктометрическое титрование его раствора с раствором лагодена (рис. 2).

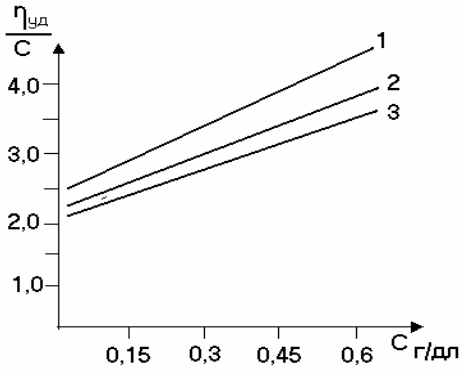


Рис. 1. Вязкость водного раствора ВАДЭАХАЦ без (1) и с лагоденом: 2 – 0,1 г/дл, 3 – 0,3 г/дл

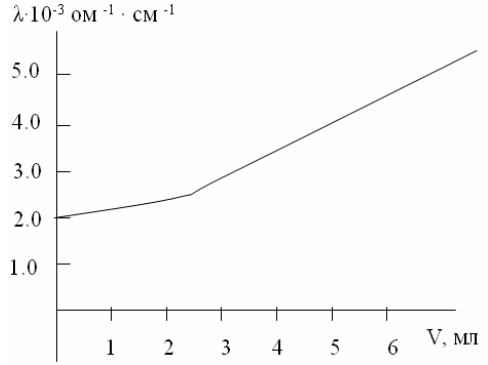


Рис. 2. Кривая кондуктометрического титрования раствора ВАДЭАХАЦ раствором лагодена

Как видно из рисунке 2, раствор ВАДЭАХАЦ обладает низкой электрической проводимостью. По мере добавления раствора лагодена электрическая проводимость постепенно возрастает, которое объясняется увеличением в растворе количества более подвижного иона – Na^+. С дальнейшим добавлением раствора лагодена, начиная с 2,5 мл, электрическая проводимость раствора растет более быстро.

Характер кривой указывает на то, что при равных соотношениях полимера с лагоденом происходит полное солеобразование и избыточное количество электролита (лагодена) способствует более быстрому росту электрической проводимости.

Образование полимерной соли в растворе было также доказано потенциометрическим титрованием раствора ВАДЭАХАЦ с раствором лагодена и наоборот (рис. 3).

Известно, что водные растворы четвертичных аммониевых солей имеют слабокислую среду (pH<7), а солей органических кислот щелочных металлов слабощелочную (pH>7).

При титровании раствора поликатионита раствором лагодена значение pH среды увеличивается до полного солеобразования (до pH=7) (рис. 3). Избыточное количество лагодена способствует к увеличению pH среды до 7,6.

При обратном титровании pH уменьшается от 7,6 до 6,2. Полное комплексобразование наблюдается при pH=7 и при равных мольных соотношениях компонентов – 1 : 1 (моль).

Для определения устойчивости поликомплекса к воздействию pH среды было проведено потенциометрическое титрование его водного раствора с 0,1 моль/л растворами соляной кислоты и гидроксида натрия (рис. 4).

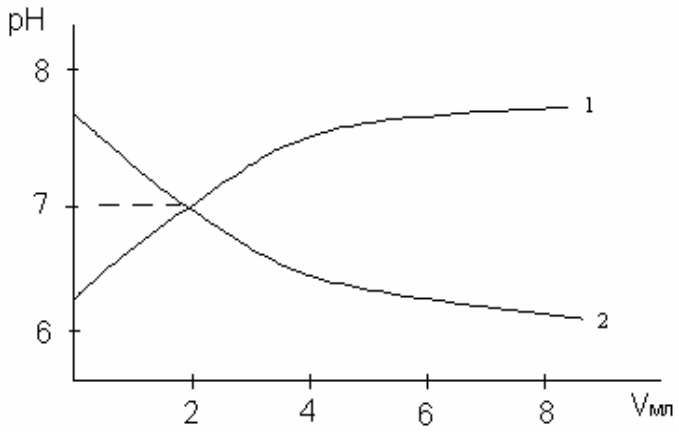


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования: 1 – раствора ВАДАЭАХЦ с раствором лагодена, и наоборот – 2.

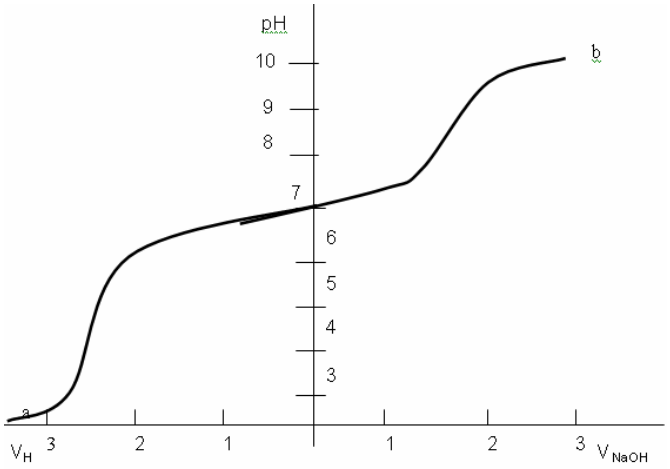


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования раствора поликомплекса с HCl (а) и NaOH (б)

При титровании раствора поликомплекса с раствором NaOH скачок значений pH наблюдается от 7,8 до 10 и затем практически не меняется.

При титровании раствора поликомплекса с раствором соляной кислоты значение pH резко снижается от 6,2 до 3 и далее практически не изменяется. Отсюда можно заключить, о том, что образовавшийся по-

лимерный соль устойчив в области pH от 6,2 до 7,8. За пределами же этих значений pH раствора, происходит разрушение поликомплекса с образованием исходных продуктов.

Таким образом, процесс солеобразования осуществляется вследствие электростатического взаимодействия между аммониевыми катионами полимера и карбоксильными анионами лагодена.

Результаты сравнительной гемостатической оценки полученных пленок с эталонными препаратами (марля кровоостанавливающая и гемостатическая губка) приведены в таблице.

Водорастворимая пленка ВАДЭАХАЦ без лагодена сокращает время паренхиматозного кровотечения у крыс на 32%, а с лагоденом на 56% по сравнению с контролем.

Полимерный гемостатический материал на основе ВАДЭАХАЦ и лагодена обладает более высоким гемостатическим свойством по сравнению с известными препаратами.

Таким образом, можно заключить, что ВАДЭАХАЦ образует с лагоденом полимерную соль, обладающую местным кровоостанавливающим свойством, и может применяться в практической медицине в качестве рассасывающегося кровоостанавливающего средства при местных кровотечениях.

Влияние гемостатических препаратов на время паренхиматозного кровотечения у крыс

Исследуемые препараты	Время свертывания крови		Достоверность, P<1
	(M÷m), сек	%от контроля	
Контроль (марля медицинская)	260÷10	100	0,01
Марля кровоостанавливающая	156÷16	60	0,001
Губка гемостатическая	169÷14	65	0,01
Пленка ВАДЭАХАЦ	176÷13	68	0,01
Пленка ВАДЭАХАЦ+лагоден	115÷10	44	0,01

Литература

1. Пхакадзе Г.А. Биодеструктируемые полимеры. Киев. 1990. 160 с.
2. Бирнштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформация макромолекул. М., 1964.
3. Рахманбердиев Г.Р., Сидиков А.С., Юсупов Р.Д., Зайнутдинов У.Н., Казанцева Д.С. // Химия природных соединений. 1997. С. 448–451.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ ИЗ РЯДА ОРГАНОФОСФОНАТОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПЕРОКСИКИСЛОТ

Е.А. Мозырева, Б.Н. Дрикер

Уральский государственный лесотехнический университет, пр. Ленина,79, оф.32, Екатеринбург (Россия)
E-mail: chempro@sky.ru

В связи с переходом к бесхлорным технологиям отбелки актуально использование в качестве отбеливающих реагентов пероксикислот, в частности, пермуравьиная (*HCOOOH*) и перуксусная (*CH_3COOOH*).

Основная проблема их применения – присутствие в производственной воде и перерабатываемом материале ионов тяжелых переходных металлов, способствующих каталитическому разложению и, вследствие этого, увеличению их расхода и снижению качественных показателей целлюлозы. Среди многочисленных способов получения органических пероксикислот наиболее простой и безопасный способ заключается в ацилировании органической кислотой пероксида водорода при эквимолярных соотношениях либо с преобладанием органической кислоты в присутствии катализатора – серной кислоты. В результате образуются кислоты, в которых гидроксильная группа *(–O–H*) замещена на гидропероксидную *(–O–O–H):*



Получение пероксикислот целесообразно проводить непосредственно на месте их потребления. Однако всегда существует необходимость наличия некоторого запаса отбеливающего реагента, поэтому изучение условий получения, хранения, разложения имеет важное практическое значение.

С целью уменьшения отрицательного влияния ионов металлов на эффективность использования пероксикислот в процессах отбелки целлюлозы используют комплексоны [1].

Выбор наиболее подходящих комплексонов как с экологической, так и с экономической точек зрения в значительной мере определяет эффективную работу отбеливающих реагентов. Особо перспективны в этом отношении комплексоны из ряда органофосфонатов, связывающие ионы-катализаторы в устойчивые каталитически неактивные комплексы в широком диапазоне pH среды и температуры.

В данной работе изучено влияние комплексонов из ряда органофосфонатов, содержащих различное количество функциональных групп, различную длину углеводородного радикала на процессы разложения композиций на основе перуксусной кислоты (рПУК), используемых для делигнификации и отбеливания лигноцеллюлозных материалов.

По стандартной методике [2] получена равновесная перуксусная кислота (рПУК), содержащая, кроме основного продукта, пероксид водорода и уксусную кислоту.

Изучение кинетики разложения рПУК проводили в присутствии ОФ в диапазоне pH 4,5–5, являющимся оптимальным при отбелке и делигнификации целлюлозы перуксусной кислотой и концентрации ионов Fe^{3+}, соответствующей реальному содержанию в реакционной среде при отбелке.

В качестве ОФ использовали комплексоны с разным количеством функциональных групп – оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), нитрилтриметиленфосфоновая кислота (НТФ), этилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота (ЭДТФ), диэтилентриаминпентаметиленфосфоновая кислота (ДТПФ), а также комплексоны с различной длиной углеводородного радикала – метил-(МИДФ), этил- (ЭИДФ), бутил-(БДФ), гексил- (ГДФ) иминодиметиленфосфоновые кислоты.

Установлено, что процесс разложения равновесной перуксусной кислоты описывается уравнением реакции второго порядка. Данные представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Влияние органофосфонатов с разным количеством функциональных групп на скорость разложения равновесной перуксусной кислоты (pH = 4,5–5)

Органо-фосфонат	Константы скорости разложения $K \cdot 10^{-6}$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$, при температуре, °С							
	50		60		70			
	CH_3COOOH	H_2O_2	CH_3COOOH	H_2O_2	CH_3COOOH	H_2O_2	CH_3COOOH	H_2O_2
–	5,00	6,94	16,45	9,80	52,18	9,12	52,18	9,12
Fe^{3+}	19,52	17,65	47,70	27,08	296,78	64,84	296,78	64,84
В присутствии органофосфоната и катализатора Fe^{3+} при мольном соотношении Fe^{3+}:ОФ								
	1 : 1		1 : 1		1 : 1		1 : 3	
ОЭДФ	19,52	17,65	43,42	30,07	296,78	64,84	296,78	64,21
НТФ	3,87	4,55	17,18	8,24	49,71	23,41	10,01	10,22
ЭДТФ	1,48	2,21	2,63	5,64	39,47	8,48	0,69	0,00
ДТПФ	0,85	1,37	3,86	7,19	11,81	5,39	0,49	0,00

Таблица 2. Влияние органофосфонатов с различной длиной углеводородного радикала на скорость разложения равновесной перуксусной кислоты (pH = 4,5–5)

Орган-фосфонат	Константы скорости разложения $K \cdot 10^{-6}$, л·моль$^{-1}$ ·с$^{-1}$, при температуре, ºС							
	50		60		70			
	CH_3COOOH	H_2O_2	CH_3COOOH	H_2O_2	CH_3COOOH	H_2O_2	CH_3COOOH	H_2O_2
–	5,00	6,94	16,45	9,80	52,18	9,12	52,18	9,12
Fe^{3+}	19,52	17,65	47,70	27,08	296,78	64,84	296,78	64,84
В присутствии органофосфоната и катализатора Fe^{3+} при мольном соотношении Fe^{3+}:ОФ								
	1 : 1		1 : 1		1 : 1		1 : 3	
ИДФ	19,52	17,65	48,36	66,31	296,78	64,84	296,78	64,84
МИДФ	1,75	2,45	2,30	4,04	45,78	7,48	5,54	3,80
ЭИДФ	1,37	1,35	3,03	3,87	30,32	7,38	3,73	2,70
БДФ	1,43	2,21	2,54	3,09	32,11	7,61	4,06	3,43
ГДФ	1,18	1,59	3,03	3,05	30,32	3,25	7,60	4,11

Из результатов, приведенных в таблице, видно, что в присутствии ионов Fe^{3+} наблюдается увеличение скорости разложения как CH_3COOOH, так и H_2O_2 в 3–6 раз. Органофосфонаты заметно снижают этот показатель в десятки раз. Следует отметить, что с увеличением количества функциональных групп в молекуле реагента (от 3 до 5) скорость разложения уменьшается, а в случае высокодентатных комплексов (ЭДТФ, ДТПФ) наблюдается практически полное отсутствие действия катализатора. Это обусловлено существенным снижением концентрации ионов железа в растворе в результате химического взаимодействия ОФ и ионов катализатора. Использование органофосфонатов, различающихся длиной углеводородного радикала, также приводит к стабилизации пероксосоединений. Однако изменение длины углеводородного радикала (от МИДФ до ГДФ) не оказывает дополнительного эффекта. Повышение скорости разложения пероксидных соединений с ростом температуры компенсируется введением больших количеств реагента.

Применение органофосфонатов на стадии получения пероксикислот известным способом позволяет повысить выход основного продукта (с 15–16 до 20–22%) и ее стабильность при хранении [3].

Литература

1. Ковалева Н.Е. Изучение влияния комплексонов и комплексонатов металлов на процесс разложения пероксида водорода: Автореф. дис. … канд. техн. наук. М., 1997. 20 с.
2. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Пер с нем.; Под ред. Н.Н. Суворова. 3-е изд. М., 1968. 944 с.
3. Пат. 2200155 РФ. Способ получения раствора пероксокислот для делигнификации и отбеливания / Дрикер Б.Н., Мозырева Е.А., Киреева С.А. – 2001100812/12; Заявлено 09.01.2001; Опубл. 10.03.2003 // БИ. №7.

ОСОБЕННОСТИ АККУМУЛЯЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЛИСТЬЯМИ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ

А. Б. Дергунова, Х.Х. Рахимова

Узбекское управление по гидрометеорологии и контролю природной среды, Ташкент (Узбекистан)

В последнее время вопросам охраны окружающей среды уделяется большое внимание. Рост тяжелой промышленности и химизации сельского хозяйства ведут к накоплению фитотоксикантов в системе «почва–растения–атмосфера».

Исследование накопления тяжелых металлов растениями имеет важное значение в связи с возросшим загрязнением окружающей среды техногенными выбросами.

Установлено отрицательное влияние на окружающую среду выбросов промышленных предприятий, содержащих ряд тяжелых металлов, а также различные окислы, которые уничтожают растительность и способствуют заболеваемости людей. К настоящему времени известно немало случаев отрицательного влияния тяжелых металлов на здоровье людей. В организм человека тяжелые металлы поступают с водой и растительной пищей, а загрязнение последней происходит в свою очередь путем миграции тяжелых металлов из почвы [1].

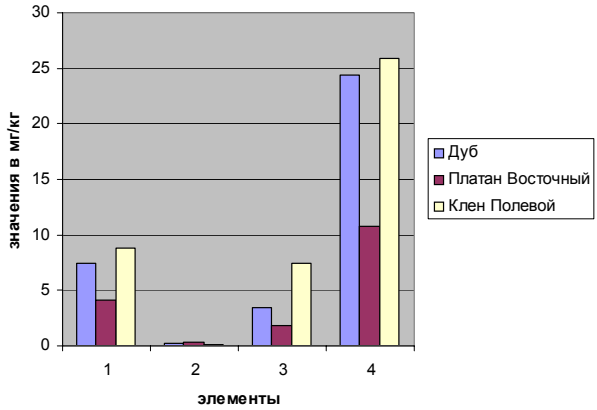
Главными источниками поступления тяжелых металлов в почву служат предприятия металлургической промышленности, тепловые электростанции, автомобильный транспорт. Особую категорию загрязнителей составляют сточные воды, используемые для полива. Закономерности миграции тяжелых металлов «вода–почва–растения» изучены пока недостаточно. В частности, отсутствуют данные о влиянии форм нахождения металлов в поливной воде на интенсивность последующего поглощения их из почвы растениями.

В связи с загрязнением атмосферного воздуха промышленными выбросами и выхлопными газами автотранспорта большое значение приобретают зеленые насаждения города Ташкента, наряду с санитарно-техническими способами очистки внешней среды. Создаются новые условия для появления новых видов растительности, приспособленных к данным условиям [2].

Металлоаккумулирующая способность растений определялась у трех видов древесных растений, листья которых мы отбирали в ноябре месяце в Ташкентском ботаническом саду (табл. 1).

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов в листьях древесных растений в мг/кг

Растение	Pв	Zn	Cu	Cd
Листья дуба	8,25	27	3,85	0,20
	6,73	21,8	2,98	0,18
Листья платана восточного	4,5	10,8	2,18	0,34
	3,73	10,6	1,38	0,34
Листья клена полевого	8,08	25,6	6,85	0,15
	9,6	26,08	8,13	0,13



Содержание тяжелых металлов в листьях древесиных растений (1 – Pb, 2 – Cd, 3 – Cu, 4 – Zn)

Согласно данным сотрудников Ташкентского ботанического сада загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами в большинстве случаев приводит к повышенному накоплению их в листьях к концу вегетации. Опираясь на собственные экспериментальные данные, мы видим, что разные виды растений имеют свою специфику, определяющую максимальный уровень содержания того или иного металла в исследуемом нами периоде.

На рисунке видно значительное преобладание содержания цинка в листьях растений. Источниками загрязнения цинком являются преимущественно предприятия цветной металлургии. Высокие концентрации цинка отрицательно сказываются на растениях. Одной из причин токсичности этого металла является то, что цинк относится к числу элементов, интенсивно накапливающихся в растениях. Из трех видов

древесных растений, исследуемых нами, наибольшее количество цинка накопилось в листьях клена полевого и дуба. В результате избыточного накопления цинка у растений возникают симптомы отравления, подавление роста корней, образование некрозов, карликовость, увядание, опадание листвы и т.д.

Содержание свинца в листья деревьев также имеет место, но в меньшем количестве, чем цинка. Основная часть свинца оказывается в атмосфере в результате сжигания нефтепродуктов и деятельности предприятий цветной металлургии. Свинец в достаточно высокой концентрации замедляет рост корней в длину, а также образование корневых волосков. Листья, отравленные свинцом, становятся хлоротичными в межжилковых зонах. Особенно сильно поражаются молодые листья. Свинец вызывает потерю тургора клетками растений, в результате чего листья становятся дряблыми. Из рисунка видно, что больше всего свинца накапливают листья клена полевого, на втором месте дуб, меньше всего свинца накопили листья платана восточного.

Нами также учтено содержание меди листьями исследуемых растений.

Практически все соединения меди токсичны, и возможно, обладают канцерогенным действием. Главным источником ее являются дымовые трубы заводов промышленных предприятий. На растениях в случае избытка этого элемента возникают симптомы поражения, рост их заметно замедляется и растения приобретают карликовую форму. У некоторых из них окраска лепестков меняется на голубую. Накопление меди в растениях, как видно, из рисунка значительно меньше, чем цинка и свинца.

Содержание кадмия в листьях деревьев незначительно, но также преобладает у клена полевого.

На основе экспериментальных данных можно сделать вывод, что накопление тяжелых металлов растениями отрицательно влияет на состояние окружающей среды, а также на жизнедеятельность человека.

Отмечая большое значение всех технических мер, направленных на оздоровление атмосферы, следует признать, что решение данной проблемы может быть достигнуто не только за счет технических средств, но и широким использованием природных факторов. Появление новых производств, использование новых видов сырья, развитие автотранспорта и в будущем будет причиной загрязнения атмосферы токсичными соединениями. Даже самые новейшие уловители не могут полностью избавить окружающую среду от загрязнения. Кроме того,

абсолютная утилизация отходов на большинстве предприятий может оказаться нерентабельной. Оздоровление атмосферы за счет самоочищения имеет огромное значение. Зеленая растительность поглощает газы, пыль и пары из воздуха.

Поэтому в дальнейшем нами предусматривается разработка способов применения растений, накопивших тяжелые металлы, в качестве адсорбентов для очистки выхлопных газов в промышленности.

Литература

1. Оценка воздействия промышленных выбросов на наземную растительность // Труды межгосударственной конференции. Ташкент, 1994. С. 5, 58, 64.

2. Никольская Н.К., Попова З.А., Попов К.И. Региональный экологический мониторинг // Роль снежного покрова и растительности в охране атмосферного воздуха. Ташкент, 1993. С. 86.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдурахманов А.К. *II* 673
Авакова О.Г. *I* 65
Авенирова Е.Л. *II* 525
Адушев С.А. *I* 181
Адылова М.К. *II* 643
Азизова М.А. *I* 15
Акбарова С.Р. *I* 19
Александрова Г.П. *I* 36
Алексеева О.В. *I* 69
Алешина Л.А. *I* 65, 87, 96
Алимова Д.Н. *II* 580
Алякин А.А. *II* 494, 505
Андреева Н.Ю. *I* 334
Андриянкова Л.В. *I* 226
Аникин Я.А. *I* 69, 193, *II* 569, 572
Анисимов М.М. *I* 316, 321
Антипова Е.А. *I* 330
Антипова И.А. *I* 36
Антонов В.Н. *I* 303
Арбузова Я.С. *I* 325
Астафьева З.М. *I* 264
Атаханов А.А. *I* 57, 59
Ахмедова Х.Д. *II* 619
Ахмеров К.А. *II* 673
Ахметова В.Р. *I* 294
Ахымбетова Г. *II* 616
Аширов Р.В. *I* 243
Бабаханов А.К. *II* 643
Бабешина Л.Г. *II* 646
Бабкин В.А. *II* 576, 610, 388
Бабкин Д.В. *II* 576
Базарнова Н.Г. *I* 130, 136, 147, 208, *II* 679, 683
Байбурина Р.К. *I* 236
Баканов А.Г. *II* 567
Балтаева М.М. *I* 19
Барышников С.В. *I* 169
Бахвалов О.В. *I* 252
Баширова Р.М. *I* 236, 292, 354
Баяндина И.И. *II* 583
Беловежец Л.А. *II* 658
Береговая А.А. *I* 228
Береговцова Н.Г. *I* 169
Берестюк А.В. *I* 190
Беушев А.А. *I* 151
Беушева О.С. *I* 177
Боголицын К.Г. *I* 65, 117
Боев Р.С. *I* 311
Болдырев В.В. *I* 53
Болтенков Е.В. *II* 392
Бородина Е.В. *II* 409
Бровкина О.В. *I* 115
Бровко О.С. *II* 639
Брюханов В.М. *I* 325
Будаева В.В. *I* 230
Будников Г.К. *II* 461
Бульон В.И. *I* 256
Буркова В.Н. *I* 311, 348
Бурханова Н.Д. *II* 603
Бурякина А.В. *II* 525
Буянтуева Л.Б. *II* 413
Быкова Т. *I* 83
Валишина З.Т. *I* 195
Васильева Н.Ю. *I* 169
Васильева С.А. *II* 545, 562
Васильченко Ю.А. *I* 164
Веретнова О.Ю. *II* 494
Верещагин А.Л. *II* 666, 669
Веряскина Е.В. *I* 164
Веселова О.Ф. *I* 282
Вичкуткина Е.А. *I* 325
Вишнякова Е.В. *I* 259
Владимирова Т.М. *II* 549
Власов А.В. *II* 423
Войнов Н.А. *II* 590
Волкова И.Ю. *I* 105
Волчатова И.В. *II* 658

Воробьева А.Н. *II* 392
Воронова М.И. *I* 25
Воропаева Н.Л. *I* 199, 204, 212, *II* 530, 562, 603, 616, 619, 699
Вураско А.В. *I* 111
Выглазов В.В. *I* 78
Гайдуков М.Н. *II* 683
Галочкин А.И. *I* 156
Галяутдинов И.В. *I* 354
Гамаюрова В.С. *II* 461
Гелес И.С. *I* 96
Гербер Т.В. *I* 330
Глаголев Н.Н. *I* 273
Глазкова С.В. *I* 87
Гоголева О.В. *II* 509, 517
Гоготов А.Ф. *II* 595, 600
Головина В.В. *II* 694
Головкин М.А. *I* 111
Головко Т.К. *II* 401
Гордиенко Г.П. *II* 517
Горелов И.П. *II* 661
Гостищева М.В. *I* 359
Григорьев И.А. *I* 53
Григорюк Г.П. *I* 358
Гусакова М.А. *I* 107, *II* 639
Дейнека В.И. *I* 297, 300, *II* 636
Дейнека Л.А. *I* 297, 300, *II* 636
Демин В.А. *I* 100
Демина Е.А. *I* 316, 321
Дергунова А.Б. *II* 713
Джемилев У.М. *I* 294
Диденко Н.А. *I* 115
Дмитрук В.Н. *II* 646
Дмитрук С.Е. *I* 344, *II* 646
Драпкина Г.С. *I* 338
Дрикер Б.Н. *I* 111, *II* 708
Дударь Ю.А. *II* 409
Душкин А.В. *I* 53
Дымов К.Ю. *I* 156
Дычко К.А. *I* 362, *II* 472
Дьяконов В.А. *I* 255
Евтухова О.М. *I* 307
Елкин В.А. *I* 78
Еременко Н.А. *II* 590
Еремина А.О. *II* 694
Есенбекова Г.Ж. *I* 71, 72
Ефанов М.В. *I* 156, 160
Ефремов А.А. *II* 482, 489, 492, 494, 505, 509, 517, 690,
Ещенко А.Ю. *II* 434
Жалилов А., *II* 673
Жигжитжапова С.В. *II* 413
Житков К.Е. *I* 166
Журинова Т.А. *II* 552
Завьялова А.А. *II* 595
Заика Н.А. *II* 420
Зайнутдинов У.Н. *II* 703
Зайцев А.Н. *I* 230
Зарембо Е.В. *II* 392
Зарипова А.А. *I* 236
Захаров А.Г. *I* 22, 25, 105
Захожий И.Г. *II* 401
Зверев Я.Ф. *I* 325
Зеленова С.В. *I* 40
Земнухова Л.А. *I* 115, *II* 677
Зенкевич И.Г. *II* 434
Зибарева Л.Н. *II* 476
Зильберглейт М.А. *II* 542
Зиятдинова Г.К. *II* 461
Золин Б.А. *II* 558
Золотарь Р.Н. *II* 610
Ибрагимов А.Г. *I* 255
Иванов А.А. *I* 216
Иванов И.П. *II* 654
Иванова Н.В. *II* 388
Иванова С.З. *II* 388
Иващенко В.Е. *I* 208
Иващенко Г.Л. *I* 208
Исаева Е.В. *II* 428
Исмаилова Э. *II* 603
Кагарлицкий А.Д. *I* 264
Кадырова З.Р. *II* 673
Казаков Я.В. *I* 40
Калинкина Г.И. *I* 344, 348
Калюта Е.В. *I* 136
Кандыбович И.И. *II* 542
Карева Н.Д. *I* 204, 212

Касько Н.С. *I* 142
Катраков И.Б. *II* 683, 685
Качин С.В. *II* 494, 505
Кебич М.С. *II* 542
Кедельбаев Б.Ш. *I* 71, 72, 74
Кнауб Н.Н. *II* 415
Кожевников А.Ю. *I* 117
Козубаев Ш.С. *II* 619
Колзунова Л.Г. *II* 610
Колпаков Г.А. *I* 100
Кольцов С.В. *I* 297
Командрова Н.А. *I* 321
Комаров В.И. *I* 40
Комарова Н.Г. *I* 164
Коновалова Е.П. *I* 181
Коньшин В.В. *I* 151
Корж А.Е. *II* 646
Королюк Е.А. *II* 440, 444
Коропачинская Н.В. *I* 121
Кочкина Н.Е. *I* 193
Коюпченко И.Н. *I* 303
Кравцова С.С. *I* 362
Кравченко С.Н. *I* 338
Красникова Е.В. *I* 240
Кричевский Л.А. *I* 264
Кротова И.В. *I* 366, *II* 383, 465
Кудрявцев Л.Ф. *I* 181
Кудряшова Н.В. *II* 661
Кузнецов Б.Н. *I* 121, 172, *II* 654
Кузнецова О.Ю. *II* 461
Кузнецова С.А. *I* 169, 186, 277, 286
Кукина Т.П. *II* 440, 444, 447, 583
Кулагин Е.П. *I* 358, *II* 558
Куницкая О.А. *I* 78
Куничан В.А. *II* 574
Куприна И.К. *I* 338
Куприянович Ю.Н. *I* 268
Куриленко Л.Н. *II* 677
Кучин А.В. *I* 246
Лагуткина Е.В. *I* 164, 166
Ламберова А.А. *II* 478
Ламберова М.Э. *II* 478
Лампатов В.В. *I* 325
Ланин М.А. *I* 164
Лапшина Л.А. *I* 316
Ларионов Б.В. *II* 650
Лебедева Т.Н. *I* 22
Левданский А.В. *I* 172
Левданский В.А. *I* 121, 172
Легаев А.И. *II* 574
Лейтес Е.А. *I* 330
Леонтьев В.М. *I* 228
Личутина Т.Ф. *II* 639
Лобанов В.В. *II* 632
Лобанова А.А. *I* 230
Лобанова Е.В. *I* 316
Логачев В.В. *I* 321
Локтионова И.В. *II* 558
Ломовский О.И. *I* 216
Лукша Е.А. *I* 348
Лунева Т.А. *II* 423
Мавлянова М.Э. *II* 673
Мажидов К. *II* 580
Макасчы А. *I* 286
Малков Ю.А. *II* 576, 610
Малыхин Е.В. *II* 440, 444, 447
Малькина А.Г. *I* 226
Мамедов Р. *I* 286
Манзюк М.Н. *I* 166
Маркин В.И. *I* 136, *II* 679, 683
Масленникова И.В. *I* 358
Маслов Д.А. *II* 472
Маслов С.Г. *I* 220
Матасова С.А. *II* 472
Матухин Е.Л. *I* 60, 63, 195
Медведева Е.Н. *II* 610
Медведева С.А. *I* 36, 268, 270, *II* 658
Мелех Н.В. *I* 65, 96
Мельников А.Н. *I* 182
Микушина И.В. *I* 130, 136, *II* 679
Милушева Р.Ю. *I* 199, 204, 212
Мингажева А.М. *I* 354
Михайлов А.Г. *I* 186, 286
Михайлов А.И. *I* 100

Михайлова Т.М. *II* 456, 458
Мозырева Е.А. *II* 708
Момынов Н.А. *I* 74
Морозов С.Ю. *II* 679
Мукина Л.Р. *II* 423
Муминов Н.Ш. *II* 580
Мусина Л.А. *I* 264
Мусько Н.П. *I* 177
Мышанский Д.Н. *I* 48
Набиев Д.С. *I* 57, 59
Назарова А.К. *II* 679
Наймушина Л.В. *II* 465, 383
Негматова М.И. *II* 643
Некрасова В.Д. *II* 489, 482
Нечепуренко И.В. *II* 452, 452
Никитина Л.П. *I* 226
Никольский В.М. *II* 661
Никонович Г.В. *II* 603
Новиков В.Л. *I* 316
Новоженов В.А. *I* 156
Нуриев И.Р. *I* 294
Нусинович Д.С. *I* 60, 63
Овсянникова Л.Г. *II* 440, 444, 447
Одиноков В.Н. *I* 354
Оленников Д.Н. *II* 456, 458
Ооржак У.С. *I* 340
Оразымбетова Г.Ж. *II* 623
Осмоловская Н.А. *I* 303
Остроухова Л.А. *II* 576, 610
Охотина Н.С. *II* 646
Падохин В.А. *I* 69, 193, *II* 569, 572
Пазухина Г.А. *I* 107
Пак Т.С. *II* 627
Панкрушина Н.А. *I* 256, *II* 439
Панов В.В. *I* 348
Панченко О.А. *I* 142, 147
Парилова М.В. *II* 600
Паршикова В.Н. *I* 303
Патов С.А. *I* 246
Пензина Т.Н. *I* 325, *II* 405
Первышина Г.Г. *II* 509, 517, 690
Первышина Е.К. *II* 509, 690
Петрова С.Н. *I* 105
Племенков В.В. *I* 243
Покровский Л.М. *II* 440, 452
Полежаева И.В. *II* 396
Полежаева Н.И. *I* 172, *II* 396
Половинка М.П. *II* 452
Пономарев Д.А. *I* 259
Постолова М.А. *I* 338
Прокопьева Г.П. *II* 439
Прусов А.Н. *I* 22, 25, 31, 34, 69
Прусова С.М. *I* 22, 31, 34
Пулатова С.Р. *I* 212
Пунегов В.В. *I* 246
Путинцев С.А. *II* 679
Радбиль А.Б. *II* 552, 558
Радбиль Б.А. *II* 558, 552
Радугин М.В. *I* 22
Ралдугин В.А. *I* 261
Рахимжанова Б.М. *I* 72
Рахимова Х.Х. *II* 713
Рахманбердиев Г.Р. *II* 703
Рашидова Д.К. *II* 619
Рашидова С.Ш. *I* 15, 19, 57, 59, 199, 204, 212, *II* 530, 562, 603, 616, 619, 627, 699
Рейзвих С.В. *II* 666
Рейсер Г.В. *II* 428
Репникова Е.А. *I* 87
Реунов А.В. *I* 316
Речкина Е.А. *II* 433
Решетова Е.Н. *I* 258
Роговина С.З. *I* 273
Рожанская О.А. *I* 216
Рохин А.В. *I* 268
Рубан И.Н. *I* 199, 204, 212, *II* 530, 603, 616, 619, 699
Рубчевская Л.П. *II* 433
Рудаков О.Б. *II* 567
Рудковский А.В. *II* 694
Рудометова Н.В. *I* 240
Рыбин В.Г. *II* 392
Рыжова Г.Л. *I* 362, *II* 472

Рысбаева Г.С. *I* 74
Рябков И.А. *II* 482, 489, 492
Рязанова Т.В. *II* 423
Савельева А.В. *I* 216
Салахутдинов Н.Ф. *II* 452
Салихова И.З. *I* 292
Сальникова Е.Н. *I* 344
Сальникова О.И. *II* 440, 452
Самсонова О.Е. *II* 409
Санфирова О.Ю. *I* 100
Саратиков А.С. *I* 230
Сарымсаков А.А. *I* 15, 19, *II* 530
Свиридова П.А. *II* 690
Сергиенко В.И. *II* 610
Сидиков А.С. *II* 703
Сидойкин П.Б. *I* 264
Сизова Н.В. *I* 334, *II* 476
Симонова Ю.О. *II* 478
Скворцова Г.П. *I* 186, 286
Скребец Т.Э. *I* 117
Смирнова М.А. *I* 125
Соколов О.М. *II* 549
Соловьева А.Б. *I* 273
Сопин В.Ф. *I* 60, 63
Сорокопудов В.Н. *I* 297, 300, *II* 636
Сорокопудова О.А. *II* 636
Степень Р.А. *I* 303, *II* 632
Судакова И.Г. *II* 654
Сульдина А.Ф. *II* 482, 489
Суров О.В. *I* 25
Суханов П.П. *II* 461
Сысоева М.А. *II* 461
Танхаева Л.М. *II* 456, 458
Тарабанько В.Е. *I* 91, 121, 125
Тахтаганова Д.Б. *II* 627
Темерев С.В. *II* 685
Теплюк Н.Ю. *I* 307
Терентьева Г.А. *I* 311
Теслов Л.С. *II* 525
Тимофеева Г.Н. *I* 48
Титова О.И. *I* 147
Тихонов В.Н. *I* 350
Тихонова Е.Л. *II* 567
Тихоновецкая А.Д. *I* 57
Тлегенов Р.Т. *I* 226, 248, 250
Тодожокова А.С. *II* 587
Толмачева И.А. *I* 258
Толстиков А.Г. *I* 258
Томшич С.В. *I* 321
Тортбаева Д.Р. *I* 71, 74
Третьяков М.Ю. *II* 636
Третьяков С.И. *II* 549
Троицкая И.Б. *I* 53
Трофимов А.Н. *II* 650
Трофимов Б.А. *I* 226
Трофимова Е.Ю. *II* 650
Туева И.А. *I* 344
Турова А.В. *II* 595
Тухтаев Ф.Х. *II* 586
Тюмкина Т.В. *I* 354
Тютяев П.Ю. *II* 525
Угай М.Ю. *II* 694
Усков Т.Н. *II* 685
Учар Н. *I* 286
Ушанова В.М. *I* 190, 340
Федорищева Г.А. *II* 677
Федоров С.В. *II* 388
Федорова Т.Е. *II* 388
Федосеева Л.М. *II* 405, 415
Федько И.В. *I* 359
Филиппов А.В. *I* 78
Филиппова И.А. *II* 472
Фотина З.В. *II* 440, 444
Фофанов А.Д. *I* 65, 87, 96
Футорянская А.М. *I* 204
Хаитметова Д.Б. *II* 627
Хайдаров М. *II* 616
Халилов Л.М. *I* 294, 354
Халилова А.З. *I* 294
Халитов Ф.Г. *II* 461
Хамидуллина Е.А. *I* 270
Хасанов В.В. *I* 362
Хацринов А.И. *I* 195
Хлебников В.А. *I* 297
Холомейдик А.Н. *II* 677
Хужамбердиев М.И. *II* 673
Хуснаризанова Р.Ф. *I* 354
Цветков В.Г. *I* 181
Цой Т.Л. *II* 669
Цыганова С.И. *I* 182

Чащилов Д.В. *II* 574
Чемерис М.М. *I* 151, 177
Черняк М.Ю. *I* 125
Чесноков Н.В. *I* 182
Чесных А.В. *II* 440, 444
Чибиряев А.М. *II* 440, 444, 447
Чупрова Н.А. *II* 423
Чупрова Я.А. *II* 505
Чухарева Н.В. *I* 220
Шакурова Э.Р. *I* 294
Шанина Е.В. *II* 433
Шапошник Е.И. *I* 300
Шарипов М.Д. *II* 699
Шаров С.В. *II* 661
Шарыпов В.И. *I* 169
Шаталина Н.В. *II* 690
Шаяхметов И.Ф. *I* 236
Шевелева И.В. *II* 677
Шелепенькина Л.Н. *I* 258
Шерстнев Д.С. *I* 181
Шестак О.П. *I* 316
Шилова И.А. *I* 100
Шиповская А.Б. *I* 48
Шкапова Ю.А. *II* 552
Шкорина Е.Д. *I* 115
Шоназаров Э.Н. *II* 586
Шотт П.Р. *I* 160
Шпилевский В. *II* 619
Шульга Г. *I* 83
Шутов А.С. *II* 569, 572
Щербакова Т.П. *I* 100
Эгамбердиев Н.Б. *II* 580
Эминов А.А. *II* 673
Эминов А.М. *II* 673
Югай С.М. *II* 603
Юдина Н.В. *I* 216
Юрова В.А. *II* 405
Яруллин Р.Н. *I* 60, 63
Яценко Л.К. *I* 208

Научное издание

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

МАТЕРИАЛЫ
II ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

КНИГА II

Редактор: Н.Я. Тырышкина

Подготовка оригинал-макета: В.И. Маркин

Изд. лиц. ЛР 020261 от 14.01.1997 г.

Подписано в печать 12.04.2005. Формат 60 × 84/16. Бумага типографская. Печать офсетная. Усл. печ. л. 20,3. Тираж 200 экз. Заказ