МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА

28–29 марта 2002

ИЗДАТЕЛЬСТВО АЛТАЙСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Барнаул • 2002

УДК 634.0.813

Н76

Редакционная коллегия
Н.Г. Базарнова (отв. редактор), А.Ф. Гоготов, В.Е. Тарабанько, В.И. Маркин

Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28–29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – 331 с.

ISBN 5–7904–0197–X

В сборнике опубликованы доклады, представленные на Всероссийском семинаре «Новые достижения и химии и химической технологии растительного сырья». Основные направления работы семинара: 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.

Материалы семинара размещены в Интернете по адресу: http://www.asu.ru/science/journal/chemwood/conf/

Выражаем благодарность ОАО «Алтай-кокс» и ликеро-водочному заводу «СТС» за финансовую поддержку в проведении семинара.

Информационная поддержка журнала «Химия растительного сырья»

ISBN 5–7904–0197–X

© Алтайский государственный университет, 2002

СОДЕРЖАНИЕ

Часть I. Строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья 13

Кузнецов Б.Н. Химическая переработка древесины и перспективы развития лесопромышленного комплекса Сибири 13

Трофимова Н.Н., Бабкин В.А.,Курец И.З. Паровзрывной автогидролиз как перспективный способ предобработки лигноцеллюлозного остатка древесины лиственницы для получения кристаллической глюкозы 17

Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А., Скворцов Е.В. Изучение структуры диоксан-лигнина древесины осины методом термомеханической спектроскопии 19

Чесноков Н.В., Наймушина Л.В., Микова Н.М., Павленко Н.И., Кузнецов Б.Н. Пиролиз модифицированного медью растительного сырья как способ получения пористых углеродных материалов 24

Гоготов А.Ф. Цветные реакции лигнина. Реакция азосочетания в качестве инструмента анализа лигнина 26

Гоготов А.Ф., Бабкин В.А. реакция конденсации барбитуровых кислот с компонентами хромофорной системы лигнина 32

Козлов И.А., Неверова Н.А., Гоготов А.Ф., Бабкин В.А. «Ингибированное окисление» как вариант повышения выхода ароматических альдегидов при окислении лигнина 37

Шутова В.В., Кадималиев Д.А., Ревин В.В. Идентификация продуктов биодеградации лигнина грибом *PANUS TIGRINUS* 41

Воронова М.И., Прусов А.Н., Захаров А.Г., Падохин В.А., Аникин Я.А. Влияние механической активации льняного сырья на реакционную способность целлюлозы при карбоксиметилировании 43

Данилов В.Г., Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Кузнецов Б.Н. Органосольвентная делигнификация древесины пихты в присутствии катализатора TiO_2 44

Ефанов М.В., Дудкин Д.В., Галочкин А.И. Азотсодержащие иониты на основе древесины березы 49

Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Минскер К.С. Переработка древесно-целлюлозного сырья в условиях упруго-деформационного воздействия 54

Карманов А.П., Кочева Л.С., Меркулова М.Ф., Ипатова Е.У., Данилова Л.И. Лигнин злаков: строение и свойства 57

Карманов А.П., Ивлиев Ф.В., Загирова С.В. Водно-этанольная варка древесины и ее влияние на структуру лигнина клеточных оболочек 58

Карпова Е.В., Базарнова Н.Г., Маматюк В.И. Изучение ацетилированной холоцеллюлозы методом ИК-Фурье спектроскопии 60

Киприанов А.И. Инициирование химических реакций в жидкофазной среде ультразвуком 64

Коновалова Н.Н., Коновалов Н.Т., Стасова В.В., Антонова Г.Ф. Воздействие акустических колебаний на анатомическую структуру древесины дуба 68

Коновалова Н.Н., Коновалов Н.Н., Вараксина Т.Н., Антонова Г.Ф. Влияние термообработки на состав фенольных соединений спиртовых экстрактов древесины дуба 71

Кочева Л.С., Броварова О.В., Шуктомова И.И., Рачкова Н.Г., Карманов А.П. Разработка способов модификации растительного сырья с целью получения сорбентов 74

Куницкая О.А., Выглазов В.В., Елкин В.А. Получение ксилитно-сорбитногто сиропа из стержней початков кукурузы с использованием макропористого анионита 76

Лагуткина Е.В., Манзюк М.Н. Фосфорилирование гидролизного лигнина хлоридом фосфора(III) в среде хлорпроизводных метана 79

Матвеева И.Ю., Петрова С.Н., Лебедева Т.Н., Захаров А.Г. Окислительная делигнификация льна-межеумка 81

Катраков И.Б., Усков Т.Н. ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ И ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ 84

Панченко О.А., Царев Н.И. ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРЕДОБРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СВОЙСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 85

Рашидова С.Ш., Васильева С.А., Семенова Л.Н., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н. СПОСОБЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ 87

Милушева Р.Ю., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХИТИНА ИЗ ГРИБОВ *PLEUROTUS OSTREATUS* 91

Рябинина И.В., Прусова С.М., Прусов А.Н., Морыганов А.П. ВЛИЯНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА РЕОЛОГИЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИСАХАРИДОВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК 94

Сиянко П.И., Романов С.В., Горский Е.Ю. АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КЕТЕНОМ 95

Сысоева Л.Н., Трунова Н.М., Терещенко Н.Н., Бурмистрова Т.И. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТОРФЯНОГО ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ НА ЕГО СПОСОБНОСТЬ ИНГИБИРОВАТЬ РОСТ ФИТОПАТОГЕННЫХ ГРИБОВ 99

Мухитдинова М.У., Таджиходжаев З.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОПЧАТНИКА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 101

Тарабанько В.Е., Петухов Д.В. НОВЫЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ЛИГНИНА В ВАНИЛИН 104

Цветков В.Г., Лобанов В.Д., Кудрявцев Л.Ф., Миренков В.А., Базарнова Н.Г. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГНОСТИМУЛИРУЮЩЕГО УДОБРЕНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ 109

Шикера В.В., Верещагин А.Л. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФОСФАТА И СУЛЬФАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОРКОВИ И СВЕКЛЫ 110

Иващенко Г.Л., Базарнова Н.Г., Шахтшнейдер Т.П., Болдырев В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОПОЛИМЕРОВ: ХИТИНА И ХИТОЗАНА В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ 113

Михайлов А.И., Базарнова Н.Г., Кузина С.И., Шилова И.А., Каплун Л.Д.,. Щербань А.Н. Синхронные реакции в химии природных и синтетических полимеров 117

Часть II. Состав, строение и свойства низкомолекулярных веществ, в том числе физиологически активных, выделенных из растительного сырья 120

Абдуллин И.Ф., Чернышева Н.Н., Турова Е.Н., Офицеров Е.Н., Будников Г.К., Хазеев Р.Ш. Кулонометрическая оценка антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья 120

Бабкин В.А., Иванова Н.В., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Галкина С.А., Попова О.В. Экстракционный способ переработки коры лиственницы 123

Герасимов А.В., Бурыгина Я.С. Применение программы «Colors» для определения цветовых параметров растительного сырья 126

Косман В.М., Пожарицкая О.Н., Станкевич Н.М., Шиков А.Н. Шрот корней женьшеня – перспективное сырье для получения энтеросорбентов 130

Леонтьев В.М., Гордиенко Г.П., Первышина Г.Г. К вопросу о химическом составе плодов хурмы (*Diospyros kaki*) 133

Левданский В.А., Полежаева Н.И., Петухова Н.Н., Кузнецов Б.Н. Выделение и изучение экстрактивных веществ коры березы, активированной водяным паром 136

Малябаева М.И., Емельянова Г.А., Бурцева М.А., Спивак А.Ю., Одиноков В.Н. Фитол и фитон из растительного сырья и синтез 2-*амво*-α-токоферола на их основе 140

Одиноков В.Н., Назмеева С.Р., Савченко Р.Г. Сполна силилированные экдистероиды и углеводы 141

Грищенко Л.А., Александрова Г.П., Медведева С.А. Окислительная модификация арабиногалактана лиственницы 143

Первышина Г.Г., Ефремов А.А., Гордиенко Г.П., Агафонова Е.А. Содержание биологически активных веществ в ромашке аптечной (*Chamomilla recutita*) и в ромашке душистой

(*CHAMOMILLA SUAVEOLENS*), ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В КРАСНОЯРСКОМ КРАЕ 144

Первышина Г.Г., Ефремов А.А., Гордиенко Г.П., Агафонова Е.А., Губанова И., Гоголева О.В. МИНЕРАЛЬНЫЕ И ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ЛИСТЬЕВ И ПОЧЕК БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ (*BETULA PENDULA* ROTH.), ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В КРАСНОЯРСКОМ КРАЕ 148

Первышина Г.Г., Ефремов А.А., Гордиенко Г.П., Агафонова Е.А. К ВОПРОСУ КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ КАЛЕНДУЛЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ (*CALENDULA OFFICINALIS* L.), ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В КРАСНОЯРСКОМ КРАЕ 152

Первышина Г.Г., Ефремов А.А., Гордиенко Г.П., Агафонова Е.А. СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ ПРОДЫРЯВЛЕННОГО (*HYPERICUM PERFORATUM L.*), ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В КРАСНОЯРСКОМ КРАЕ 155

Рудакова О.А., Жуков В.К. ВЫДЕЛЕНИЕ И СОСТАВ ВОДНО-СПИРТОВЫХ ЭКСТРАКТОВ ТРОСТНИКА 159

Зайцева Т.Л. СПИРТОВОДНЫЕ ЭКСТРАКТЫ СФАГНОВОГО МХА 160

Донцов А.Г., Попейко О.В., Артеева А.В. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКТИНОЛИТИЧЕСКОГО ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТА ДЛЯ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИСАХАРИДОВ 162

Нестерова Е.В., Елкин В.А. ПОЛУЧЕНИЕ ФУРФУРОЛА ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Fe^{3+} 165

Евдокимов Ю.М. НОВЫЙ ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД CnC (ПЕРСПЕКТИВА) 168

Елькина Е.А., Шубаков А.А. ВЛИЯНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ НА СКОРОСТЬ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН *LYCOPERSICON ESCULENTUM M.* И *CUCUMIS SATIVUS L.* 168

Ермаков С.О., Панасенко А.И., Ермаков О.А. МАСЛО СЕМЯН ЛИПЫ 171

Кротова И.В., Ефремов А.А. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ДИКОРАСТУЩИХ И ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ ЭФИРОНОСОВ СИБИРИ 173

Кротова И.В., Ефремов А.А. К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭФИРОМАСЛИЧНЫХ РАСТЕНИЙ 176

Кавеленова Л.М., Лищинская С.Н., Макаренко Е. Листовая масса древесных растений: некоторые сезонные особенности и влияние условий городской среды 180

Помогайбин А.В., Кавеленова Л.М., Меркулова Л.М., Крысина Е.С. Содержание липидов в семенах некоторых древесных интродуцентов в условиях лесостепи Среднего Поволжья 183

Лобанова А.А., Сысолятин С.В., Махова С.В., Будаева В.В. Биологически-активные добавки к пище из плодово-ягодных жомов и шротов 186

Ляшевская Н.В., Поткина Г.Г., Кузнецова О.В., Дайбова В.Т. Некоторые данные по биохимическому составу и экологическому состоянию копеечников (Hedysarum theinum, Hedysarum neglectum) Горного Алтая 188

Чухарева Н.В., Тарновская Л.И., Маслов С.Г. Влияние температуры и среды нагрева торфа на свойства гуминовых кислот 191

Мельникова Н.Б., Иоффе И.Д., Лапин А.Ю., Кисилев П.Б. Влияние дигидрокверцетина на поверхностные свойства модели липофильных и гидрофильных фрагментов биосистемы 194

Зевахина Ю.А., Офицеров Е.Н. Пектиновые вещества *Galega orientalis* 197

Писарева С.И. Природные антиоксиданты в липидах озерных отложений 200

Радбиль Б.А., Кушнир С.Р., Шмидт Э.Н., Радбиль А.Б., Золин Б.А. Химический состав смолы нейтральной лиственничной и направления ее использования 204

Радбиль А.Б., Золин Б.А., Шкапова Ю.А., Радбиль Б.А. Взаимодействие камфена со спиртами в присутствии кислотных катализаторов 207

Исмагилов Р.М., Радбиль Б.А., Радбиль А.Б. Получение продуктов на основе таллового пека 209

Ралдугин В.А., Друганов А.Г., Кукина Т.П., Толстиков Г.А. 18-Сукциноилоксидегидроабиетан – новый компонент кислой части экстракта древесной зелени пихты сибирской. 211

Растяпин А.В. РАСПОЛОЖЕНИЕ РУТИНА И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЯХ ДИКОРАСТУЩЕГО *HYPERICUM PERFORATUM L.* УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА 213

Семенова Л.Н., Мирсагатова Д.А., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. О НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИМОНОВ СОРТА «ЯЛОНГОЧ» 216

Синчук А.В., Агеев М.А. ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЦЕПИ ПАВ НА ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ МАКУЛАТУРЫ 220

Тодожокова А.С. МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В СБОРЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ 221

Хантургаев А.Г., Ширеторова В.Г., Бадмацыренов Б.В. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ ЛИПИДОВ ИЗ СЕМЯН СОСНЫ СИБИРСКОЙ 224

Шикера В.В., Верещагин А.Л., Бычин Н.В., Татарникова З.В., Кузнецова Е.А. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ХИТИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ 226

Юдина Н.В., Зверева А.В., Ломовский О.И. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ТОРФА 230

Юдина Т.П., Мищенко Н.П., Цыбулько Е.И., Ершова Т.А., Черевач Е.И. ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЭКСТРАКТА КОРНЯ МЫЛЬНЯНКИ 234

Юрьев Ю.Л., Растяпин А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ТРАВЕ ДИКОРАСТУЩИХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ СЕМЕЙСТВА *HYPERICACEAE* УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА В РАЗЛИЧНЫЕ ФАЗЫ ЦВЕТЕНИЯ 236

Тулаева Л.А., Потапов Г.П., Шамшина И.Н. ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА А 237

Палей Р.В., Племенков В.В., Никитина Л.Е., Артемова Н.П. ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ МОНОТЕРПЕНОИДЫ В РЕАКЦИЯХ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ 239

Артеменко И.П., Тимофеенко Т.И., Гринь Н.Ф., Котельников Д.А., Каширина Е.Ю. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО ФОСФОЛИПИДНОГО ПРОДУКТА В ЛЕЧЕНИИ САХАРНОГО ДИАБЕТА 243

Артеменко И.П., Тимофеенко Т.Н., Никонович Т.Н., Гринь Н.Ф., Рязанцева И.Н. Липидсодержащий продукт из растительного сырья – антидиабетическая формула.....245

Артеменко И.П., Гринь Н.Ф., Шахрай Т.А., Горохов К.В., Котельников Д.А. Фосфолипидный продукт для укрепления защитной системы организма.....246

Шахрай Т.А., Тимофеенко Т.Н., Никонович Т.Н., Пломодьяло О.В.,Сафарян П.В. Функциональный продукт на основе физиологически активных компонентов растительного сырья.....247

Часть III. Усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки и модифицирования растительных материалов и их компонентов 249

Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Медведева С.Н., Онучина Н.А. технология выделения Биологически активных экстрактивных веществ из древесины лиственницы.....249

Облучинская Е.Д. Комплексная технология переработки водорослей рода *Fucus*.....252

Балакин В.М., Литвинец Ю.И., Белоусов О.В. Древесно-полимерные композиционные материалы на основе отходов деревообработки и полиизоцианатов 254

Дедюхин В.Г., Бурындин В.Г., Мухин Н.М., Гайнутдинова О.У. Модифицированные древесные пластики без добавления связующих.....258

Выглазов В.В., Плошко Е.А., Елкин В.А. Совершенствование технологии очистки гидролизатов пентозансодержащего растительного сырья в производстве ксилита 263

Лобанов А.А., Константинов Е.Н., Корнена Е.П. Модификация подсолнечного фосфолипидного концентрата с целью получения пищевых фосфолипидных продуктов.....267

Петрова В.В., Гелес И.С., Алешина Л.А., Луговская Л.А., Логинова С.В. Разработка технологии очистки сточных вод промышленных предприятий от загрязнений тяжелыми

МЕТАЛЛАМИ МЕТОДОМ СОРБЦИИ НА ОТХОДАХ ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА 268

Пройдак Н.И., Эль-Шахат С., Лапин А.А. ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИСТОСТЕБЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ С ХИМИЧЕСКОЙ КОАГУЛЯЦИЕЙ БЕЛКОВ 272

Рыжков Д.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДИФФУЗИОННЫЙ СОК САХАРНОЙ СВЕКЛЫ 276

Рябчиков В.И. РАЗВИТИЕ НЕПРЕРЫВНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ В АППАРАТАХ «КАМЮР» ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ПЕРЕХОДА К БЕСХЛОРНОЙ ОТБЕЛКЕ (TCF) 278

Семенова Л.Н., Мирсагатова Д.А., Васильева С.А., Ахымбетова Г.Д., Рубан И.Н., Воропаева Н.Л., Рашидова С.Ш. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИМОНОВ СОРТА «ЯЛОНГОЧ» 281

Войнов Н.А., Сугак Е.В. ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ В ДИСПЕРСНО-КОЛЬЦЕВОМ ПОТОКЕ 285

Юрьев Ю.Л., Растяпин А.В. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 289

Орлов В.П., Юрьев Ю.Л. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ СУШКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 291

Киреева С.А., Мозырева Е.А., Дрикер Б.Н., Бердинских О.Н., Вахонина Е.А. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОТБЕЛКИ БИСУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ 293

Вураско А.В. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ НАТРОННАЯ ВАРКА С ИНГИБИРОВАНИЕМ РАСТВОРЕНИЯ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ 296

ЧАСТЬ IV. ЭКОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 300

Султанова М.В., Агеев А.Я., Ануфриев В.П., Файрузова Э.В., Винокуров М.В. ПОЛУЧЕНИЕ НЕТРАДИЦИОННОГО ТОПЛИВА. ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ 300

Бурмистрова Т.И., Алексеева Т.П., Терещенко Н.Н., Перфильева В.Д. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОРФЯНЫХ МЕЛИОРАНТОВ ДЛЯ

РЕАБИЛИТАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ 303

Викулин А.В., Киприанов А.И. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОКАЗАТЕЛИ ОКИСЛЯЕМОСТИ ОТБЕЛЬНЫХ СТОКОВ КОТЛАССКОГО ЦБК 305

Шубаков А.А, Елькина Е.А. ОТБЕЛИВАНИЕ ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ 308

Мезенцев А.В., Авдеева Т.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В КОМБИНИРОВАННЫХ МЯСОРАСТИТЕЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ ДЛЯ ЛЮДЕЙ, РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР 310

Пройдак Н.И., Асвацатуров А.Е., Носов А.А., Зинченко В.Е. ЭКОЛОГИЯ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЛИСТОСТЕБЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ .. 313

Сугак Е.В., Войнов Н.А. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ И ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА 316

Храмов Ю.В., Богомолец В.Л., Поливанова У.А. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛА СОРБЦИЕЙ НА УГЛЕ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ 321

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 325

Часть I. Строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА СИБИРИ

Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)
e-mail: bnk@krsk.infotel.ru

В России сосредоточено около 25% мировых запасов древесины, около 40% которых находится в Сибири и половина из них – в Красноярском крае.

Основные направления использования древесины в лесопромышленном комплексе (ЛПК) – это механическая переработка (пиломатериалы), производство целлюлозы, бумаги, плит и пластиков, химическая переработка и топливное применение.

Крупный ЛПК Сибири был преимущественно ориентирован на вывоз древесины, однако значительное повышение транспортных тарифов дестабилизировало производственное и социально-экономическое положение предприятий лесопромышленного комплекса.

В соответствии с разработанной Министерством экономики РФ «Программой реструктуризации лесопромышленного комплекса РФ на период до 2005 года», стратегическим направлением технической политики при реструктуризации принимается опережающее развитие производств по химической и механической переработке древесины в районах основных лесозаготовок, вовлечение в переработку низкокачественной лиственной древесины и древесных отходов, более полное использование энергии растительной биомассы.

В настоящее время в России химическими и химико-механическими технологиями, которые обеспечивают производство наиболее дорогостоящих продуктов, перерабатывается около 15% древесины, что значительно ниже, чем в странах с развитой лесоперерабатывающей промышленностью (составляет от 50 до 70%). В Сибири производят на 1 $м^3$ заготавливаемой древесины в 3 раза меньше целлюлозы и бумаги, чем в среднем по России и в 10 раз меньше, чем в США, Австрии, Швеции.

Традиционные промышленные технологии глубокой переработки древесины являются малопроизводительными, ориентированы на получение ограниченного ассортимента целевых продуктов (например, целлюлоза, спирт, фурфурол, древесный уголь) и наносят существенный ущерб окружающей среде.

Основные мировые тенденции развития научных и технологических исследований в области глубокой переработки древесной биомассы связаны с разработкой новых принципов и методов комплексного использования всех ее основных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина, экстрактивных веществ), а также с вовлечением в химическую переработку древесных отходов, некондиционной и малоценной древесины. При этом возможно получение широкого ассортимента ценных химических продуктов для медицины, фармацевтической, парфюмерно-косметической, пищевой, химической отраслей, сельского хозяйства и бытовой химии.

Актуальные направления исследований в области создания новых технологий глубокой переработки древесной биомассы:

- совершенствование технологий существующих целлюлозно-бумажных, гидролизных и лесохимических производств с целью минимизации отходов, расширения ассортимента лесохимической продукции и снижения экологического ущерба
- создание новых технологий переработки низкосортной и некондиционной древесины, древесных отходов в ценные химические вещества
- создание принципиально новых технологий комплексной переработки основных компоентов древесной биомассы в ценные продукты на основе применения катализаторов, комбинирования химических, термических, ферментативных процессов и экстремальных воздействий на древесное сырье
- разработка новых технологий энергетического использования растительной биомассы.

Новые результаты исследований в области химической переработки древесной биомассы будут продемонстрированы на примере работ, выполненных в Красноярском научном центре в Отделе химии природного органического сырья Института химии и химической технологии СО РАН. Исследования по лесохимии здесь стали развиваться по инициативе академика В.А. Коптюга с 1988 года. В настоящее время они выполняются в рамках Учебно-научного центра по лесным ресурсам Сибири, созданного на базе Сибирского государственного технологического университета, Института леса СО РАН, Института химии и химической технологии СО РАН с участием Исследовательской кафедры органической химии и технологии органического синтеза Красноярского государственного университета.

На основе выполненного кинетического и физико-химического исследования реакций деполимеризации древесных карбогидратов и лигнина в присутствии катализаторов кислотного и окислительно-восстановительного типов предложены новые методы получения ценных органических соединений – левоглюкозенона, левулиновой кислоты, ванилина, сиреневого альдегида из древесных отходов с выходом, превышающим достигнутый в мировой практике.

Совместно с Объединенным институтом катализа СО РАН предложен и экспериментально апробирован новый принцип осуществления процессов пиролиза и газификации измельченной растительной биомассы, основанный на процессе пневмотранспорта пылевидного сырья сквозь псевдоожиженный слой катализатора окисления. На этой основе разработаны новые процессы термической переработки древесных отходов (гидролизный лигнин, кора, опилки и прочие) в углеродные сорбенты, топливный и синтез-газ.

Совместно с Иркутским институтом химии и Сибирским государственным технологическим университетом изучены новые, менее опасные для окружающей среды, процессы получения целлюлозы, основанные на применении новых катализаторов делигнификации древесины, экологически безопасных делигнифицирующих агентов – молекулярного кислорода и пероксида водорода, на активации древесины водяным паром в условиях «взрывного автогидролиза».

Разработаны новые интегрированные процессы комплексной переработки биомассы древесины осины и пихты в ароматические альдегиды и левулиновую кислоту, основанные на комбинации

методов каталитического окисления молекулярным кислородом и кислотного гидролиза.

Предложены новые процессы безотходной переработки коры пихты, лиственницы и березы в биологически активные соединения (монотерпены, антоцианидины, бетулин), дубители и сорбенты, основанные на комбинации методов активации, экстракции и пиролиза.

Подготовлены технологические регламенты на ряд процессов глубокой переработки отходов древесины, технических лигнинов и коры. Освоение технологий планируется осуществлять совместно с Лесосибирским канифольно-экстракционным заводом, Красноярским биохимическим заводом, Красноярским целлюлозно-бумажным комбинатом, ОАО «Енисейский союз», ФНПЦ «Алтай» и малыми предприятиями Красноярского края.

Разрабатываемые технологии соответствуют приоритетным направлениям НИОКР по глубокой переработке древесного сырья, определенным в «Программе реструктуризации лесопромышленного комплекса РФ на период до 2005 года». Промышленное освоение этих технологий позволит:

- организовать в Сибирском регионе производство продуктов с высокими потребительскими свойствами при снижении в 1,5–2 раза затрат на их получение по сравнению с известными технологиями за счет использования новых технических решений и дешевого сырья – малоценной древесины и отходов ее переработки
- обеспечить импортозамещение пищевых добавок, биологически активных и дубильных веществ и поставку указанной продукции на экспорт
- решить экологические проблемы, связанные с образованием миллионов тонн древесных отходов в год на предприятиях лесопромышленного комплекса Сибири
- отказаться от завоза дизельного топлива в отдаленные лесные поселки Сибири и от строительства линий электропередач за счет использования энергии биомассы
- создать новые рабочие места.

Основной проблемой промышленного освоения новых технологий является недостаточно высокий уровень их технологической отработки из-за слабого финансирования НИОКР и отсутствия у предприятий лесопромышленного комплекса средств для создания опытно-промышленных установок.

ПАРОВЗРЫВНОЙ АВТОГИДРОЛИЗ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПРЕДОБРАБОТКИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ОСТАТКА ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ГЛЮКОЗЫ

Н.Н. Трофимова, В.А. Бабкин, И.З. Курец

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

Использование паровзрывного автогидролиза позволяет эффективно разделить древесную биомассу на ее составные компоненты – гемицеллюлозу и целлолигнин. При этом происходит полное растворение гемицеллюлоз, частичное разрушение лигнина, а целлюлоза остается почти в неизменной форме. Последнее обстоятельство имеет решающее значение при разработке новой технологии переработки целлолигнина древесины лиственницы в кристаллическую глюкозу и позволяет прогнозировать перспективность паровзрывного гидролиза как способа предварительной обработки древесного сырья.

В данной работе изучен процесс парового взрыва обессмоленной древесины лиственницы с использованием гидролизующих каталитических добавок серной кислоты и пероксида водорода. Проведен анализ продуктов превращений древесины лиственницы в результате парового взрыва, изучен их выход и состав в зависимости от параметров процесса. Показана перспективность использования α-целлюлозы для ее дальнейшего гидролиза до глюкозы или для производства микрокристаллической целлюлозы.

Установлено, что автогидролиз щепы древесины лиственницы в присутствии 0,5% H_2SO_4 кислоты сопровождается наибольшим выходом растворимых веществ (гемицеллюлоз, частично лигнина и др.) по сравнению с выходами продуктов автогидролиза щепы в присутствии 10% пероксида водорода и контрольного опыта – автогидролиза щепы без применения добавок. Выход по сухому остатку растворимой части продуктов гидролиза достигает 30,7% от веса а. с. с. для 0,5% H_2SO_4, 22,0% – для 10% H_2O_2, 19,7% для воды в

условиях проведения гидролиза: 220°С в течение 5 мин. Содержание редуцирующих веществ (РВ) в водорастворимой части продуктов гидролиза также является максимальным для автогидролиза щепы 0,5% серной кислотой и составляет 16,5% от а.с.с. по сравнению с 10,4 и 8,1% для автогидролиза щепы 10% перекисью водорода и контрольного опыта, соответственно, в указанных ранее одинаковых для всех опытов условиях проведения гидролиза.

Анализ целлолигнинового остатка после автогидролиза показал, что содержание α-целлюлозы в твердом продукте колеблется в пределах от 36,6 до 42.5% для всех опытов независимо от условий проведения гидролиза. Содержание холоцеллюлозы варьирует от 36 до 64%, и, как и ожидалось, является минимальным для продуктов гидролиза с использованием кислоты, а максимальным для контрольных опытов с водой. Это объясняется тем, что деструкция гемицеллюлоз протекает более интенсивно при использовании добавок серной кислоты, т.е. в условиях повышения концентрации ионов гидроксония и увеличения гидролитической активности гидролизующего раствора. Относительно одинаковое содержание целлюлозы во всех образцах объясняется значительной устойчивостью α-целлюлозы к гидролизу по сравнению с более лабильными гемицеллюлозами в условиях проведения взрывного гидролиза древесины лиственницы.

Таким образом, для получения целлюлозы и ее дальнейшего превращения в глюкозу или микрокристаллическую целлюлозу представляется перспективным проведение паровзрывного гидролиза щепы древесины лиственницы с использованием каталитических добавок серной кислоты в качестве предгидролизной обработки сырья.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДИОКСАН-ЛИГНИНА ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ МЕТОДОМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.И. Маркин[1], Н.Г. Базарнова[1], Ю.А. Ольхов[2], Е.В. Скворцов[1]

[1]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656099 (Россия) e-mail: markin@chemwood.dcn-asu.ru
[2] Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.,142432 (Россия) e-mail: olkhov@icp.ac.ru

Введение

Метод термомеханической спектроскопии, разработанный сотрудниками Института проблем химической физики РАН [1–3], в последнее время получил распространение для исследования термомеханических свойств различных полимеров, в том числе и природных [4]. Это безрастворная комплексная диагностика топологического строения полимеров, основанная на использовании некоторых свойств макромолекул полимера, помещенного в переменное во времени температурное поле (режим термомеханического анализа). В качестве модели, позволяющей адекватно описать температурную зависимость деформации полимера в области перехода от стеклования к течению, используется представление о сетке физических узлов или связей. Представляет интерес изучение такого сложного природного полимера, как лигнин.

Экспериментальная часть

Нами был изучен лигнин, выделенный из древесины осины по методу Пепера в модификации Чудакова [5].

Термомеханическим испытаниям подвергали образцы, приготовленные в виде цилиндрических таблеток под давлением ≅6 МПа, диаметром 2–6 мм, толщиной 1–6 мм. Непосредственно перед проведением термомеханического анализа образцы выдерживали в вакуум-сушильном шкафу для удаления остаточной влаги. Термомеханические испытания проводят на приборе УИП-70М, разработанном и изготовленном в ИХФ РАН. Таблетку образца помещали в камеру прибора, без приложения давления со скоростью сканирования по температуре 2–10°С/мин, охлаждали образец до

температуры – 100°С и выдерживали 10–15 мин для стабилизации температуры. Термомеханические кривые снимали методом пенетрации кварцевого полусферического зонда (диаметр 4 мм) в охлажденный образец при нагрузке 200 мг, обеспечивая тем самым режим дилатометрии. Скорость сканирования по температуре составляла 2,5 град/мин [3].

Термомеханическая кривая диоксан-лигнина приведена на рисунке.

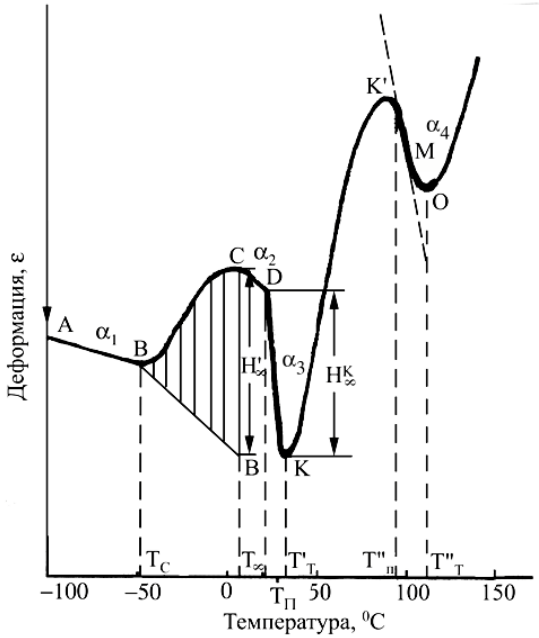
Обсуждение результатов

В диапазоне от –100°С до 150°С с повышением температуры полимера наблюдается непрерывный переход всех трех состояний его аморфного блока, начиная, естественно, со стеклообразного и заканчивая областью плато высокоэластичности псевдосетчатой структуры блока. Расширение в застеклованном состоянии (прямая АВ) происходит с постоянной скоростью, равной коэффициенту линейного термического расширения $\alpha_l=9.01\cdot10^{-5}$ град.$^{-1}$. При температуре в точке В (T_c = –46°С) изменяется скорость теплового расширения полимера (дилатометрическая прямая ВВ'), при этом одновременно проявляется противоположно направленный деформационный процесс термомеханического (пенетрационного) деформирования.

Деформирование происходит за счет снижения модуля физической сетки при переходе всех межузловых гомологов псевдосетки аморфного блока (начиная с самых коротких, длиной в сегмент Куна) в состояние течения.

При температуре в точке С (T_∞) заканчивается снижение модуля нагруженного полимера переходом в состояние течения самого высокомолекулярного гомолога. Огибающая всех деформационных скачков в температурной области T_c–T_∞ формирует переходную область ТМК лигнина (кривая ВС), которая, согласно теории ТМС, является псевдоинтегральной кривой ММР межузловых цепей аморфного блока [1–3].

Рассчитанные по [6, 7] усредненные молекулярные параметры сетки аморфного блока равны: $\overline{M}_{cn} = 0{,}60\cdot10^3$, $\overline{M}_{cw} = 0{,}83\cdot10^3$, К = 1,88.



ТМК лигнина

Псевдосетчатая структура аморфного блока сформирована «узлами разветвления» физической природы, основу которых составляют ориентированные фрагменты макромолекул лигнина. Степень этой ориентации становится определенной после оценки скорости расширения полимера после завершения процесса деформирования в области плато высокоэластичности (прямая СД). Скорость этого расширения характеризуется коэффициентом линейного термического расширения $\alpha_2=51.50\cdot10^{-5}$ град.$^{-1}$. Величина свободного объема $V_f= 3(\alpha_2 - \alpha_1)\ T_c = 0{,}289$ при $T_c = -46°C$, расчитанная по [8], характерна для жесткоцепного полимера с ограниченной подвижностью межузловых цепей блока.

В точке Д ($T'_{пл} = 19°C$) на ТМК лигнина наблюдается резкое увеличение скорости его расширения – $\alpha_3=208.3\cdot10^{-5}$ град.$^{-1}$ Величина $\alpha_3\ /\alpha_1= 23{,}1 >> 6$, что является критерием отнесения процесса расширения в области кривой ДК к плавлению закристаллизованных фрагментов макромолекул лигнина, являющихся «узлами

разветвления» для псевдосетчатой структуры аморфного топологического блока лигнина. Плавление низкоплавкой кристаллической модификации начавшееся при $T'_{пл}$, завершается переходом ее в состояние течения (кривая К'К). Это состояние продолжается до температуры в точке М, выше которой вновь наблюдаем процесс расширения со скоростью выше критической $\alpha_4/\alpha_1 > 6$ ($\alpha_4 = 185{,}0 \cdot 10^{-5}$ град.$^{-1}$). Это плавится вторая высокотемпературная кристаллическая модификация с $T_{пл}'' = 90°C$. Процесс течения самого низкомолекулярного закристаллизованного фрагмента начинается при 104°С (точка М'), а самого высокомолекулярного при $T_т = 108°C$.

Молекулярно-массовые характеристики закристаллизованных фрагментов макромолекул любой природы рассчитываются из тех же соотношений, что и у застеклованных макромолекул [9]: для низко- и высокоплавкой модификации они равны соответственно $M'^{кр}_n = 1580$, $M'^{кр}_w = 5010$, $M''^{кр}_n = 5010$, $M''^{кр}_w = 10000$ с полидисперсностью К' = 3,17 и К'' = 2,0

Весовое соотношение фрагментов макромолекул лигнина, организованных в различные топологические блоки, определяется из сопоставления суммарной термомеханической деформации в каждом из блоков: для аморфного и обеих кристаллических модификаций составляет 0,14 : 0,47 : 0,39 соответственно.

Выводы

1. Методом термомеханической спектроскопии исследован диоксан-лигнин древесины осины.

2. Показано, что выделенный лигнин является полимером аморфно-кристаллического строения с аморфной (весовая доля 0,14) и двумя кристаллическими фракциями с $T_{пл} = 19°C$ (весовая доля 0,47) и $T_{пл} = 90°C$ (весовая доля 0,39).

3. Псевдосетчатая структура аморфного блока лигнина сформирована «узлами разветвления» физической природы, основу которых составляют ориентированные фрагменты макромолекул лигнина. Для аморфного состояния лигнина величина свободного геометрического объема $V_f = 0.289$, что характерно для жесткоцепного полимера с ограниченной подвижностью межузловых цепей блока.

Список литературы

1. Иржак Т.Ф., Варюхин С.Е., Ольхов Ю.А., Батурин С.М., Иржак В.И. Модель физической сетки: релаксационные свойства полимеров в высокоэластическом состоянии // ВМС. А. 1997. Т.39. №4. С. 671–676.
2. Ольхов Ю.А., Иржак В.И. // Высокомолекулярные соединения. 1998. Б. 40. №10. С. 1706–1714.
3. Ольхов Ю.А., Батурин С.М., Иржак В.И. Влияние молекулярно-массового распределения на термомеханические свойства линейных полимеров // ВМС. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 849–856.
4. Базарнова Н.Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации. Дис. … докт. хим. наук. Красноярск, 1999. 380 с.
5. Чудаков И. И. Исследование процессов конденсации и окислительно-гидролитическое расщепление лигнина // Тр. ВИННСГС. 1996. Вып. 15. С. 285–290.
6. Патент России №1763952. Способ определения молекулярных масс распределения полимеров / Ю.А. Ольхов, В.И. Иржак, С.М. Батурин // 21.06.1993. БИ. №35.
7. Патент России №2023255. Способ определения молекулярно-массового распределения сетчатых полимеров // Ю.А. Ольхов, В.И. Иржак, С.М. Батурин /15.11.1994. БИ №21.
8. Simha R, Boyer R.F. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. №5. P. 499–505.
9. Olkhov Y.A., Pesetskii S.S., Krivoguz Y.M., Jurkowski B. Molecular and topological structures in polyester block copolymers // Europen Polymer Journal. 2001. Vol. 37. P. 2187–2199.

ПИРОЛИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕДЬЮ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.В. Чесноков, Л.В. Наймушина, Н.М. Микова, Н.И. Павленко, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
e-mail: cnv@icct.krsk.infotel.ru
Красноярский государственный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск (Россия)

Химическая переработка древесного сырья, в том числе лигноцеллюлозных отходов деревоперерабатывающих предприятий, представляет собой актуальную экологическую проблему. Одним из перспективных направлений переработки растительного сырья является его пиролиз с целью получения высокопористых углеродных материалов различного назначения (сорбенты, катализаторы, носители для катализаторов). Модифицирование соединениями переходных металлов растительных полимеров и их последующая карбонизация позволяют получать углеродные материалы с новыми свойствами, поскольку в процессе их пиролиза одновременно происходит химическая трансформация целлюлозного материала и введенного металла.

Целью настоящей работы являлось изучение физико-химических и структурных изменений целлюлозного материала и состояния нанесенного металла в ходе пиролиза целлюлозы и древесины осины, модифицированных соединениями меди, а также изучение свойств полученных Cu-содержащих углеродных материалов.

В качестве исходного сырья использовали сульфитную целлюлозу Красноярского ЦБК и опилки древесины осины. Медьсодержащие образцы получали импрегнированием исходного сырья водными растворами $Cu(NO_3)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ различной концентрации (содержание меди в растворе варьировали от 1% до 13%). Окислительную предобработку целлюлозы осуществляли пероксидом водорода.

Методами FTIR (DRIFT) и ЭПР–спектроскопии исследованы структурные превращения медьсодержащей целлюлозы при термической обработке при 250–700°С. Установлено, что термическая обработка медьзамещенной целлюлозы при 250°С слабо влияет на структуру целлюлозы. При этом лишь незначительно возрастает интенсивность полос поглощения в областях 1710 и 1620 $см^{-1}$, принадлежащих карбонильным СО-группам и ненасыщенным С=С связям. С повышением температуры пиролиза до 500–700°С происходит разрыв С–О–С связей и образование поликонденсированных ароматических систем с формированием структурированной матрицы углеродного вещества, при этом существенно возрастает отношение С/Н (в 3-5 раз) в конечных продуктах по сравнению с исходными.

ЭПР спектры карбонизованных материалов аналогичны спектрами, регистрируемым для природных углей. Выявлено изменение состояния введенного металла (от Cu^{2+} до Cu^{0} и ионов Cu^{1+}) в модифицированных образцах и его влияние на формирование углеродной матрицы в процессе пиролиза.

Методами ДТА, БЭТ и сканирующей электронной микроскопии исследованы свойства пористых углеродных материалов, полученных пиролизом Cu–содержащих образцов сульфитной целлюлозы и древесины осины. Осуществлен подбор условий пиролиза, обеспечивающих получение медьсодержащих пористых углеродных материалов, изучены зависимости, связывающие выход углеродного продукта и его удельную поверхность с условиями проведения пиролиза и способом модифицирования образцов целлюлозы и древесины осины.

Проведенное термогравиметрическое изучение подтверждает ранее наблюдаемые эффекты сдвига начала интенсивных процессов терморазпада целлюлозы в низкотемпературную область в присутствии введенных в целлюлозу соединений меди. Зарегистрированный в данном исследовании сдвиг для пропитанных ацетатом меди образцов древесины осины и целлюлозы составляет соответственно 15 и 50°С.

Изучение состояние поверхности модифицированных образцов целлюлозы и продуктов пиролиза методом сканирующей электронной микроскопии показало, что пиролизованные образцы имеют фибриллярное строение.

Сопоставление величин удельной поверхности по БЭТ пиролизованных образцов, полученных из немодифицированной и модифицированной медью целлюлозы, свидетельствует о промотирующем эффекте соединений металла при формировании пористой структуры углеродного продукта.

Cu-содержащие катализаторы, полученные пиролизом при 500°C образцов $Cu(NH_3)_4(OH)_2$/целлюлоза и $Cu(NO_3)_2$/целлюлоза, протестированы в реакции гидрирования терпеновых углеводородов. Обнаружено, что степень конверсии α-пинена в пинан на данных катализаторах может достигать 50–70% при температурах реакции 250–270°C. Эти данные свидетельствуют о возможном применении полученных медь-содержащих углеродных материалов в качестве катализаторов промышленно-важных процессов гидрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейской Комиссии в рамках программы ИНКО-Коперникус (грант № ERBIC 15 CT98-0804).

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ ЛИГНИНА. РЕАКЦИЯ АЗОСОЧЕТАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИНСТРУМЕНТА АНАЛИЗА ЛИГНИНА

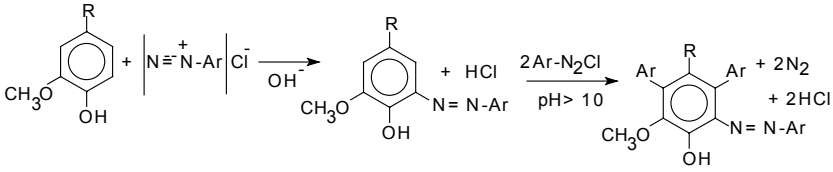
А.Ф. Гоготов

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: alfgoga@irk.ru

Лигнин является одним из наименее изученных природных полимеров. Причиной тому – высокая степень неоднородности этого весьма лабильного полимера, склонного к реакциям окисления и конденсации, многообразие типов связей между мономерными единицами в молекуле. В то же время лигнин как фенольное полимерное соединение с разнообразными функциональными и структурными фрагментами способен селективно реагировать с различными неорганическими и органическими цветообразующими реагентами с образованием окрашенных соединений и комплексов.

Сегодня известны более 100 цветных реакций лигнина. К наиболее изученным из них можно отнести в первую очередь реакцию азосочетания, а также нитрозирования, конденсации с метиленактивными соединениями [1, 2].

Реакция сочетания лигнина с солями диазония впервые и обстоятельно была исследована в работах профессора В.М. Никитина с сотрудниками [3], в результате чего была предложена схема реакции азосочетания лигнина:



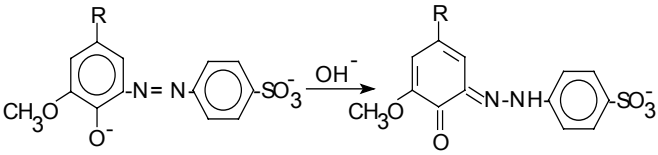
и позднее была развита в наших работах [4, 5], когда была исследована природа хромофоров, образующихся при взаимодействии лигнина с солями диазония, кислотно-основные таутомерные превращения полученных хромофоров и определена природа центров в лигнине, участвующих в данной реакции. На основе изученных свойств хромофоров азолигнинов предложен и разработан ряд аналитических методик структурно-функционального анализа лигнинов: а) анализ неконденсированности лигнина [6, 7]; б) анализ двухкомпонентных смесей лигнинов [8]; в) анализ превращений лигнина при щелочных варках и биохимических воздействиях [9–11]; г) анализ общей неконденсированности ароматического ядра лигнина [12].

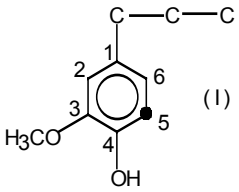
Установлено, что по аналогии с азопроизводными индивидуальных фенолов азолигнинам свойственна азофенол-хинонгидразонная кислотно-основная таутомерия (схема). На примере продукта сочетания диазотированной сульфаниловой кислоты и лигносульфоната с привлечением методов полярографии и спектрофотометрии проведено количественное описание кислотно-основного равновесия в растворах (табл. 1) и рассчитаны коэффициенты экстинции (ε) таутомерных форм азолигнина. В щелочной среде в спектре азопродукта фиксируется максимум при 490 нм, соответствующий хинонгидразонной форме азолигнина; в кислой среде фиксируется максимум при 370 нм (соответствующий азоформе хромофора) с одновременным подавлением максимума при 490 нм. М.П.П. – ε – азо- и хинонгидразонной форм азолигнина: $\varepsilon_{азо}$= 2988,5 л×моль×см$^{-1}$ и $\varepsilon_{хг}$=3165,6 л×моль×см$^{-1}$.

Таблица 1. Азофенол-хинонгидразонное равновесие азолигнинов

pH	Доля азоформы, %	Доля хинонгидразонной формы, %	Константа равновесия, отн. ед.
4,0	77,4	22,6	3,22
7,0	73,7	26,3	2,64
8,0	70,8	29,2	2,29
12,0	54,4	45,6	1,13
1 н NaOH	49,4	50,6	0,92

Обе формы существования указанных хромофоров в азолигнинах четко проявляются лишь в дифференциальных спектрах поглощения. В интегральных спектрах четкие максимумы поглощения отсутствуют.





(I)

Одной из практически важных характеристик лигнина является показатель конденсированности того или иного препарата, т.е. наличие свободных или замещенных положений 5 ароматического кольца. Определение этой характеристики препаратов лигнина до наших работ было либо трудоемко, либо многостадийно. Нами на основе реакции лигнина с солью диазония разработана экспрессная спектрофотометрическая методика анализа содержания неконденсированных фенольных единиц в лигнинах.

Сущность предлагаемой методики заключается в том, что при титровании структур типа I в щелочной среде солью диазония происходит линейное возрастание оптической плотности раствора азолигнина вплоть до насыщения свободных 5-х положений ароматического ядра лигнина. Затем наблюдается излом на кривой титрования, соответствующий протеканию побочной реакции арилирования в щелочной среде при избытке диазокомпоненты (с выделением газообразного азота без образования азохромофора согласно вышеприведенной схеме реакции) [3].

Результаты анализа различных лигнинов представлены в таблице 2.

Исходя из значений показателя неконденсированности различных лигнинов была разработана методика анализа двухкомпонентных смесей лигнинов [8]. Эта методика, основанная на сочетании методов весового и спектрофотометрического определения лигнина, впервые позволила с высокой точностью определить, например, компонентный состав смеси лиственного и хвойного лигнинов в отработанных черных щелоках (табл. 3).

Таблица 2. Результаты анализа неконденсированности препаратов лигнина

Препарат лигнина	Условный моль препарата	Степень неконденсированности	
		мольный %	ммоль ДСК на 1 г препарата
Сульфатный лигнин сосны	180	37,5±1,5	2,083
Лигносульфоновые кислоты	283	47,0±2,0	1,678
Натронный лигнин сосны	180	22,5±2,5	1,250
Сульфатный лигнин осины	180	16,0±1,5	0,833
Гидролизный лигнин	180	10,0±1,0	0,556
Лигнин механического размола березы	180	8,0±1,0	0,444
Диоксанлигнин ели	180	10,4±1,0	0,578
Лигнин Пеппера сосны	180	16,0±1,5	0,888
Диоксанлигнин лиственницы ядровый	180	17,5±1,5	0,972
Этаноллигнин осины	180	16,0±1,5	0,888
Бутаноллигнин осины	180	8,0±1.0	0,444
Гидротропный сосны	180	14,5±1,5	0,806

Таблица 3. Определение соотношения лигнинов хвойных и лиственных пород в промышленных черных щелоках сульфат-целлюлозного производства

Образец	Содержание лигнина хвойных пород, %	Содержание лигнина лиственных пород, %
Щелок 1	79±1	21±1
Щелок 2	68±1	32±1
Щелок 3	75±1	25±1

Разработанная методика анализа неконденсированности лигнина позволила оценить динамику изменения данной характеристики лигнина при различных воздействиях, например, в условиях щелочной варки [9, 11] или биохимических обработок древесины [10].

Применение двух независимых методов – реакции азосочетания лигнина и щелочного нитробензольного окисления – показало, что биологическое воздействие на молекулу лигнина имеет сложный характер и является частным случаем окислительного воздействия на фенольные полимеры, подчиняясь основным его закономерностям, т.е. конкуренции процессов сшивки фенольных единиц и деструкции полимера на более низкомолекулярные фрагменты. Процессы деструкции лигнина становятся доминирующими при потере массы древесины более 10% [10].

Исследование реакции азосочетания на модельных соединениях с использованием различных солей диазония [13] позволило установить возможность оценки общей неконденсированности ароматического ядра лигнина путем применения высокоактивных солей диазония, например, диазотированного 2,4-динитроанилина [12]. Результаты титрования некоторых препаратов лигнина ДДНА представлены таблице 4 и показывают, что общее количество неконденсированных положений в ароматическом ядре гваяцилпропанового фрагмента лигнина колеблется в пределах 80–120 мольных процентов (из 300), что значительно превышает количество неконденсированных 5-х положений ароматического ядра, определенных титрованием раствором ДСК. По разности получаемых величин при титровании различными диазореагентами возможно определение суммарного количества 2-х и 6-х положений гваяцилпропанового фрагмента, весьма реакционноспособных при проведении реакций лигнина в кислой и слабокислой среде [12].

Заключение

Таким образом, исследование спектральных свойств образующегося при азосочетании лигнина хромофора и его таутомерных превращений позволило применить эту интересную цветную реакцию лигнина для разработки ряда новых спектрофотометрических методик структурно-функционального анализа этого весьма лабильного полимера фенольной природы, получить новую количественную информацию о строении лигнина.

Таблица 4. Характеристика неконденсированности некоторых препаратов лигнина

Препарат лигнина	Мольный процент диазокомпоненты		Количество диазокомпоненты, ммоль/г лигнина		Суммарное количество неконденси-рованных положений 2 и 6
	ДСК	ДДНА	ДСК	ДДНА	
Сульфатный лигнин сосны	37,5	120	2,083	7,211	5,128
Органосольвентный (спирт) лигнин осины	8,0	112	0,444	5,660	5,216
Лигносульфоновые кислоты	47,0	142	1,678	5,070	3,392
Гидролизный лигнин, активированный щелочной обработкой	10,0	80	0,556	4,448	3,892

Список литературы

1. Лебедев К.К. // Сб. тр. ЦНИЛХИ. Горький, 1965. 16. С. 36–52.
2. Браунс Ф.Э.,Браунс Д.А. Химия лигнина. М., 1964. С. 45–79.
3. Никитин В.М. // ДАН СССР. 1965, 160, №2. С. 359–363.
4. Гоготов А.Ф. // Химия древесины. 1985. №5. С. 66–69.
5. Гоготов А.Ф. // Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 39–52.
6. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. // Химия древесины. 1985. №5. С. 110–111.
7. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. №3. С. 279–285.
8. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. // Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 75–81.
9. Лужанская И.М., Гоготов А.Ф. // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. №5. С. 519–521.
10. Гоготов А.Ф., Дьячкова С.Г., Медведева С.А., Бабкин В.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. №5. С. 497–500.
11. Козлов И.А., Гоготов А.Ф., Маковская Т.И. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. № 6. С. 606–608.
12. Гоготов А.Ф. // Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 83–88.
13. Гоготов А.Ф. / Дис. … докт. хим. наук. Красноярск, 1998.

РЕАКЦИЯ КОНДЕНСАЦИИ БАРБИТУРОВЫХ КИСЛОТ С КОМПОНЕНТАМИ ХРОМОФОРНОЙ СИСТЕМЫ ЛИГНИНА

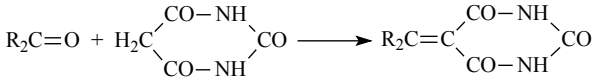
А.Ф. Гоготов, В.А. Бабкин

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: alfgoga@irk.ru

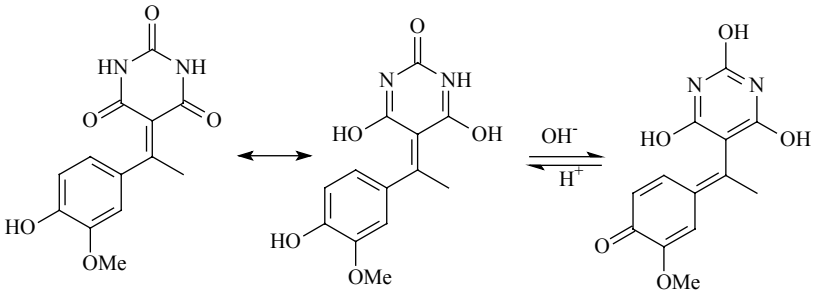
Отличительной особенностью лигнина является наличие своеобразной хромофорной системы, образующейся вследствие окислительно-восстановительных и гидролитических превращений исходного полимера *in vivo,* протекающих при химической переработке древесины, в частности, в процессах щелочной и кислотной делигнификации и при иных экстремальных воздействиях на древесный комплекс. Наличие высокореакционноспособных карбонильных функциональных групп различной природы как в боковой цепочке, так и в кольцах позволяет использовать те или иные селективные цветообразующие реагенты для модификации и исследования лигнина. Из монографии [1] известно, что еще в 1946 г. японскими исследователями была открыта реакция лигнина с барбитуровыми кислотами и предложена гипотетическая схема этой реакции. Сравнительно мягкие условия протекания реакции взаимодействия барбитуровых кислот (БК) с древесиной и яркий цветовой эффект данной реакции побудил более подробно заняться исследованием данной реакции. В 90-х гг. XX в. реакция лигнина с барбитуровыми кислотами была подробно исследована нами (в Иркутском институте химии СО РАН) [2].

В данном докладе обобщено поведение как основных, так и относящихся к категории минорных карбонильных компонентов хромофорной системы лигнина в условиях конденсации с барбитуровыми кислотами (БК).

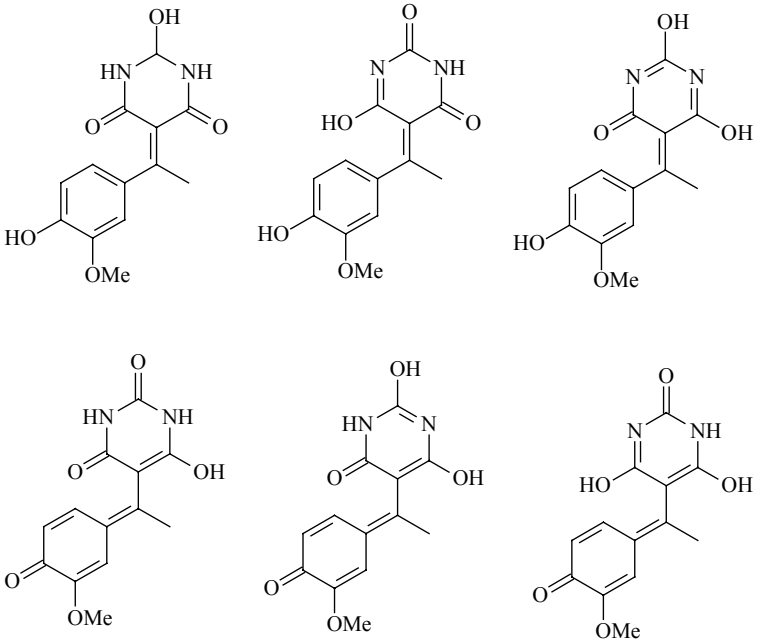
Как следует из обзора по химии барбитуровых кислот [3], характерной для метиленактивной группы БК является реакция конденсации с карбонильными группами, и протекает она по общей схеме:



С использованием модельных карбонилсодержащих соединений – ванилина, бензальдегида, коричного альдегида, хинонов и хинонметидов методами элементного анализа, масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии доказано, что реакция БК с ванилином протекает по альдегидной группе количественно [2]. Однозначно показано, что полученный продукт конденсации БК и ванилина – ВБ – подвержен кислотно-основной таутомерии по схеме:



Таутомерным формам ВБ соответствуют молярные показатели поглощения: $\varepsilon_1(\lambda_1=395\text{нм}) = 2{,}49\cdot10^4$ л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$; $\varepsilon_2(\lambda_2=474$ нм$) = 7{,}38\cdot10^4$ л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$, которые значительно превосходят МПП других известных окрашенных соединений, например, м.п.п. азованилина – $2{,}0\times10^1$ л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$ [4]. Установлено, что этерификация фенольного гидроксила в положении 4 ароматического кольца подавляет способность полученных барбитуратов к кислотно-щелочной таутомерии, т.е. алкилированные по фенольному гидроксилу альдегиды дают производные, имеющие в видимой области спектра один максимум поглощения, интенсивность которого не зависит от pH среды [5]. Также определено, что кислотно-основной таутомерии подвержен не только ароматический фрагмент ВБ, но и гетероциклический, образующий как трикето-, так и моногидрокси- и дигидрокси- формы согласно схемам [6]:



При исследовании таутомерных превращений продуктов конденсации лигнинов с БК получены спектры с максимумами поглощения в видимой области спектра [5]. Помимо диоксанлигнина осины с БК реагируют диоксанлигнин ели, органосольвентный лигнин осины, выделенный водно-этанольной смесью при кислом катализе, а также лигнин осины, подвергнутой автогидролизу и выделенный диоксан-водной (9 : 1) смесью (табл. 1).

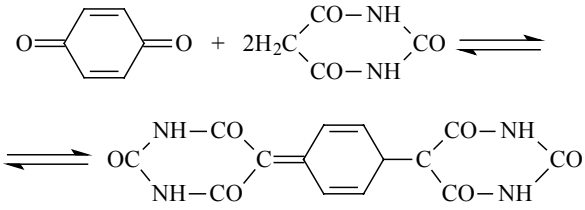
Технические лигнины в реакцию конденсации с БК не вступают. При титровании лигнина барбитуровой кислотой [7] кривые титрования аналогичны кривым титрования солями диазония [8], т.е. на полученной зависимости присутствует точка излома прямолинейности, соответствующая точке насыщения. При титровании лигнина барбитуровой кислотой на линейной зависимости изменения оптической плотности при титровании наблюдается излом при расходе БК ~ 0,1 ммоль/г лигнина [0,08 ммоль для pH12 и ~0,11-0,12 ммоль/г для pH 1] [7]. Таким образом, установлена аналитическая применимость реакции лигнина с БК для его структурно-функционального анализа.

Таблица 1. Характеристика барбитуратов препаратов лигнина

Мягковыделенный препарат барбитурата лигнина	Длина волны максимумов поглощения, нм	
	λ_1	λ_2
Диоксанлигнин осины	420	606
Диоксанлигнин ели	434	588
Органосольвентный (спирт) лигнин осины	454	592
Лигнин автогидролиза осины	373	588

Помимо мягковыделенных лигнинов (табл. 1) с БК реагирует и лигнин древесины и древесной волокнистой массы (ТММ, ХТММ, ДДМ и др.), т.е. так называемый связанный лигнин, окрашивая древесный комплекс в яркие цвета. На основе данного явления с использованием известного уравнения Кубелки-Мунка была разработана экспрессная методика количественного анализа состава бумажных композиций [7, 9, 10] (табл. 2).

Помимо альдегидов с БК активно взаимодействуют и другие структурно-функциональные фрагменты молекулы лигнина [2]. Реакция *пара*-хинона с эквимолярным и двукратным количеством БК является примером образования окрашенных неустойчивых соединений БК с карбонильными соединениями согласно схеме [11, 12]:



Другим возможным цветообразующим компонентом хромофорной системы лигнина при взаимодействии с БК могут выступать обнаруженные в лигнинах ароматические сложноэфирные группировки, которые, как показал эксперимент, образуют окрашенные производные, однако весьма неустойчивые и легко расщепляющиеся.

Таблица 2. Результаты анализа и условия обработки бумажных композиций барбитуровой кислотой

Бумага	$K/S_{н.}$	$K/S_{обр.}$	$\Delta K/S$	Температура, °С	Время, мин	Кол-во ДМ, %масс.
Газетная	20,8	228	207,2	70	20	69,2
Книжно-журнальная	10,1	151	140,9	70	20	51,5

Таким образом, установлено, что помимо сопряженных альдегидных групп другие карбонилсодержащие модельные соединения образуют при взаимодействии с БК неустойчивые слабоокрашенные хромофоры. С учетом их концентрации в лигнинах вклад их в общее поглощение продуктов конденсации весьма непостоянен и незначителен.

Заключение

Проведено исследование реакции конденсации барбитуровой кислоты с различными лигнинами, а также индивидуальными карбонильными соединениями, моделирующими как основные фрагменты хромофорной системы лигнина – ароматическими альдегидами, так и относящиеся к категории минорных – хинонными, хинонметидными, а также со сложноэфирными группами. Определены качественные и количественные характеристики образующихся в результате исследуемой реакции хромофоров и их стабильность. Показано, что несмотря на многовариантность реакции барбитуровой кислоты с карбонильными фрагментами лигнина основной в данном взаимодействии является конденсация метиленактивного соединения со структурами кониферилового (или синапового) альдегида. Исследование данной реакции позволило разработать достаточно корректные и экспрессные методики анализа лигнина и лигноцеллюлозных композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браунс Ф., Браунс Д. Химия лигнина. М., 1964. С. 45–79.
2. Гоготов А.Ф., Заказов А.Н., Бабкин В.А. // Химия древесины. 1992. №2–3. С. 44–46.
3. Левина Р.Я., Величко Ф.К. // Успехи химии. 1960. №8. С. 929–971.
4. Гоготов А.Ф. // Химия древесины. 1985. №5. С. 66–69.
5. Гоготов А.Ф., Заказов А.Н., Бабкин В.А. / ИВУЗ. Лесной журнал. 1998. №1. С. 106–110.

6. Гаврилова Г.А., Чипанина Н.Н., Гоготов А.Ф., Турчанинов В.К. // Известия АН, Сер. хим. 1997. №4. С. 769–775.
7. Гоготов А.Ф., Заказов А.Н., Бабкин В.А. // ИВУЗ. Лесной журнал. 1997. №6. С. 109–116.
8. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. // Химия древесины. 1985, №5. С. 110–111.
9. Гоготов А.Ф. Дис. … докт. хим. наук. Красноярск, 1998.
10. Gogotov A.F., Zakazov A.N., Babkin V.A. // 7-th ISWPC, Poster Present, Beijing, 1993.
11. Гоготов А.Ф. // Химия и технология растительных веществ: Тезисы докладов. Сыктывкар, 2000. С. 8.
12. Гоготов А.Ф. // Химия растительного сырья. 2000. №4. С. 17–20.

«ИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ» КАК ВАРИАНТ ПОВЫШЕНИЯ ВЫХОДА АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЛИГНИНА

И.А. Козлов[1], Н.А. Неверова[2], А.Ф. Гоготов[2], В.А. Бабкин[2]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)

[2]Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: alfgoga@irk.ru

Повышение селективности окисления лигнина и, как следствие, выхода целевых продуктов является наиболее важным и актуальным в развитии процессов целенаправленной переработки лигнина до ароматических альдегидов. В данном направлении в последнее десятилетие выполнены довольно эффектные разработки, которые касались как выбора окислителя, так и подбора катализаторов процесса окисления. Наиболее результативным и впечатляющим итогом этих поисков оказалось применение гомогенных катализаторов – антрахинона или *о*-фенантролина – в процессе щелочного окисления древесины и выделенных технических лигнинов нитробензолом (НБ) [1, 2]. Совместное применение окислительно-восстановительных и межфазных катализаторов позволило почти в два раза (с 39,0 до 74,5%)

повысить выход ароматических альдегидов – ванилина и сиреневого альдегида – при окислении лиственной древесины. Но высокий расход относительно дорогих катализаторов – антрахинона или о-фенантролина (3–5%) даже при высоких показателях выхода целевых продуктов заставил продолжать поиски в данном направлении с целью снижения удельных затрат на повышения выхода ценных оксиальдегидов – полупродуктов синтеза лекарств и других практически важных производных.

Целью настоящей работы является расширение ассортимента возможных эффективных добавок и испытание новых классов соединений, способных оказать положительное воздействие на процесс окислительной деструкции лигнина и повысить тем самым выход ароматических альдегидов. В качестве базового процесса окисления лигнина до ароматических оксиальдегидов был взят как наиболее селективный классический процесс щелочного нитробензольного окисления (ЩНБО) древесины осины. Ранее нами показано [3], что применение некоторых добавок при ЩНБО древесины осины существенно влияет на выход альдегидов. В качестве добавки в настоящей работе была использована виолуровая кислота (ВК) – продукт взаимодействия барбитуровой кислоты (БК) с нитритом натрия. ВК, в отличие от БК, не является товарным продуктом, но простота ее получения – простым смешением БК с нитритом натрия в присутствии минимального количества воды [4] – открывает возможность ее получения на стадии приготовления реагентов в производстве альдегидов окислением лигнина.

Экспериментально зависимость влияния расхода ВК на общий выход альдегидов и выход сиреневого альдегида при ЩНБО древесины осины представлена в таблице.

Результаты таблицы показывают, что ВК оказывает существенное положительное воздействие на процесс ЩНБО древесины осины. При этом как суммарный выход ароматических оксиальдегидов, так и выход сиреневого альдегида имеют экстремум при расходе ВК 3,5%.

Зависимость выхода ароматических альдегидов от расхода ВК

Расход ВК, % к массе а.с.д.	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Общий выход альдегидов	39,0	45,1	56,7	57,9	59,1	60,3	64,8	49,8	48,5	47,0
Выход СА, % к лигнину	31,0	36,0	45,3	46,0	47,6	51,0	54,2	40,0	39,8	38,2

Весьма близкое совпадение полученных результатов с ранее полученными данными по ЩНБО древесины осины в присутствии антрахинона [2] позволяют предположить, что в исследуемом процессе ВК претерпевает ряд превращений, в результате которых из нее образуются по аналогии со схемой превращений антрахинона «антрахинон – дианион антрагидрохинона – бирадикал антрагидрохинона» радикальные частицы, близкие по строению и активности ныне широко применяемым высокоактивным нитроксильным радикалам. В пользу такого предположения говорят данные спектральных исследований ВК при различных pH.

В работе [2] отмечалось, что восстановленные формы катализаторов ЩНБО лигнинов – дигидроксиантрацен (или дигидрофенантролин) – активно участвуют в дезактивации образующихся из фрагментов лигнина радикальных частиц, чем препятствуют радикальной сшивке и способствуют повышению выхода альдегидов. Ранее, в процессе исследования щелочной делигнификации древесины [5–10], протекающей в сходных с ЩНБО условиях, когда роль окислителя играет растворенный в щелочи кислород, было однозначно установлено, что превращения лигнина носят радикальный характер. Применяемые при щелочной делигнификации добавки восстановительной природы (сульфиды, полисульфиды, амины и т.д.) играют роль ингибиторов развивающихся по цепному механизму радикальных процессов, чем способствуют обрыву цепей и ускорению тем самым варочного процесса. Поэтому в теоретическом плане процесс щелочной делигнификации в присутствии добавок, ускоряющих делигнификацию, представляет собой процесс ингибированного окисления [11]. Поскольку предполагаемая нами генерация нитроксильных радикалов из виолуровой кислоты в условиях ЩНБО является одной из наиболее вероятных форм участия ВК в данном окислительном процессе, то не исключено активное участие образующихся «нитрокси-радикалов» в торможении радикальных процессов, протекающих в условиях исследуемого процесса щелочной деструкции лигнина. В обсуждаемом процессе ЩНБО, осуществляемом в присутствии ВК, по уже принятой аналогии роль ингибитора играют продукты превращения ВК. Резкое повышение выхода альдегидов при окислении лигнина в системе «ЩНБО—ВК» позволяет считать, что применение ингибированного окисления лигнина имеет при соответствующем подборе ингибитора

большие перспективы. Высказанные предположения относительно природы превращений ВК и лигнина в процессе ЩНБО в настоящее время проверяются, и не исключено, что предложенная схема будет подтверждена и уточнена.

Аналогичный характер зависимости выхода альдегидов от расхода как антрахинона (*о*-фенантролина), так и ВК показывает, что повышение расхода восстановителя свыше 3,5% приводит к падению выхода альдегидов вследствие восстановления реагента-окислителя, т.е. нитробензола.

Заключение

Таким образом, среди доступных и относительно недорогих реагентов обнаружено соединение – виолуровая кислота, которая в условиях щелочного нитробензольного окисления лигнина лиственных пород позволяет существенно увеличить выход ароматических альдегидов, особенно сиреневого альдегида. Характер воздействия виолуровой кислоты на процесс селективного окисления лигнина древесины, в первую очередь по количественным параметрам процесса, во многом совпадает с процессом каталитического нитробензольного окисления исходной древесины.

Список литературы

1. Гоготов А.Ф., Маковская Т.И., Бабкин В.А. // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. №5. С. 870.
2. Гоготов А.Ф., Рыбальченко Н.А., Маковская Т.И., Бабкин В.А. // Известия АН. Серия хим. 1996. №12. С. 3004–3007.
3. Гоготов А.Ф., Маковская Т.И., Бабкин В.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. №3. С. 187–192.
4. Наметкин С.С. Гетероциклические соединения. М., 1981. 356 с.
5. Чупка Э.И. Дис. … докт. хим. наук. Л. 1974. 535 с.
6. Чупка Э.И., Каминская
7. В.М., Долматов В.А., Никитин В.М. // Химия и использование лигнина. Рига, 1974. С. 264–270.
8. Чуйко Г.В., Чупка Э.И., Никитин В.М. Химия и использование лигнина. Рига, 1974. С. 289–291.
9. Шадынская О.В., Чупка Э.И. // Химия древесины. 1984. №6. С. 104–105.
10. Лужанская И.М., Сергеев А.Д., Чупка Э.И. // 7-я Всесоюзн. конф. по химии и использованию лигнина: Тез. докл. Рига, 1987. С. 102–103.
11. Лужанская И.М. Дис. … канд. хим. наук. Л., 1989. 189 с.
12. Ашмор П.А. Катализ и ингибирование химических реакций. М., 1966. 498 с.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ БИОДЕГРАДАЦИИ ЛИГНИНА ГРИБОМ *PANUS TIGRINUS*

В.В. Шутова, Д.А. Кадималиев, В.В. Ревин

Мордовский госуниверситет им. Н.П. Огарева, Саранск, 430019 (Россия) e-mail: biotech@moris.ru

В настоящее время в нашей стране стоит острая проблема утилизации лигноцеллюлозных материалов. Однако биодеградация лигнина – довольно сложный процесс, зависящий от штаммовых особенностей грибов. В последние годы развивается новое направление по исследованию роста лигнинразрушающих грибов на недревесных лигнинсодержащих субстратах. Процессы деструкции растительных субстратов, имеющих различное соотношение лигнина, целлюлозы, гемицеллюлозы и пектинов, грибами могут различаться, и поэтому важно выявить пути и причины, обусловливающие своеобразные процессы деградации в конкретном случае для конкретного гриба. Для этого в своей работе мы проводили обработку лигнинцеллюлозных субстратов лигнолитическим грибом *Panus tigrinus* с последующим выделением продуктов биодеградации лигнина и их идентификацией.

В качестве субстратов для твердофазного культивирования *P. tigrinus* использовали различные отходы растительного происхождения: сосновые, березовые опилки, гузапаю, целлолигнин. Биологические пробирки с субстратом засевали инокулятом и инкубировали в термостате в течение 12 суток. Для идентификации продуктов деградации лигнина использовали тонкослойную хроматографию (ТСХ) экстрактов эфирных вытяжек субстратов, обработанных грибом *P. tigrinus*. Разделенные вещества проявляли диазотированным бензидином, их идентификацию проводили по значениям R_f и цвету полос.

Нами были обнаружены различные ароматические соединения с сирингильными и гваяцильными ароматическими ядрами. Продукты разрушения лигнина зависят от природы использованных субстратов. *n*-Оксибензальдегид присутствует в продуктах биодеградации лигнина всех субстратов. Это соединение образуется в результате

деметоксилирования и окислительного разрыва C_{α}–C_{β}-связи в пропановой цепочке кониферилового спирта.

Было показано, что состав продуктов биодеградации древесного сырья значительно отличается от продуктов биодеградации целлолигнина. В составе продуктов биодеградации древесных пород обнаружена ванилиновая кислота, причем ее появление в березовом субстрате зависит от продолжительности ТФК.

Салициловый альдегид, *п*-оксибензальдегид, ванилиновая кислота обнаружились в вытяжке из сосны с 6 по 12 сутки ТФК.

Состав продуктов биодеградации березы зависел от длительности культивирования. На 6 сутки были зафиксированы галловая кислота, *п*-оксибензальдегид, *о*-ванилин. Потом появилась ванилиновая кислота и салициловая кислота. К 12 суткам обнаружился *п*-оксибензальдегид.

Сравнительный анализ продуктов биодеградации лигнина сосны и березы в процессе ТФК указывает на то, что трансформация лигнина березы идет более интенсивно, так как лиственные породы деревьев являются естественным субстратом для грибов белой гнили.

Гриб *P. tigrinus* потребляет лигнин сосны хуже, чем лигнин березы. Соответственно, продукты биодеградации сосны усваиваются хуже и, вероятно, позже, после детоксикации. Это связано с присутствием в сосне токсичных для данного базидиомицета веществ, к которым, в частности, относятся смолистые вещества.

Для целлолигнина продуктами деструкции лигнина являются резорцин, салициловая кислота, *п*-оксибензальдегид. Присутствие салициловой кислоты и резорцина – веществ, отличающихся от продуктов разрушения лигнина деревьев, возможно, объясняется тем, что в этом отходе при получении фурфурола происходит сильная трансформация лигнина и целлюлозы, дезорганизация связей между ними.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ЛЬНЯНОГО СЫРЬЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИИ

М.И. Воронова, А.Н. Прусов, А.Г. Захаров, В.А. Падохин, Я.А. Аникин

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново (Россия) e-mail: miv@ihnr.polytech.ivanovo.su

В настоящее время эфиры целлюлозы широко используются в различных отраслях промышленности (оборонной, химической, лакокрасочной, нефтегазодобывающей, пищевой, текстильной и др.). Сложившаяся в настоящее время объективная экономическая реальность довольно остро ставит вопрос об обеспечения многих отраслей отечественного хозяйства дешевым целлюлозным сырьем. Наиболее оптимальным в этом направлении является путь рационального природопользования, глубокой переработки отечественного сырья и утилизации техногенных образований и отходов.

Использование льняной целлюлозы наиболее целесообразно, поскольку лен по содержанию целлюлозы занимает промежуточное положение между хлопком и древесиной. Если в хлопке содержится до 98%, а в древесине до 50% целлюлозы, то лен и отходы льняного производства (составляющие до 25%) содержат до 80% целлюлозы. В отличие от древесины хлопок и лен являются ежегодно возобновляемым растительным сырьем. Однако стоимость хлопковой целлюлозы и расходы на ее доставку из хлопкопроизводящих регионов высоки. В связи с вышеизложенным значительный интерес представляют исследования, направленные на изучение возможности переработки всей биомассы лубяного сырья в техническую карбоксиметилцеллюлозу.

В настоящей работе исследована возможность синтеза Na-КМЦ из исходного сырья – закостренного льняного волокна, подвергнутого только механической активации без химического выделения целлюлозы (без разделения на компоненты). Изучено влияние интенсивности механической обработки на реакционную способность льняного сырья к карбоксиметилированию. Кратность обработки ПЦ в

мельнице-активаторе ударно-импульсного нагружения составляла 1–5 циклов. Линейная скорость нагружения равнялась 40 м/с.

Na-КМЦ получали различными способами, при этом в качестве растворителя для получения раствора гидроксида натрия использовали воду, водно-органические смеси в различных соотношениях.

Изучено влияние параметров механической обработки лубяного сырья, а также состава реакционной среды на способ получения эфира целлюлозы. Показано, что как от интенсивности механического воздействия на лубяное сырье, так и от введения органического растворителя в состав реакционной смеси зависит способ получения карбоксиметилцеллюлозы. Установлены параметры механической обработки и состава реакционной среды для высокомодульного и низкомодульного способов получения натрийкарбоксиметилцеллюлозы с высокой (низкой) степенью полимеризации и степенью замещения 0,6–1,0. В зависимости от способа и интенсивности механической активации исходного лубяного сырья растворимость полученных образцов технической Na-КМЦ находилась в пределах от 30 до 90 масс%, содержание основного вещества – 40-44 масс%, степень полимеризации 700–1200. При растворении в воде образцы Na-КМЦ образуют густой устойчивый гель, содержащий некоторое количество включений.

ОРГАНОСОЛЬВЕНТНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПИХТЫ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА TiO_2

В.Г. Данилов, С.А. Кузнецова, О.В. Яценкова, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)
e-mail: inm@krsk.infotel.ru

Органосольвентные окислительные способы делигнификации древесины позволяют решить экологические проблемы за счет использования экологически чистых окислителей (кислород, озон, пероксид водорода) и организации замкнутых технологических схем производства целлюлозы с регенерацией органических растворителей.

В процессах органосольвентной делигнификации в системе пероксид водорода – уксусная кислота наряду с кислотными катализаторами [1–3], применяются комплексы металлов переменной валентности [4, 5]. Каталитическое действие этих соединений связывают с образованием промежуточных пероксокомплексов, инициирующих реакции окисления лигнина. Имеются сообщения об использовании в водно-щелочной и водно-спиртовой средах TiO_2 в качестве катализатора делигнификации технических целлюлоз [6], химически измельченной древесной массы [7] и жмыха сахарного тростника [8].

Целью настоящей работы являлось изучение процесса делигнификации древесины пихты в уксуснокислых растворах в присутствии пероксида водорода и катализатора TiO_2.

В качестве исходного сырья использовали древесину пихты в виде стружки (фракция 5мм<d<10 мм) или опилок (фракция 2–5 мм). Состав древесины (в % от массы а.с.д.): целлюлоза – 50,3%; лигнин – 27,7%; гемицеллюлозы – 15,4%; экстрактивные вещества – 6,8%. В качестве варочных растворов использовалась смесь 30% CH_3COOH + 35% H_2O_2 в мольном соотношении (H_2O_2/CH_3COOH) от 0,1 до 0,9 и TiO_2, в качестве катализатора количествах 0,5–2,0% от массы а.с.д.

Варка проводилась в металлическом реакторе емкостью 0,2 л при температурах 90–140°С и продолжительности 2–3 часа с вариацией гидромодуля от 5 : 1 до 20 : 1. Анализ полученного волокнистого продукта проводился по общепринятым методикам [9].

Было изучено влияние следующих параметров процесса делигнификации древесины пихты: температура, количество TiO_2, величина гидромодуля, мольное соотношение H_2O_2/CH_3COOH на выход и состав целлюлозосодержащего продукта.

Из таблицы 1 следует, что при температурах 120 и 130°С степень делигнификации древесины пихты при трех часовой варке достигает соответственно 98,9 и 94,1%, а содержание целлюлозы в волокнистом продукте составляет 89,4 и 87,9%.

Из таблиц 2 и 3 следует, что для получения волокнистого продукта с выходом 48,4–53,6%, степенью делигнификации 91,8–98,7% и содержанием целлюлозы 83,5–89,5% варку древесины пихты следует проводить при температуре 130°С в течение 2–3 ч в варочном растворе с содержанием TiO_2 0,5% от массы а.с.д.

Таблица 1. Влияние температуры и продолжительности варки древесины пихты при гидромодуле 15 : 1 на выход твердого продукта, степень делигнификации (СД) и содержание в нем целлюлозы и лигнина

Температура варки, t °C	Продолжитель-ность. варки, ч	Выход твердого продукта, %*	Содержание целлюлозы, %**	Содержание лигнина, %**	СД
90	2	92,6	45,9	26,7	12,9
	3	91,6	49,1	26,8	13,6
100	2	88,7	45,4	25,7	19,7
	3	81,9	48,6	19,9	42,6
110	2	71,8	57,7	22,4	43,4
	3	60,0	68,8	15,7	66,8
120	2	40,5	87,6	2,7	96,1
	3	38,6	89,4	0,8	98,9
130	2	36,5	84,6	5,3	93,7
	3	34,0	87,9	4,8	94,1
140	2	36,2	80,8	6,7	91,2
	3	32,5	82,7	4,4	94,8

Примечание: * – от массы а.с.д.; ** – от массы а.с. твердого продукта.
Состав варочного раствора: смесь 30% уксусной кислоты + 35% раствор H_2O_2 (мольное соотношение H_2O_2/CH_3COOH= 0,5) + TiO_2 2% от массы а.с.д.

Таблица 2. Влияние количества катализатора TiO_2 и продолжительности варки древесины пихты при 120°C и гидромодуле 15 : 1 на выход твердого продукта и содержание в нем основных компонентов

Выход и состав твердого продукта	Количество катализатора TiO_2, % от массы а.с.д.					
	0,5		1,0		2,0	
	Продолжительность варки, ч					
	2	3	2	3	2	3
Выход, %*	65,7	52,3	58,7	49,0	40,5	38,6
Содерж. цел., %**	70,3	81,7	76,5	86,1	87,6	89,4
Содерж. лигнина,%**	11,4	2,1	6,4	1,4	2,7	0,8
Степень делигнифик.	73,7	96,2	86,9	97,5	96,1	98,9

Примечание: * – от массы а.с.д.; ** – от массы а.с.твердого продукта. Состав варочного раствора: смесь 30 % уксусной кислоты + 35% раствор H_2O_2 (мольное соотношение H_2O_2/CH_3COOH = 0,5).

Как следует из таблицы 4, гидромодуль является важным технологическим параметром процесса варки древесины. Так трех часовая варка при невысоком гидромодуле (5 : 1, 7,5 : 1 и 10 : 1) дает волокнистый продукт с низкой степенью делигнификации и высоким

содержанием лигнина, поскольку при низком гидромодуле ухудшаются условия массопереноса [10]. В процессе варки при высоком гидромодуле (15 : 1) получен волокнистый продукт с высоким выходом (53,6%) и низким содержанием лигнина (4,4%).

Представленные в таблице 5 данные показывают, что наиболее оптимальное соотношение окислителя к органическому растворителю (H_2O_2/CH_3COOH) в варочном растворе равно 0,5.

Таблица 3. Влияние количества катализатора TiO_2 и продолжительности варки древесины пихты при 130°С и гидромодуле 15 : 1 на выход твердого продукта и содержание в нем основных компонентов

Выход и состав твердого продукта	Количество катализатора TiO_2, % от массы а.с.д.							
	0,5		1,0		1,5		2,0	
	Продолжительность варки, ч							
	2	3	2	3	2	3	2	3
Выход, %*	53,6	48,4	42,6	39,8	40,1	35,8	36,5	34,0
Содерж. цел., %**	83,5	89,5	84,7	83,9	78,1	86,9	84,6	87,9
Содерж. лигнина,%**	4,4	0,8	4,5	1,8	12,0	7,2	5,3	4,8
Степень делигнифик.	91,8	98,7	93,7	97,3	83,1	90,9	93,7	94,1

Примечание: * – от массы а.с.д.; ** – от массы а.с.твердого продукта. Состав варочного раствора: смесь 30% уксусной кислоты + 35% раствор H_2O_2 (мольное соотношение H_2O_2/CH_3COOH = 0,5) + катализатор.

Таблица 4. Влияние гидромодуля и продолжительности варки древесины пихты при 130°С на выход твердого продукта и содержания в нем основных компонентов

Выход и состав твердого продукта	Гидромодуль варки							
	5 : 1		7,5 : 1		10 : 1		15 : 1	
	Продолжительность варки, ч							
	2	3	2	3	2	3	2	3
Выход, %*	57,8	70,8	53,6	55,6	56,6	54,3	53,6	48,4
Содерж. целл.,%**	54,1	53,2	58,3	59,6	66,1	69,4	83,5	89,5
Содерж. лигнина,%**	35,2	37,7	34,4	29.8	25,9	22,0	4,4	0,8
Степень делигниф	28,4	6,0	35,1	41,7	48,4	57,9	91,8	98,7

Примечание: * – от массы а.с.д., ** – от массы а.с. твердого продукта.
Состав варочного раствора: смесь 30% уксусной кислоты + 35% раствор H_2O_2 (мольное соотношение H_2O_2/CH_3COOH = 0,5) + TiO_2 0,5% от массы а.с.д.

Таблица 5. Влияние мольного соотношения H_2O_2/CH_3COOH на степень делигнификации древесины пихты, выход твердого продукта и содержание в нем основных компонентов при температуре варки 130°С и гидромодуле 15 : 1

Выход и состав твердого продукта	Мольное соотношение H_2O_2/CH_3COOH							
	n=0,1		n=0,3		n=0,5		n=0,7	
	Продолжительность варки, ч							
	2	3	2	3	2	3	2	3
Выход, %*	87,3	87,1	62,3	52,9	53,6	48,4	25,3	21,6
Содержание целлюлозы, %**	56,1	55,9	67,6	82,5	83,5	89,5	64,6	71,7
Содержание лигнина, %**	44,9	25,6	10,4	7,7	4,4	0,8	20,6	7,4
Степень делигнификации	0,4	21,3	76,9	85,7	91,8	98,7	84,3	93,4

Примечание: * – от массы а.с.д.; ** – от массы а.с. твердого продукта. Состав варочного раствора: смесь 30% уксусной кислоты + 35% раствор H_2O_2 + TiO_2 0,5% от массы а.с.д.

Выводы

Осуществлен подбор технологических режимов процесса окислительной делигнификации древесины пихты в уксуснокислых растворах в присутствии пероксида водорода и катализатора TiO_2, обеспечивающих получение целлюлозного продукта с приемлемым выходом и высоким содержанием целлюлозы при сокращении продолжительности процесса варки.

Оптимальными режимами процесса делигнификации пихты являются: температура 130°С, гидромодуль 15 : 1, мольное соотношение H_2O_2/CH_3COOH = 0,5, количествоTiO_2 0,5% от массы а.с.д. продолжительность 2–3 ч. В этих условиях варки получен волокнистый продукт с содержанием целлюлозы 89,5%, лигнина 0,8% и степенью делигнификации 98,7%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baurich Chr., Fischer K., Fiehn G., Pensold S. // Zellst. und Pap. 1992. Vol. 41. №2. P. 88–92.
2. Benar Priscila, Schuchardt Ulf // Cellul. Chem. and Technol. 1994. Vol. 28. №4. P. 435–444.
3. Vazquez Gonzalo, Antorrena Gervasio, Gonzalez Julia, Freire Sonia // J. Wood Chem. And Tchnol. 1997. Vol. 17. №1-2. P.147–162.

4. Суворова С.И., Леонова М.О., Шапиро И.Л., Пен Р.З. // Известия вузов. Лесной журнал. 1996. №1-2. С. 22–26.
5. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kozlov I.A., Taraban'ko V.E., Ivanchenko N.M., Alexandrova N.B. // Catalysis Today. 2002. 2718. P. 1–8.
6. Denilson Da Silva Perez, Reinaldo Ruggiero, Antonio Eduardo H. Machado, A.Normamode, Stephane Grelier, Alain Castellan // Proceedings of Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. 3–6 September, 2000. Bordeaux 1, France. P. 281–285.
7. Denilson Da Silva Perez, Reinaldo Ruggiero, Antonio Eduardo H. Machado, Aziz Nourmamode, Stephane Grelier, and Alain Castellan // Proceedings of Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. 3–6 September, 2000. Bordeaux 1, France. P. 275–279.
8. Castellan A., D.da Silva Perez, Nourmamode A., Grelier S., Terrones M.G.H., Machado A.E.H. and Ruggiero R. // J. Braz. Chem. Soc. 1999. Vol. 10, №3.P. 197–202.
9. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.А., Аким Э.Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965, 411 с.
10. Тимермане Г.Б., Пурина Л.Т., Иоелович М.Я., Трейманис А.П. // Химия древесины. 1992. №4–5. С. 40–46.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

М.В. Ефанов, Д.В. Дудкин, А.И. Галочкин

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656099 (Россия) e-mail: dudkin@chemwood.dcn-asu.ru

Известно, что азотсодержащие производные лигнина обладают ионообменными свойствами и могут быть использованы в качестве сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов и органическим красителям [1]. Основными недостатками этих продуктов являются: сравнительно низкая обменная емкость и механическая прочность.

Для получения азотсодержащих сорбентов с количественным выходом предложено обрабатывать гидролизный лигнин аммиачным раствором персульфата аммония в мягких условиях при 20°С в течение 1–5 суток [2]. Кроме гидролизного лигнина, доступным сырьем для

получения азотсодержащих сорбентов может служить древесина малоценных пород (осина, береза).

Ранее были получены азотсодержащие сорбенты на основе опилок древесины осины при взаимодействии с аммиачным раствором персульфата аммония механохимическим способом и изучена их сорбционная способность по отношению к ионам некоторых тяжелых металлов [3]. Установлено, что полученные азотсодержащие производные древесины обладают повышенной сорбционной способностью к изученным катионам металлов.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования сорбционной способности азотсодержащих производных древесины березы, полученных при окислении древесины аммиачным раствором персульфата аммония и кислородом воздуха в среде аммиака механохимическим способом.

Азотсодержащие сорбенты на основе вторичных древесных отходов получали двумя способами. По первому способу опилки древесины березы совместно с персульфатом аммония (из расчета 0,2 г активного О /г древесины) подвергали интенсивному механическому измельчению на вибрационной мельнице в среде 25% раствора аммиака (в расчете 0,9 г NH_3 /г древесины) в течение 10–100 мин. По второму способу опилки совместно с аммиаком (в расчете 0,9 г NH_3 /г древесины) подвергали интенсивному механическому измельчению на вибрационной мельнице под давлением воздуха 3 атм в течение 10–100 мин.

Содержание азота в полученных продуктах определяли полумикрометодом Кьельдаля [4], а содержание карбоксильных групп – методом обратного кондуктометрического титрования по методике [5].

Характеристика полученных продуктов приведена в таблицах 1, 2.

Сорбционную способность полученных продуктов изучали методом установления равновесия [6]. В качестве исходных брали растворы нитратов соответствующих металлов концентрацией 0,01–0,1 г-экв·дм$^{-3}$. После установления равновесия (через 24 ч) концентрацию соответствующего катиона в растворе определяли комплексонометрически.

Таблица 1. Свойства азотсодержащих производных древесины березы (способ 1)

Образец	Условия окисления			Содержание, %	
	время, мин	количество NH_3, г/г древесины	количество активного О, г/г древесины	азота	карбоксиль–ных групп
1	10	0,9	0,2	1,76	3,63
2	50			3,11	5,47
3	100			5,32	16,3

Таблица 2. Свойства азотсодержащих производных древесины березы (способ 2)

Образец	Условия окисления			Содержание, %	
	время, мин	количество NH_3, г/г древесины	давление воздуха, атм	азота	карбоксиль–ных групп
4	10	0,9	3	1,10	2,72
5	50			1,17	6,00
6	100			1,45	8,10

Обменную емкость сорбентов рассчитывали по формуле:

$$COE=(C_н – C_р) \cdot V / 1000 \cdot g,$$

где СОЕ – статическая обменная емкость, мг-экв·г$^{-1}$; $C_н$ – концентрация иона металла в исходном растворе, г-экв·дм$^{-3}$; $C_р$ – концентрация иона металла в равновесном растворе, г-экв·дм$^{-3}$; V – объем равновесного раствора, см^3; g – масса навески сорбента, г.

При сравнении функционального состава продуктов, полученных по первому и второму способам оксиаммонолиза древесины видно, что окисление аммиачным раствором персульфата аммония протекает более полно, а полученные производные древесины содержат большее количество азота и карбоксильных групп (табл. 1, 2).

Как показывают результаты проведенных экспериментов по изучению сорбционной способности (табл. 3, 4), азотсодержащие производные древесины, полученные по 1 и 2 способам, обладают высокой сорбционной способностью по отношению к ионам изученных металлов. Причем их обменная емкость сравнима с емкостью ряда ионообменных смол (КУ-2) и зависит от содержания азота и карбоксильных групп в их составе (ср. табл. 1, 2 и 3, 4), что согласуется с литературными данными [3].

Найдено, что сорбционная способность азотсодержащих производных древесины березы, полученных по первому способу, несколько выше, чем для продуктов, полученных по второму способу оксиаммонолиза древесины, и составляет соответственно: 3,1–6,1 и 2,1–4,3 мг-экв/г (табл. 3, 4). Сорбция изученных металлов сорбентами, полученных окислительным аммонолизом древесины, мало зависит от их концентрации и увеличивается в ряду: Fe (II) < Zn (II) < Cd (II) < Cu (II) (табл. 3, 4). При этом поглощение ионов металлов из растворов азотсодержащими производными древесины приводит к изменению pH водных фильтратов, полученных после их сорбции (табл. 5).

Уменьшение pH фильтратов после сорбции и высокое содержание карбоксильных групп в составе азотсодержащих древесных сорбентов позволяет сделать вывод о том, что подвижные катионы водорода в их составе способны замещаться на ионы тяжелых металлов, т.е. полученные сорбенты связывают катионы металлов как иониты (табл. 5).

Таблица 3. Влияние концентрации металла в растворе на сорбционную способность азотсодержащих производных древесины березы (способ 1)

Концентрация катиона в исходном растворе ($C_н$), г-экв·дм$^{-3}$	СОЕ, мг-экв·г$^{-1}$			
	Cu^{+2}	Cd^{+2}	Zn^{+2}	Fe^{+2}
0,01	5,88	5,27	4,17	3,08
0,05	5,95	5,34	4,26	3,16
0,1	6,13	5,36	4,32	3,24

Таблица 4. Влияние концентрации металла в растворе на сорбционную способность азотсодержащих производных древесины березы (способ 2)

Концентрация катиона в исходном растворе ($C_н$), г-экв·дм$^{-3}$	СОЕ, мг-экв·г$^{-1}$			
	Cu^{+2}	Cd^{+2}	Zn^{+2}	Fe^{+2}
0,01	4,22	3,47	3,11	2,05
0,05	4,25	3,54	3,13	2,09
0,1	4,29	3,56	3,16	2,14

Таблица 5. Изменение pH раствора при сорбции катионов некоторых тяжелых металлов азотсодержащими производными древесины березы

Образец	Cu^{+2}		Cd^{+2}		Zn^{+2}		Fe^{+2}	
	1**	2**	1	2	1	2	1	2
1	5,0	4,7	5,0	4,7	5,0	4,6	5,0	4,9
3	6,0	4,8	6,0	4,8	6,0	4,5	6,0	4,7
4*	7,0	4,6	7,0	4,5	7,0	4,6	7,0	4,6
6*	7.0	4.8	7.0	4.4	7.0	4.4	7.0	4.8

Примечание: продукты 4–6* получены по способу 2; 1, 2** – pH исходного раствора и фильтрата, соответственно.

Таким образом, продукты окислительного аммонолиза древесины березы обладают высокой сорбционной способностью по отношению к ионам различных тяжелых металлов и могут быть использованы в качестве катионитов для их извлечения из разбавленных водных растворов.

Список литературы

1. Яунземс В.Р., Можейко Л.Н., Сергеева. В.Н. // Химия древесины. 1968. Вып. 2. С. 115–118.
2. А.с (СССР) № 363710. Способ получения азотсодержащих производных гидролизного лигнина. МКИ С08 G 1/00. Опубл. 1973. БИ №4.
3. Ефанов М.В., Клепиков А.Г. // ЖПХ. 2001. Т. 74. №2. С. 340–342.
4. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1975. 211 с.
5. Можейко Л.Н., Сергеева В.Н. и др. // Химия древесины. 1969. Вып. 3. С. 139–142.
6. Гаркуша Д.Г., Кузнецов П.М., Фогилева Р.С. // ЖАХ. 1974. №11. С. 2295–2298.

ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ УПРУГО-ДЕФОРМАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Р.М. Ахметханов, Р.Г. Кадыров, К.С. Минскер

Башкирский государственный университет, ул. Фрунзе, 32, Уфа, 450074 (Россия) e-mail: rektor@bsu.bashedu.ru

Древесно-целлюлозные материалы (ДЦМ) являются надежным источником возобновляемого сырья. Однако не все материалы, образующиеся в процессе переработки древесины, стеблей растений, используются рационально. Кроме того, не полностью используются ресурсы отходов деревообработки – опилки и вторичные целлюлозные материалы – бумага, картон и др. [1].

Существуют экологические проблемы при повторном использовании отходов целлюлозных материалов (бумага, картон). Их регенерация осуществляется «мокрыми» способами, в результате чего образуется большой объем экологически опасных вод. При получении материалов на основе отходов деревообработки (листы, плиты) в качестве связующих используют токсичные термореактивные фенольные смолы. Кроме того, эти материалы не представляется возможным переработать повторно. Проблема качества получаемых материалов также связана с недостаточной дисперсностью целлюлозных наполнителей.

Одним из способов решения проблемы эффективной переработки возобновляемого древесно-целлюлозного сырья является получение на их основе однородных высокодисперсных материалов диспрегированием в условиях упруго-деформационного воздействия (УДВ).

Диспергирование древесно-целлюлозных материалов (древесные опилки, бумага, картон, хлопчатобумажная ткань и др.) в условиях УДВ проводили в одношнековом роторном дипергаторе конструкции ИХФ РАН [2].

Индивидуально древесно-целлюлозные материалы в условиях УДВ не диспергируются. Даже из опилок при малых степенях загрузки диспергатора (20–30%) получалась спрессованная масса в виде гранул и лент, не представляющая практического интереса. Между тем, получение высокодисперсного материала оказалось возможным при

переработке древесно-целлюлозного сырья в присутствии не менее 25% масс. полиэтилена высокого давления (ПЭВД). Нижний предел температуры переработки ограничен температурой плавления ПЭВД (100–110°С), верхний предел температуры переработки определялся термоустойчивостью сырья (не менее 190°С). Оптимальные условия диспергирования, при которых образуется однородный высокодисперсный продукт, – температура по зонам аппарата 130–130–70°С; степень загрузки диспергатора не более 60%; минимальная скорость вращения шнека – 35 об/мин. Повышение степени загрузки и скорости вращении шнека ухудшало дисперность материала, а также отрицательно сказывалось на технологичности процесса.

Анализ дисперсности полученных порошковых материалов показал, что средний размер частиц лежит в интервале от 95 до 1090 мкм. Размер частиц определяется природой древесно-целлюлозного материала и содержанием активатора измельчения, в частности, ПЭВД.

Увеличение содержания ПЭВД приводит к повышению дисперсности получаемого материала. При одинаковом содержании ПЭВД наиболее высокодисперсный порошок получен при совместном упруго-деформационном диспергировании бумаги или картона. В этом случае средний размер частиц составляет 95–215 мкм, при переработке древесных опилок образуется порошок с достаточно большим средним размером частиц (1090 мкм).

Анализ морфологии образующихся частиц свидетельствует, что они имеют преимущественно рыхлую асимметричную форму с достаточно высокой удельной поверхностью (до 2,2 $м^2/г$). Увеличение содержания ПЭВД способствует образованию частиц более симметричной формы.

Изучение реологических свойств полученных дисперсных ДЦМ по показателю текучести расплава (ПТР) четко показало, что при содержании в ПЭВД 35–40% масс. и более смесевые композиции приобретают способность к течению расплава, при этом с увеличением содержания ПЭВД показатель текучести расплава повышается.

В случае использования порошков, полученных из картона в смеси с ПЭВД, наблюдалось синергическое повышение ПТР, максимальное значение ПТР – при содержании ПЭВД в ДЦМ – 95%. Для смесей, полученных простым механическим смешиванием

индивидуальных порошков картона и ПЭВД, наблюдается аддитивная зависимость ПТР от соотношения компонентов.

Указать четко конкретные причины синергического повышения ПТР смесей картона с ПЭВД пока не представляется возможным, но можно предположить, что это является следствием изменения морфологии частиц порошка и эффекта лубриканта с стороны ПЭВД при упруго-деформационном диспергировании.

В ходе работы было найдено, что помимо ПЭВД модификатором диспергирования ДЦМ являются канифоль и парафин. В присутствии 30–60% канифоли или парафина древесно-целлюлозные материалы также подвергаются переработке в диспергаторе с получением высокодисперсного порошка. Температура переработки по зонам диспергатора определяется температурой плавления вводимой добавки: в случае использования канифоли – 120–130–70°С, а в случае использования парафина – 90–100–70°С.

Полученные методом УДД порошковые смеси ДЦМ с ПЭВД могут служить ценным вторичным сырьем для производства композиционных материалов. В порошковых смесях ПЭВД является связующим компонентом. Из смесей ДЦМ, содержащих более 35% масс ПЭВД, методом прессования были получены без технологических затруднений листовые и профильные изделия, при этом вследствие термопластичности композиционные материалы можно подвергать повторной переработке.

При применении метода упруго-деформационного диспергирования, удается получить высокодисперсный вторичный материал из использованных ламинированных картонных упаковок для пищевых продуктов типа «Tetra Pak» без применения дополнительных компонентов. Ламинирующий слой ПЭ в упаковке является вспомогательной добавкой при диспергировании картона и одновременно служит связующим компонентом при последующем получении листовых материалов методом горячего прессования.

Специальным свойством высокодисперсных порошков ДЦМ, имеющим перспективу практического применения, является их высокая удельная поверхность, что предопределяет их значительную поверхностную активность. Полученные порошки обладают высокой адсорбционной активностью по отношению к нефти и нефтепродуктам. В частности, степень набухания порошков нефтью в зависимости от вида исходного сырья и соотношения компонентов достигает 495%, в

связи, с чем они могут использоваться в качестве эффективных адсорбентов нефти и нефтепродуктов при ликвидации экологических аварий.

Таким образом, методом упруго-деформационного диспергирования с применением вспомогательных добавок можно эффективно перерабатывать различные древесно-целлюлозные материалы и получать высокодисперсные вторичные материалы, которые могут использоваться в качестве исходного сырья или добавок при производстве композиционных материалов, а также в качестве адсорбентов нефти и нефтепродуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия. М., 1990. Т. 2. С. 116–119.
2. Акопян Е.Л., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М., Ениколопян Н.С. // Доклады АН СССР. 1986. Т. 291. №1. С. 133–136.

ЛИГНИН ЗЛАКОВ: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

А.П. Карманов, Л.С. Кочева, М.Ф. Меркулова, Е.У. Ипатова, Л.И. Данилова

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, ГСП-2, 167982 (Россия)
e-mail: apk.chemi@ksc.komisc.ru

В общем объеме производства мировой целлюлозно-бумажной промышленности, составляющем порядка 300 млн тонн в год, существенную долю занимает выработка волокнистых полуфабрикатов, бумаги и картона из недревесного растительного сырья, в частности, из соломы однолетних растений семейства злаковых (примерно 10–15%). Солома как сырьевой источник целлюлозно-бумажной промышленности имеет ряд преимуществ по сравнению с древесиной, поскольку достаточно легко поддается переработке, практически не содержит смолистых веществ и является ежегодно возобновляемым отходом сельскохозяйственного

производства. Наибольшее распространение для варки целлюлозы и полуцеллюлозы из соломы получили сульфатный, натронный, сульфитный способы, метод взрывного автогидролиза и ряд других. Как известно, в основе любого способа варки лежит процесс делигнификации растительного сырья, в связи с чем важное значение имеет исследование химического поведения и структуры одного из основных компонентов растительной ткани – лигнина. В частности, лигнины травянистых растений исследованы крайне недостаточно. При этом следует отметить, что данные по химическому составу препаратов травянистых лигнинов не всегда однозначны, что объясняется морфологической изменчивостью в зависимости от вида растения, места его произрастания, периода вегетации, климатических и почвенных условий, состояния окружающей среды.

В предлагаемой работе приводятся результаты исследования химического состава и строения основных компонентов растительной ткани соломы овса, пшеницы и ржи. Химическое строение выделенных препаратов диоксанлигнина изучено методами ЯМР-С13-, ИК- и рК-спектроскопии, химанализа. Методами молекулярной гидродинамики проведены исследования конформационных свойств и установлены особенности топологической структуры макромолекул диоксан-лигнинов. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых способов практического применения лигнинов травянистых растений.

ВОДНО-ЭТАНОЛЬНАЯ ВАРКА ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ ЛИГНИНА КЛЕТОЧНЫХ ОБОЛОЧЕК

А.П. Карманов, Ф.В. Ивлиев, С.В. Загирова

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, ГСП-2, 167982 (Россия)
e-mail: apk.chemi@ksc.komisc.ru

Традиционные способы варки древесины с целью получения целлюлозы имеют ряд существенных недостатков. Поэтому параллельно с совершенствованием существующих варочных

процессов постоянно идут поиск и разработка новых способов делигнификации древесины. В последние годы особое внимание уделяется изучению органо-сольвентных способов делигнификации древесины, в том числе водно-этанольных, которые относятся к числу наиболее перспективных с точки зрения промышленной реализации.

Целью данной работы являлось изучение структурной организации лигнина клеточных оболочек древесины березы и влияния на нее процесса водно-этанольной варки. Исследование проведено в рамках ранее предложенного нами «динамического» подхода. Указанный подход заключается в сравнительном исследовании надмолекулярной структуры лигнина клеточных оболочек трахеид до и после варочного процесса с использованием методов синергетики и нелинейной динамики. Для варки использовалась щепа размером 10×1×1 мм, предварительно обессмоленная по общепринятой методике. Варки проводились в стальном автоклаве (емк. 40 мл) в изотермических условиях (T=150±2°C). Состав варочной смеси – вода – этанол в соотношении 1 : 1; катализатор – уксусная кислота. Модуль варки 1 : 8,3. Из образцов исходной и проваренной древесины были получены лигнинные скелеты по методу Давыдова. Ультратонкие срезы изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для установления параметров надмолекулярной структуры лигнина клеточных оболочек по данным электронной микроскопии были использованы методы Херста, Паккарда и Грассберга-Прокаччиа. Полученные данные о структурной организации лигнина использованы для реконструкциии динамики процесса лигнификации древесных клеток березы. Установлена роль явлений самоорганизации при формировании природного лигнина. Показано влияние водно-этанольной делигнификации на структуру лигнина клеточных оболочек и определены параметры структурной упорядоченности лигнина до и после делигнификации древесины.

ИЗУЧЕНИЕ АЦЕТИЛИРОВАННОЙ ХОЛОЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.В. Карпова[1], Н.Г. Базарнова[1], В.И. Маматюк[2]

[1]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656099 (Россия) e-mail: karpova@chemwood.dcn-asu.ru

[2]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, 630090 (Россия) e-mail: vim@nioch.nsc.ru

Ацилированная целлюлоза обладает рядом ценных свойств: влагостойкостью, гидрофобностью, устойчивостью к действию микроорганизмов, термопластичностью, поэтому она широко применяется в качестве связующего состава в плитных материалах.

В настоящей работе для изучения химических превращений древесины и ее компонентов в процессе ацилирования применен метод ИК-спектроскопии.

В работе изучались спектры ацетилированной холоцеллюлозы. Ацетилирование проводилось при 100°С с предварительной механохимической обработкой древесных опилок в шаровой мельнице в присутствии катализатора – перхлората магния, продолжительность синтезов варьировалась от 15 до 90 мин. Ацетилирование велось смесью уксусный ангидрид – уксусная кислота при соотношении реагентов 1 : 3 на гидроксильную группу [1]. Холоцеллюлоза выделялась из ацетилированной древесины надуксусной кислотой по [2].

Ацетаты целлюлозы изучены довольно широко. Однако применение ИК-спектроскопии ограничивается определением содержания ацетильных групп по интенсивности полосы поглощения валентного колебания С=О связи 1740 $см^{-1}$. В своей работе мы исследовали динамику изменения интенсивностей полос поглощения различных функциональных групп в ацетилированной холоцеллюлозе методом ИК-Фурье спектроскопии.

В спектре ацетилированной холоцеллюлозы наблюдаются изменения во всей средней ИК-области. На рисунке 1 приведены ИК-

спектры ацетилированной и исходной холоцеллюлозы древесины осины, с содержанием ацетильных групп от 42,5 до 5,2%.

Помимо значительного уменьшения интенсивности полосы валентных колебаний ОН-групп 3500-3000 $см^{-1}$ и увеличения интенсивности полосы карбонильной группы ~1745 $см^{-1}$, наблюдается перераспределения интенсивностей в области 1500-900 $см^{-1}$. Как видно на рисунке, изменение положения и интенсивностей полос наблюдается во всем интервале 1500–950 $см^{-1}$. При ацетилировании холоцеллюлозы понижается интенсивность и происходит сдвиг полосы 1466 $см^{-1}$. Появляется мощное поглощение около 1370, 1237 и 1215 $см^{-1}$. В области 12010-1190 $см^{-1}$ в производных ацетилированных образцов исчезает полоса 1203 $см^{-1}$, наблюдаемая в производной холоцеллюлозы. Значительно понижается интенсивность полос около 1113 и 1060 $см^{-1}$ и появляются полосы 1087 и 1050 $см^{-1}$. Практически исчезает поглощение в области 1025–990 $см^{-1}$.

Для установления точного положения и интенсивностей полос поглощения в спектрах изучаемых образцов мы построили их спектральные модели в области 1500–900 $см^{-1}$. Спектральная модель представляет собой набор N элементарных полос, каждая из которых характеризуется 4 параметрами: положением максимума, интенсивностью, шириной и долей Лоренцева-Гауссова контура. На рисунке 2 показана спектральная модель ацетилированной холоцеллюлозы с содержанием ацетильных групп 42,5%.

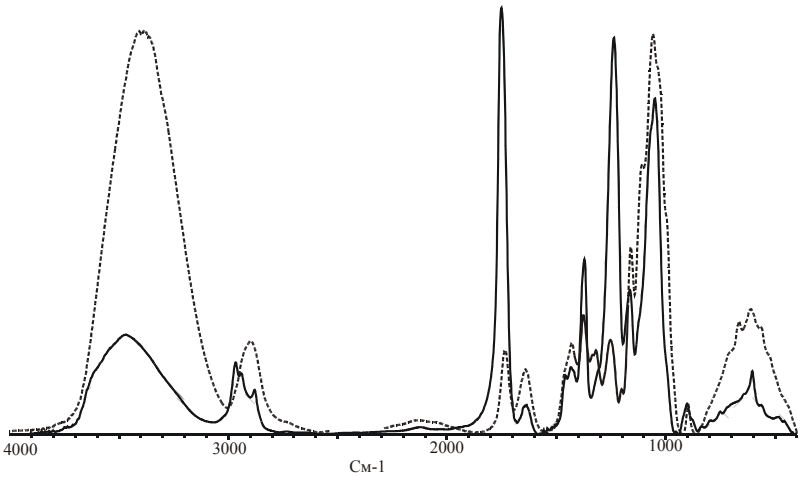


Рис. 1. ИК-спектры исходной (---) и ацетилированной холоцеллюлозы (——) древесины осины

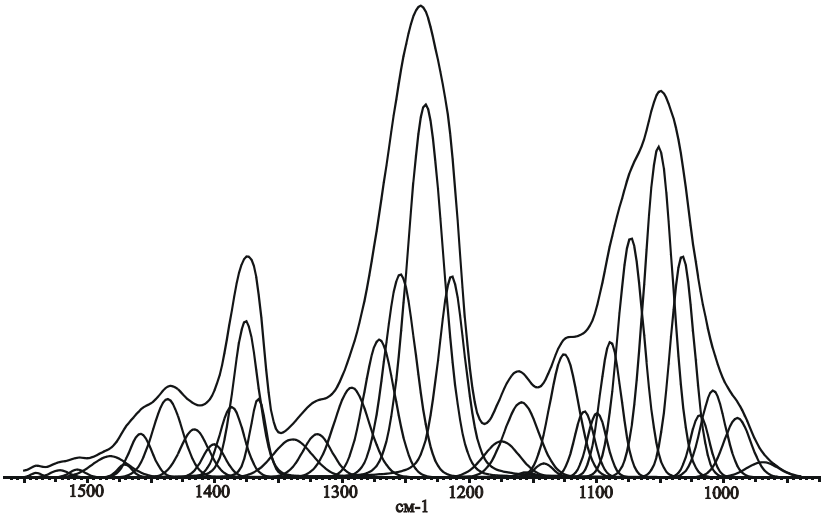


Рис. 2. Спектральная модель ацетилированной холоцеллюлозы (содержание ацетильных групп 42,5%) в области 1550–900 $см^{-1}$

Нами были построены зависимости интенсивностей индивидуальных характеристичных полос поглощения ацетильных групп от их процентного содержания в ацетилированной холоцеллюлозе (рис. 3). При переходе от низкозамещенной к высокозамещенной ацетилированной холоцеллюлозе наблюдается увеличение интенсивностей полос поглощения 1375 $см^{-1}$ (δ_S метильной группы), 1255 $см^{-1}$ (ν_{AS} C-O связи в ацетильной группе), 1072 $см^{-1}$ (ρ метильной группы). Происходит уменьшение интенсивностей полос 1450 и 1430 $см^{-1}$ (деформационные плоскостные колебания OH-групп), 1335 $см^{-1}$ (деформационные O-H в плоскости), а также полос поглощения 1115 $см^{-1}$ (валентные колебания C-O- связи C2H-O2H вторичной спиртовой группы), 1060 $см^{-1}$ (валентные колебания C-O связи в C3-O3H группе) 1015 и 1000 $см^{-1}$ (валентные колебания C-O связи в первичной спиртовой группе в различных конформациях) [3].

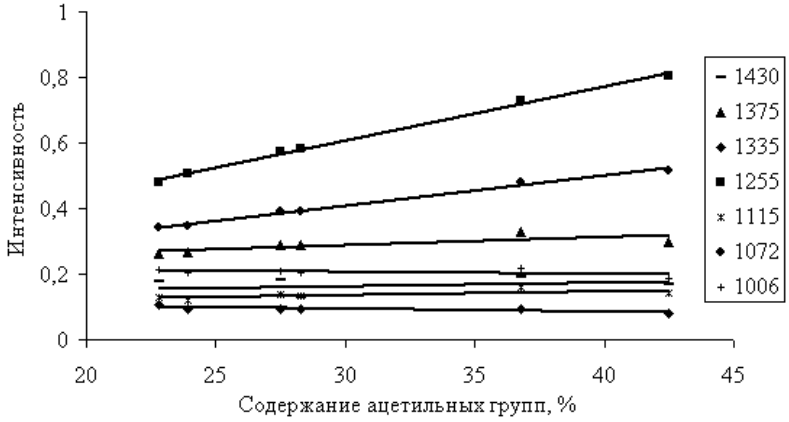


Рис. 3. Изменение интенсивностей некоторых индивидуальных полос поглощения ИК-спектров ацетилированной холоцеллюлозы

Выводы

1. В результате проделанной работы проведен сравнительный анализ ИК-спектров исходной и ацетилированной холоцеллюлозы осины.

2. Для изучаемых образцов в области 1500–900 $см^{-1}$ построены спектральные модели, представляющие собой наборы элементарных полос.

3. Установлены различия в положениях полос поглощения в ИК-спектрах ацетилированных образцов. В изучаемом диапазоне частот выявлены полосы, характеризующие поглощение

4. Установлены корреляции между спектральными характеристиками ацетилированных образцов холоцеллюлозы и данными химического анализа по содержанию ацетильных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базарнова Н.Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации: Дис. … докт. хим. наук. Красноярск, 1999. 380 с.
2. Оболенская А.В., Ельницкая Э.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
3. Marechal Y., Chanzy H. The hydrogen bond network in I_β cellulose as observed by infrared spectrometry // Journal of molecular structure. 2000. V. 523. P. 183–196.

ИНИЦИИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЖИДКОФАЗНОЙ СРЕДЕ УЛЬТРАЗВУКОМ

А.И. Киприанов

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) e-mail: kip@ppp.delfa.net

Получение целлюлозы из древесины и отбелка целлюлозы представляют собой процесс растворения лигнина и удаления его фрагментов из волокон целлюлозы. Используемые химические реагенты в значительной степени разрушают волокнистую и надмолекулярную структуру целлюлозы, загрязняют окружающую среду. Использование окислительных реагентов H_2O_2, O_3, O_2 приводит к неравномерности провара, к низкой степени отбелки целлюлозы. Несмотря на сложность строения лигнина, имеется всего несколько типов связей, при помощи которых структурные звенья лигнина связаны друг с другом. Наиболее распространенный тип связей представляет собой β-эфирарильные связи. Установление химического поведения лигнина в ультразвуковом поле представляет теоретический и практический интерес, особенно в направлении протекания гомолитических реакций с образованием свободных радикалов и с дальнейшей их рекомбинацией с участием структурных звеньев лигнина.

Химические эффекты ультразвука (частота > 16 кГц) в жидкой среде связаны с феноменом кавитации. Под акустической кавитацией понимают разрыв сплошности жидкости и возникновение отрицательных (растягивающих) давлений. Образовавшийся пузырек быстро схлопывается, при этом происходит локальное концентрирование кумулятивной энергии. Продолжительность схлопывания пузырька равна ~10^{-8} с, мгновенное значение температуры ~3400 К, электрический заряд на поверхности пузырька напряженностью до 10^{11} В/м. Кавитация приводит к возникновению высоко реакционно-способных радикальных частиц. В случае воды такими радикальными частицами являются атом водорода и гидроксильный радикал:

$$H_2O \longrightarrow {\bullet}H + {\bullet}OH + e^{\bullet}.$$

Модель физико-химических процессов, протекающих в кавитационном пузырьке и в прилегающем к нему объему жидкости (вода; вода +H_2O_2; O_3; O_2), включает элементарные акты, приводящие к образованию продуктов сонолиза воды: гомолитическое расщепление воды с образованием радикалов $^{\bullet}H$ и $^{\bullet}OH$, при рекомбинации которых образуется в том числе и пероксид водорода H_2O_2; образование гидроперекисных радикальных соединений при наличии в реакционной среде кислорода; взаимодействие радикальных продуктов сонолиза воды с пероксидом водорода; дальнейшие вторичные процессы возбуждения и перезарядки продуктов сонолиза воды. Таким образом, в водной среде, находящейся в поле ультразвуковых колебаний, присутствуют гидроксил-, пероксид- и другие радикальные частицы и соединения.

Гидроксил-радикал является мощнейшим окислителем, который может существовать в воде; обладая высоким окислительным потенциалом, гидроксил-радикал способен окислять практически все органические соединения. Вместе с этим гидроксил-радикал является типичным электрофилом и по этой причине легко вступает в реакцию с молекулами, содержащими ароматическое кольцо.

Параметры акустического поля: частота колебаний – от 18 до 22 кГц; интенсивность излучения – от 3,5 до 5,0 Вт/см^2; температура реакционной среды – не выше 30°C; давление в реакторе – от 10^5 до $1{,}5\times10^5$ Па.

Инициирование химических реакций превращения ароматических соединений – моделей структурных единиц лигнина древесины (фенил-β-галактопиранозид; дегидроизоэвгенол; 1-(4-гидроксифенол)-2-(2-метоксифенокси)-этанол-1) ультразвуковым воздействием в системах: H_2O; H_2O – CCl_4 указывает на радикальный механизм расщепления β-эфирарильной связи и замещения атомов водорода на хлор. Активными частицами являются продукты гомолитического разрушения молекул воды и четыреххлористого углерода: $^{\bullet}OH$, $^{\bullet}Cl$, $^{\bullet}CCl_3$. Образующиеся при звукохимической обработке в системе H_2O – CCl_4 модельного ароматического димера 1-(4-гидроксифенол)-2-(2-метоксифенокси)-этанол-1 его хлорпроизводные с различной степенью замещения далее деградируют путем окислительной димеризации с образованием углерод-углеродных связей между ароматическими димерами и возникновением хиноидных конденсированных структур.

Первыми исчезают 2,4-; 2,5-; 2,6-дихлорфенолы; затем 4-хлор-1,1-бензендиол; 3,5-дихлор-2-гидроксибензальдегид; 3- и 4-хлорфенолы. Следовательно, возможна активная детоксикация ультразвуком производственных стоков, содержащих хлорированные вещества.

Прикладные аспекты применения ультразвука

1. Влияние УЗК на массопроводность.

Капиллярная диффузия, или массопроводность, является лимитирующей стадией при пропитке куска древесины или волокна целлюлозы реагентом при делигнификации и отбелке. Между диаметром капилляра и частотой УЗК, при которой возникает кавитация в устье данного диаметра, существует зависимость

$$Ø = (\nu/\omega)^{0,5}, \text{ м},$$

где ν – вязкость жидкости в капилляре, $м^2/с$; ω – частота УЗК, Гц; $с^{-1}$.

В древесине и целлюлозе диаметр микрокапилляров от 5 до 10 мкм; частота УЗК, необходимая для возникновения кавитации в устье капилляра, при этом составляет ~ 20 кГц. Пропитка кусков древесины размером 25×20×5 мм, начальной влажностью $W_н$=30% при температуре 30°С показала следующее:

Условия обработки	Степень пропитки, % при продолжительности обработки, мин.			
	10	30	60	90
В поле УЗК	70	82	87	93
Без УЗК	37	47	60	67

Таким образом, наблюдается увеличение скорости пропитки щепы в акустическом поле на 30–40%, и степени пропитки за одинаковый период на 50–60%.

2. Отбелка сульфатной целлюлозы гипохлоритом натрия в поле УЗК

Показатели	Продолжительность обработки, мин.						
	0	2	4	6	8	10	12
Содержание активного хлора в реакторе, г/л:							
без УЗК	0,60	0,59	0,58	0,57	0,566	0,565	0,564
в поле УЗК	0,60	0,54	0,50	0,46	0,41	0,36	0,31
Перманганатная жесткость целлюлозы (число Каппа):							
без УЗК	49,4	48,0	47,2	46,5	38,9	38,8	38,6
в поле УЗК	49,4	36,4	30,7	26,1	20,0	16,4	12,1
Температура в реакторе, °С	17,0	17,6	18,0	19,0	20,0	21,0	22,0

Сравнительные данные по темпам расходования активного хлора при обработке целлюлозы в акустическом поле подтверждают радикальный механизм образования частиц $^{\bullet}Cl$ и активное расходование их на окислительные реакции с лигнином; такие же результаты получены по снижению перманганатной жесткости целлюлозы в процессе обработки ее гипохлоритом натрия в поле УЗК.

3. Обезвреживание стоков отбельных производств, содержащих хлорорганические соединения, в поле УЗК.

В системе H_2O возможен сонолиз смеси хлорированных фенолов. При продолжительности обработки ~6 минут максимальная степень деградации хлорароматических соединений достигала 86%. Ультразвуковая обработка водных растворов пентахлорфенола, тетрахлоргваякола, тетрахлоркатехола и 2,3,4,6-тетрахлорфенола показала, что на начальной стадии обработки в поле УЗК происходит гидроксилирование ароматического кольца; далее, в зависимости от строения образующегося гидроксициклогексадиенового радикала происходит замещение атомов хлора или метоксильной группы на гидроксил. Образующиеся ди- и тригидроксилированные хлорфенолы разрушаются с расщеплением ароматического ядра и образованием щавелевой, гидроксибутановой, малеиновой, суциновой и фумаровой кислот. Хлор элиминирует в водную среду в виде хлор-аниона.

Производственные стоки отбельных производств целлюлозных предприятий после обработки в поле УЗК полностью детоксированы и пригодны для обработки на ступени биологической очистки. После биологической очистки сточные воды пригодны для замкнутого цикла в данном производстве.

ВОЗДЕЙСТВИЕ АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ НА АНАТОМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ДРЕВЕСИНЫ ДУБА

Н.Н. Коновалова, Н.Т. Коновалов, В.В. Стасова, Г.Ф. Антонова

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка (Россия)
Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Красноярск (Россия)

Одним из предварительных приемов, используемых для усиления последующего действия химических реагентов на древесину, может быть воздействие на нее акустических колебаний. Однако данных об изменениях структурных элементов древесины при таком воздействии почти не имеется. Особенно это касается воздействия ультразвука при непосредственном контакте генерирующего устройства с древесиной в воздушной среде.

Целью данной работы было изучение влияния акустических колебаний на анатомическую структуру древесины дуба черешчатого.

Бруски древесины размером 10×5×2 см торцевой частью помещали под источник акустических колебаний (21–24 кГц) и подвергали воздействию ультразвука в течение 15 и 35 мин. Для микроскопических наблюдений были сделаны срезы в нескольких местах образца, на разных расстояниях от датчика. На поперечных, радиальных и тангентальных срезах отмечали наличие или отсутствие изменений в структуре элементов древесины. Структура и цветные реакции древесины оказались сходными во всех исследованных точках. Измерения морфометрических показателей отдельных элементов древесины исходной древесины и древесины, подвергнутой акустическим колебаниям, проводили на 5–10 годичных слоях с помощью микроскопа МБИ-15 при увеличении в 1000 раз, используя окуляр-микрометр. В качестве изучаемых анатомических характеристик были выбраны: толщина стенок ранних трахеид и стенок волокон либриформа, площадь поперечных сечений полостей волокон либриформа, пористость массива либриформа, т.е. процента объема, приходящегося на полости волокон в общем массиве ткани. Измерение пористости либриформа проводили по методу, описанному А.А. Яценко-Хмелевским (1954).

Кроме того, были проведены гистохимические тесты на лигнификацию в целом (окрашивание крезил-виолетом, дающим

разную окраску в зависимости от распределения красителя внутри ткани и доступности хромофорных групп) и отдельные типы лигнина (реакция на гваяцил-пропановые единицы лигнина с флороглюцином по Визнеру и реакция на сирингил-пропановые единицы с перманганатом по Меуле).

При внешнем осмотре образца древесины, подвергнутого ультразвуку в течение 15 мин под небольшим увеличением (лупа х8), видимых изменений структуры не выявлено, однако наблюдалось изменение окраски в виде пятен. С увеличением длительности действия акустических колебаний локальное повышение температуры ведет к появлению пятен «подгаров» внутри брусков. После 35 мин воздействия ультразвука древесина более темная по сравнению с исходной (без обработок), широкие лучи имеют коричневый цвет, открытые полости сосудов не отличаются по цвету от окружающей древесины, тиллы в виде желтоватых прозрачных тонких пленочек без видимых при небольшом увеличении изменений.

Основной мишенью действия акустических колебаний, как показывают измерения анатомических параметров древесины дуба, являются волокна либриформа. Под действием ультразвука разрыхляются срединные пластинки, нарушается структура оболочек. В толще оболочек появляются радиальные и концентрические трещины. Это приводит к некоторому увеличению толщины волокон либриформа и существенному сокращению объема внутренней полости волокна. Так, толщина стенок волокон увеличивается с 4.86 ±0.23 мкм у исходной древесины до 5.04 ± 0.10 мкм и 5.23 ± 0.10 мкм соответственно для 15 и 35 мин акустического воздействия. При этом площадь поперечного сечения полости уменьшается с 11.01 ± 0.72 мкм^2 до 3.36 ± 0.16 мкм^2 и 3.97 ± 0.31 мкм^2 . Измерения пористости массива либриформа дают еще более показательную картину: под действием ультразвука происходит резкое уменьшение объема полостей в процентах от общего массива ткани. Пористость всего массива либрифрма сокращается с 10,44 ± 0,82% до 4,38 ± 0,26% и 4,70 ± 0,49% соответственно для тех же экспозиций.

Гистохимические реакции с крезил-виолетом показали, что срединные пластинки волокон либриформа остаются синими, как и в исходной древесине, но выглядят более широкими. Основная часть вторичного утолщения оболочки имеет фиолетовый (фиалковый) цвет, что свидетельствует об образовании полимерной формы красителя в

результате появления большого количества свободных хромофорных групп вследствие либо механического разрыхления структуры оболочки, либо каких-то разрушений в структуре полимеров клеточной оболочки.

Окраска с флороглюцином не отличается от окраски необработанной древесины: ярко окрашены окружности крупных сосудов, трахеиды ранней древесины, срединные пластинки в либриформе. Тиллы окрашиваются более интенсивно по сравнению с исходной древесиной. Можно заключить, что под действием ультразвука данной интенсивности гваяцильные единицы лигнина заметных изменений не претерпевают.

Окрашивание древесины перманганатным реактивом по Меуле выявило ряд особенностей по сравнению с исходной необработанной древесиной. Вместо равномерного ярко-красного окрашивания массива волокон либриформа наблюдается интенсивная окраска срединных пластинок волокон либриформа, тогда как основная толща клеточных стенок окрашивается гораздо слабее. При этом, как обычно, интенсивно окрашиваются оболочки поздних трахеид, в ранней древесине окраска более слабая, тиллы и окружности крупных сосудов, как всегда, не окрашены.

Можно предположить, что либо сирингильные структурные единицы лигнина волокон либриформа подверглись окислению под действием ультразвука, либо (на что указывает реакция с крезил-виолетом) изменение окраски связано с разрыхлением структуры стенок волокон. Однако сохранение интенсивности окраски срединных пластинок, несмотря на некоторое их расширение, скорее всего свидетельствует о влиянии ультразвука на сирингильные фенилпропаноидые структурные единицы лигнина. Поскольку под влиянием ультразвука температура древесины повышается, возможным объяснением такому явлению могли бы служить наблюдения при изучении природы взаимодействия целлюлозы и лигнина при термической обработке древесины и защитной роли клеточной стенки для компонентов ткани [1]. Как отмечают авторы, при высоких температурах возникает возможность более тесного сближения сегментов композиции (древесного вещества). При этом для гваяцильных единиц лигнина условия взаимодействия с целлюлозой более выгодны, чем для сирингильных. Если к тому же принять во внимание, что наличие в ароматическом ядре лигнина второго

метоксила (например, сирингильные структуры) способствует более полному распаду эфирных арил-алкильных связей между фенилпропановыми звеньями [2] при температурах 150–320°С, предположение о деструкции лигнина сирингильного типа под влиянием ультразвука имеет все основания.

Таким образом, акустические колебания в течение 15 и 35 мин одинаково влияют на структуру древесины: в либриформе резко уменьшаются размеры полости клеток и пористость либриформа, форма полости волокон становится щелевидной, в оболочках волокон наблюдаются радиальные и концентрические трещины. Увеличение времени экспозиции усиливает эффект ультразвука данной мощности незначительно. Ранняя древесина, судя по слабо изменяющейся толщине клеточных оболочек, не изменяется. Ультразвуковое воздействие оказывает влияние на содержание (или структуру) лигнина, локализованного в волокнах либриформа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домбург Г.Э., Скрипченко Г.Н.. Шарапова Т.Е. Химия древесины. 1983. №3. С. 70–76.
2. Домбург Г.Э., Шарапова Т.Е., Россинская Г.А., Сергеева В.Н. // Химия древесины. 1974. №15. С. 94–100.
3. Яценко-Хмелевский А.А. Основы и методы анатомического исследования древесины.М.-Л., 1954.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТАВ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПИРТОВЫХ ЭКСТРАКТОВ ДРЕВЕСИНЫ ДУБА

Н.Н. Коновалова, Н.Н. Коновалов, Т.Н. Вараксина, Г.Ф. Антонова

Институт физики твердого тела РАН, п. Черноголовка
Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Красноярск

Известно, что водно-тепловая обработка древесины, часто используемая как предварительный этап при ее химической переработке, вызывает заметные изменения в химическом составе

компонентов древесной ткани и влияет на состав и количество извлекаемых веществ.

В работе исследовалось влияние температуры и времени обработки древесины дуба черешчатого на состав фенольных веществ, извлекаемых спиртом и спирто-водной смесью (65%). Щепа (4×0,5×0,5 см) подвергалась воздействию температур 125, 150, 170, 190 и 210°С в термостате в условиях постоянного увлажнения. Длительность термообработки составляла 1, 2 и 3 ч, а при 125°С варьировала от 1 до 16 ч. Щепа либо размалывалась до опилок, которые затем экстрагировали спиртом в аппарате Сокслета, либо использовалась для спирто-водной экстракции при комнатной температуре в течениt 7 дней. Аликвоту экстракта высушивали под вакуумом и сухой остаток обрабатывали водой, а затем хлороформом (3 раза). Водный слой после фильтрации и подкисления до pH 2,5–3 обрабатывали эфиром (3 раза). Эфирные слои объединяли и высушивали на воздухе. Сухой остаток растворяли в аликвоте ацетона и использовали для определения фенолокислот. Содержание фенолов в водном слое после хлороформа (общие фенолы), в водном слое после обработки эфиром (связанные фенолы) и в растворе ацетона (свободные фенолы) определяли по методу, позволяющему определять фенолы в присутствии белка. Для построения калибровочной кривой использовали тирозин. Содержание конденсированных таннинов – катехинов, составляющих основу дубильных веществ древесины дуба, определяли с ванилин-соляной кислотой. После удаления спирторастворимых веществ древесину экстрагировали горячей водой с последующим определением в экстрактах фенолов и их состава. Все расчеты проводили на сухой вес исходной древесины.

Влияние температуры на древесину дуба исследовалось при фиксированной выдержке 1 ч. С повышением температуры от 125 до 190°С количество общих фенолов, извлекаемых спиртом, увеличивается с 3,5 до 4,8%. При этом меняется состав фенолов и соотношение свободных и связанных фенольных компонентов, так как повышение температуры вызывает деструктивные процессы в древесине, что ведет к уменьшению количества связанных фенолов и, соответственно, к возрастанию содержания фенолокислот. Так, содержание фенолокислот в спиртовом экстракте после термообработки при 150°С составляло 0,36% от сухих веществ, тогда как после обработки при 210°С это значение достигало 1,3%. Однако

общий выход фенольных соединений при повышении температуры до 210°С падает.

С повышением температуры в спиртовом экстракте увеличивается количество конденсированных таннинов. В пределах изученных температур такое увеличение достигает 2,5 раз.

Количество фенольных соединений, растворимых в горячей воде (после удаления спирторастворимых фенолов), с повышением температуры обработки снижается. Так, при 125°С их выход составил 7,5%, тогда как при 210°С только 2,1%. Деструктивное воздействие температуры отражается и на соотношении свободных и связанных фенолов.

Увеличение продолжительности термообработки при 150°С от 1 до 3 ч ведет к повышению выхода катехинов, общих фенолов, извлекаемых спиртом и спирто-водной смесью, а также свободных и связанных фенольных соединений. При 170°С с увеличением длительности термообработки усиливается глубина термической деструкции. Поэтому смена растворителя приводит к разным эффектам экстракции. Так, увеличение продолжительности воздействия температуры 170°С от 1 до 3 ч вызывает снижение выхода спирто–растворимых общих и связанных фенолов, тогда как количество фенолокислот увеличивается. При использовании в качестве экстрагента спирто-водной смеси снижается выход всех форм фенолов, что говорит об избирательности извлечения компонентов и, следовательно, изменении состава свободных фенолов с увеличением длительности термообработки при высокой температуре.

Увеличение продолжительности термообработки при 125°С от 2 до 12 ч ведет к увеличению выхода катехинов более чем в 2 раза. Однако дальнейшее увеличение воздействия даже такой невысокой температуры вызывает снижение их выхода на 15–20%. Количество связанных фенолов постоянно снижается, тогда как выход фенолокислот увеличивается до 8-часовой экспозиции, а затем тоже уменьшается.

Таким образом, при выборе режима температурной обработки древесины дуба нужно исходить из цели последующего использования экстрактивных фенольных соединений.

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ МОДИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ

Л.С. Кочева[1], О.В. Броварова[1], И.И. Шуктомова[2], Н.Г. Рачкова[2], А.П. Карманов[1]

[1]Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, ГСП-2, 167982 (Россия)
e-mail: apk.chemi@ksc.komisc.ru

[2]Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, ГСП-2, 167982,
e-mail: taskaev@ib.komisc.ru

Проблема загрязнения окружающей среды тяжелыми и радиоактивными металлами и их соединениями весьма актуальна для большинства территорий Европейского Севера. Одна из проблем больших городов – техногенные загрязнения воды, воздуха и почвы – становится все более острой и для Республики Коми. Хотя на территории республики нет предприятий атомной энергетики, в результате деятельности которых образуются представляющие основную опасность искусственные долгоживущие радионуклиды (изотопы Cs, Sr и др.), вопрос радиационного загрязнения также актуален. Например, долгоживущими естественными радионуклидами чрезвычайно обогащены межпластовые воды месторождения тяжелой нефти (пос. Водный). На территориях с повышенным естественным радиационным фоном, расположенных в зонах средней тайги и тундры, в различных видах растений (сосновые, березовые, брусничные, плауновые, бобовые, кипрейные, ивовые, зонтичные, злаковые, осоковые, мхи и др.) накапливаются значительные количества изотопов урана, радия и тория. В связи с этим разработка способов получения высокоэффективных сорбентов тяжелых и радиоактивных металлов представляется весьма актуальной задачей.

В последнее время наметилась тенденция к созданию сорбентов тяжелых и радиоактивных металлов из полисахаридсодержащего сырья (кокосовая скорлупа, свекловичный жом, солодковые ростки, пшеничные отруби, биомасса мицелиальных грибов, скорлупа грецких

и кедровых орехов и др.) как альтернатива сорбентам, используемым в промышленных масштабах (цеолиты, активные угли, анальцимсодержащие сорбенты и др.). Как правило, недостатками предлагаемых технологических решений являются ограниченность сырьевых источников, низкий выход продукта и достаточно высокая его стоимость, определяемая технологией получения и дальнейшей переработки исходного сырья.

Нами разрабатываются новые материалы – био- и бионеорганические сорбенты, основой которых является носитель растительного происхождения. В качестве сырьевого источника использованы недревесные виды растений – однолетние злаковые, мхи и лишайники. Показаны способы модификации растительного сырья. Дана физико-химическая характеристика исходного сырья и полученных продуктов. Приведены данные по удельной поверхности и характеристики сорбции-десорбции разработанных материалов в отношении тяжелых (хром, железо) и радиоактивных (уран, радий, торий) элементов. В таблице приведены оценочные характеристики запатентованных биосорбентов [Величко Б.А. и др. Пат. 2062646 (Россия), 1996] и некоторых сорбентов на основе мхов *Sphagnum, Polytrichum,* лишайника *Cladonia alpestris* и овсяной соломы. Представленные данные убедительно свидетельствуют о том, что полученные нами материалы имеют высокую поглощающую способности в отношении поллютантов.

На основании полученных данных можно заключить, что недревесное растительное сырье представляет собой перспективный источник получения высокоэффективных сорбционных материалов для использования в различных областях народного хозяйства.

Характеристики биосорбентов

Сырьевой источник	Емкость поглощения, мг/г
Свекловичный жом	15,0
Пшеничные отруби	15,0
Солодовые ростки	13,8
Биомасса мицелиальных грибов *Aspergillus foetidus*	14,5
Cladonia alpestris	17,3
Polytrichum	19,6
Овсяная солома	24,2
Sphagnum	25,4

ПОЛУЧЕНИЕ КСИЛИТНО-СОРБИТНОТГО СИРОПА ИЗ СТЕРЖНЕЙ ПОЧАТКОВ КУКУРУЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАКРОПОРИСТОГО АНИОНИТА

О.А. Куницкая, В.В. Выглазов, В.А. Елкин

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) e-mail: grammat@ppp.delfa.net

В последние годы возрос интерес к полиолам – многоатомным спиртам, получаемым из растительного сырья. Особенно это относится к пищевым заменителям сахара – ксилиту и сорбиту, которые наряду с глицерином и маннитом признаны пищевыми добавками. Им присвоены Е-индексы: ксилиту – Е-967, сорбиту – Е-420. Кроме того, многолетние медицинские исследования, проведенные в ряде стран, подтвердили противокариозные свойства ксилита. Все это значительно расширило области его практического применения. Основные отрасли промышленности, использующие ксилит и сорбит: пищевая, парфюмерная, фармацевтическая и химическая.

В России, Узбекистане и Казахстане имеются технология и производственные мощности по получению пищевого кристаллического ксилита из хлопковой шелухи и стержней початков кукурузы (СПК), но выработка ксилита на четырех предприятиях ксилитно-дрожжевого профиля из пяти в течение нескольких лет приостановлена. Основной причиной остановки была нерентабельность производства кормовых дрожжей в условиях экономического кризиса. Кроме того, существующая отечественная технология при низком выходе целевого продукта не обеспечивает комплексного использования гемицеллюлозной части пентозансодержащего сырья. Более половины полиолов, содержащихся в ксилитном сиропе, теряются с межкристальной жидкостью (МКЖ), образующейся после отделения кристаллического ксилита.

Основными компонентами МКЖ являются ксилит, сорбит и другие ценные полиолы, а также органические и неорганические примеси, которые снижают качество продукта и затрудняют использование полиольной смеси. Глубокая очистка МКЖ позволяет получить новый продукт с уникальными свойствами – ксилитно-

сорбитный сироп. Одновременное получение двух видов продукции – пищевого ксилита и ксилитно-сорбитного сиропа (КСС) позволяет практически полностью использовать гемицеллюлозные полисахариды сырья, повысить экологическую чистоту и экономическую эффективность производства.

Таким образом, разработка технологии очистки полиолов от сопутствующих им примесей с получением ценного полиолсодержащего продукта – КСС является весьма актуальной задачей.

При изучении химического состава МКЖ основное внимание было уделено определению полиолов, окрашенных веществ и неорганических примесей. Исследованы также некоторые свойства окрашенных примесей. Перечисленные вещества являются основными компонентами производственных растворов, и от их содержания в конечном итоге зависит выход и чистота получаемого КСС.

Методом ГЖХ в составе МКЖ определено содержание полиолов 87% от СВ, среди которых основные – ксилит 48,6 и сорбит 17,7%.

МКЖ содержит до 0,3% от СВ окрашенных веществ. Окрашенные вещества МКЖ были разделены на фракции и проанализированы методом изоэлектрического фокусирования и гель-хроматографии. При изоэлектрическом фокусировании они были разделены на 4 фракции с изоэлектрическими точками 3,5; 3,7; 4,8 и 5,4 pH и являются, по-видимому, продуктами кислотного распада сахаров. Методом гель-хроматографии окрашенные вещества были разделены также на 4 группы с молекулярными массами 96, 200, 500 и 1000.

С учетом свойств окрашенных веществ для осветления МКЖ испытаны макропористые высокоосновные аниониты. Такие аниониты хорошо удаляют окрашенные и неорганические примеси из сиропов и сравнительно легко подвергаются регенерации.

Наиболее эффективным для очистки МКЖ оказался анионит отечественного производства с полистирольным типом матрицы марки АВ-17-2П, имеющий функциональную группу $-N^{+}(CH_3)_3$, применяемый в Cl^{-} – форме. В России он разрешен к использованию в пищевой промышленности, применяется в свеклосахарном производстве для осветления сиропов.

Опыты, проведенные в статических условиях при различных значениях соотношения СВ МКЖ/а.с.ионита, температуры процесса и продолжительности контакта ионита с раствором 60 мин, позволяли достичь степени осветления МКЖ 89,4%.

Исследования по осветлению МКЖ, проведенные в колонке с рабочим объемом 300 мл, показали, что оптимальным режимом очистки МКЖ в динамических условиях являются: T = 80°C; t = 60 мин; удельная нагрузка МКЖ на ионит 1,2–2,5 $ч^{-1}$. В динамическом режиме может быть очищено не менее 2,1 т МКЖ на 1 т ионита до снижения эффекта очистки и необходимости регенерации ионита.

Разработан оптимальный режим регенерации анионита АВ-17-2П раствором, содержащим 7,0% NaCl и 0,8% NaOH при T = 80°C и t = 3 ч., когда достигается высокая степень десорбции окрашенных веществ.

Проведены исследования по сравнительной эффективности очистки МКЖ с помощью активированного угля марки А, коллактивита и анионита АВ-17-2П. Для того, чтобы достичь эффекта осветления МКЖ в 85–89% (как у анионита АВ-17-2П), требуется большой расход угля марки А – до 10–15% от СВ сиропа. При использовании коллактивита с его расходом 10–15% от СВ сиропа не удается осветлить МКЖ выше, чем на 72,1%. Полученные экспериментальные данные указывают на то, что окрашенные примеси МКЖ – это вещества, для удаления которых из раствора требуются либо высокие расходы сорбентов, что неэкономично, либо применение таких специальных осветляющих ионитов, как макропористые аниониты, у которых ионный обмен сопровождается высокоэффективной адсорбцией.

При разработке технологической схемы и выборе параметров получения КСС важное значение имеет не только осветление МКЖ, но и ее деминерализация. Особенно это существенно при очистке МКЖ, полученной из СПК, пентозные гидролизаты которых имеют зольность выше, чем гидролизаты из других видов сырья. С этой целью исследована следующая схема очистки МКЖ: КУ-1→АН-1→АВ-17-2П. Экспериментальная ионообменная очистка на катионите КУ-1 и анионите АН-1, проведенная в заводских условиях на типовом оборудовании по режимам, установленным в промышленном регламенте для ксилитных растворов, позволила уменьшить содержание зольных элементов в МКЖ на 33%. Последующее применение анионита АВ-17-2П позволило повысить степень осветления сиропа с 89,4 до 96–97% при дополнительном снижении

зольности еще на 23% (до 0,17% от СВ) без заметного изменения содержания ксилита, сорбита и других полиолов.

Установлено, что по органолептическим и физико-химическим показателям полученный КСС соответствует требованиям ТУ 9291-001-2068453-93 на продукцию высшего сорта.

Таким образом, разработан технологический процесс получения ксилитно-сорбитного сиропа из стержней початков кукурузы, который протекает с максимальной эффективностью при использовании для осветления МКЖ сильноосновного макропористого анионита с полистирольной матрицей АВ-17-2П при температуре 80°С, удельной нагрузке сухих веществ МКЖ на абсолютно сухой анионит 1,2–2,5 $ч^{-1}$. Найден оптимальный режим процесса регенерации анионита.

Достигнутая степень осветления МКЖ (96–97%) при ее одновременной деминерализации является достаточной для получения высококачественного ксилитно-сорбитного сиропа. В результате реализации разработанной технологии выход полиольной продукции (пищевого ксилита и КСС) из сырья возрастает примерно в два раза.

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ХЛОРИДОМ ФОСФОРА(III) В СРЕДЕ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА

Е.В. Лагуткина, М.Н. Манзюк

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656099 (Россия) e-mail: lagutkina@chemwood.dcn-asu.ru

Лигнин является сложным гетерофункциональным полимерным соединением и может служить источником получения ценных веществ как в низкомолекулярной, так и в полимерной форме. Наиболее перспективным является модифицирование лигнинов.

Растущие потребности промышленности требуют создания материалов, обладающих механической прочностью, термо- и огнестойкостью, химической стойкостью и другими качествами.

Для удовлетворения этих запросов все чаще приходится обращаться к элементорганическим веществам. Особое место среди таких веществ занимают фосфорорганические соединения. Фосфорорганические полимеры обладают обычной высокой огнестойкостью и химической стойкостью.

Фосфорилированием лигнинов получен ряд соединений, обладающих ионообменными, инсектецидными и фунгицидными свойствами.

В качестве фосфорилирующего агента нами был использован хлорид фосфора (III), который может вступать во взаимодействие с различными классами органических соединений.

Реакции фосфорилирования, как правило, проводят в среде органических растворителей. Применение растворителей преследует две основные цели: 1) снижение расхода фосфорилирующего агента; 2) возможность образования с фосфорсодержащими реагентами активированных комплексов, которые более активны в реакциях, чем сам реагент.

Целью настоящей работы является изучение влияния хлорпроизводных метана на процесс фосфорилирования и выяснение превращений лигнина при взаимодействии с хлоридом фосфора (III).

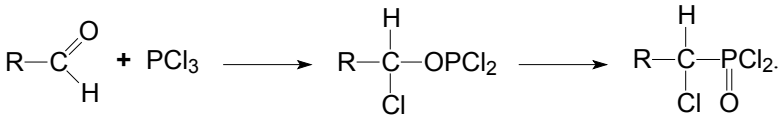
Фосфорилирование осуществляли в колбе с обратным холодильником, в которую последовательно вносили лигнин, растворитель и хлорид фосфора (III) в массовом соотношении 1 : 5. В качестве растворителей были использованы хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод. Продолжительность реакции составляла три часа, температура бани 40±2°С. Продукт реакции промывали на фильтре Шотта соответствующим растворителем до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Определение фосфора вели колориметрическим методом. Результаты исследования приведены в таблице.

Количество фосфора, введенного в лигнин в различных хлорпроизводных метана

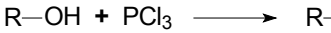
Растворитель	Диэлектрическая проницаемость,ε	Количество фосфора, введенное в лигнин, %
CH_2Cl_2	8,90	4,49
$CHCl_3$	4,70	5,41
CCl_4	2,23	6,40

С уменьшением величины ε степень фосфорилирования гидролизного лигнина увеличивается.

Все образцы содержат хлор. Его наличие свидетельствует, как о неполном замещении галогена на оксиалкильные и оксиарильные группы, так и о взаимодействии хлорида фосфора (III) с карбонильными группами лигнина по схеме:



Под действием хлорида фосфора (III) может протекать также и дегидратация вторичных спиртовых групп с образованием двойных связей, которые могут насыщаться хлористым водородом. Накопление хлористого водорода происходит при протекании следующей реакции:



Данное взаимодействие приводит к образованию моно-, ди- и триэфиров фосфористой кислоты.

Указанные направления реакции подтверждаются данными ИК-спектроскопии. При сравнении ИК-спектров фосфорилированного и исходного лигнинов было отмечено уменьшение интенсивности широкой полосы поглощения с максимумом 3400 $см^{-1}$, ответственной за колебания гидроксильных групп. Появился ряд новых полос: 1200 $см^{-1}$(колебание связи-Р-О-$С_{аром}$), 1000 $см^{-1}$(Р-О-$С_{алиф}$), 530 $см^{-1}$ (Р-Cl).

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ЛЬНА-МЕЖЕУМКА

И.Ю. Матвеева, С.Н. Петрова, Т.Н. Лебедева, А.Г. Захаров

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново (Россия) e-mail: miv@ihnr.polytech.ivanovo.su

В настоящее время растет интерес к химической переработке ежегодно возобновляемого растительного сырья, способного заменить

в ряде случаев древесину для получения целлюлозосодержащих технических продуктов. В настоящей работе исследован процесс делигнификации льна-межеумка, представляющего собой низкосортное льноволокно.

Растительный материал подвергали двухступенчатой обработке – окислительной растворами пероксида водорода в присутствии серной кислоты и молибдата аммония в качестве каталитических добавок и щелочной экстракции в 1 М растворе гидроксида натрия. Обе стадии проводили в течение двух часов при температуре 98°С. После промывки твердого остатка определяли его выход в процентах от исходного образца (В), массовую долю сернокислотного лигнина Класона (Л), степень полимеризации (СП) вискозиметрическим методом и поглотительную способность по ГОСТу 5556-81. Экспериментальные данные представлены в таблице 1. Для оценки полученных результатов были рассчитаны следующие показатели:
степень делигнификации (СД): $СД=100-В\cdot Л/Л_{исх;}$
степень удаления углеводов (СУУ): $СУУ=100–(В\cdot(100–Л))/(100–Л_{исх})$;
показатель селективности процесса (Сл): $Сл=В\cdot 100/(100-(Л_{исх}\cdot СД/100))$;
показатель оптимальности процесса (ОПТ): $ОПТ=СД\cdot Сл/Л_{исх}$.

Данные расчетов представлены в таблице 2.

В результате эксперимента получены образцы со средним выходом целлюлозосодержащего полуфабриката (табл. 1) и высокой степенью делигнификации (табл. 2). И как следствие этого показатели селективности и оптимальности процесса имеют невысокие значения. Самое низкое значение степени делигнификации получено в случае обработки волокна в растворе без катализатора. При этом СП понижается примерно в четыре раза по сравнению с исходным материалом. При введении в раствор катализатора СД значительно возрастает (табл. 2). Следует отметить характер изменения степени полимеризации образцов: при введении незначительного количества катализатора СП понижается примерно в два раза; при увеличении концентрации катализатора в два и в четыре раза степень полимеризации уменьшается незначительно. При повышении концентрации пероксида водорода при неизменном содержании катализатора СД и СП практически не изменяются. По показателям оптимальности процесса наилучшими условиями для удаления лигнина

из льна-межеумка являются: содержание пероксида водорода 4% и концентрация молибдата аммония 2,08%.

Интересно отметить, что в ходе облагораживания волокна его поглотительная способность понижается. Вероятно, это связано с процессом сокристаллизации целлюлозы льняного волокна в результате делигнификации, на что указано в литературе.

Таблица 1. Результаты эксперимента

№ образца	Состав раствора на 1-й стадии, масс. %			Выход полуфаб–риката, В, %	Содер-жание лигнина Класона, Л, %	СП	Поглоти–тельная способ–ность, г воды / г вол.
	пероксид водорода	катализатор					
	–	молибдат аммония	серная кислота				
Исход–ный обессмо–ленний	–	–	–	–	11,04	4000	12.4
1	8	-	-	65,0	3,07	1015	13,6
2	1	1,04	0,625	55,5	1,08	881	12,0
3	1	2,08	1,25	49,0	0,58	508	8,9
4	2	2,08	1,25	54,5	0,88	580	11,4
5	4	2,08	1,25	55,5	0,53	709	12,0
6	8	2,08	1,25	51,0	0,10	600	11,2
7	4	4,16	2,5	53,0	0,19	315	7,0
8	8	4,16	2,5	48,0	0,70	516	9,2
9	0,36	8,33	5	66,0	2,76	1038	12,3
10	8	8,33	5	37,0	2,04	502	8,5

Таблица 2. Расчетные показатели

№ образца (см. табл. 1)	СД, %	СУУ, %	Сл, %	ОПТ,%
1	81,9	29,2	71,5	58,5
2	94,6	38,3	52,0	49,2
3	97,4	45,2	54,9	50,6
4	95,7	39,3	60,9	58,3
5	97,3	37,9	62,2	60,5
6	99,5	42,7	57,3	57,0
7	99,1	40,5	59,5	59,0
8	97,0	46,4	53,8	52,2
9	93,5	27,9	72,7	60,7
10	93,2	59,3	41,2	38,4

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ И ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ

И.Б. Катраков, **Т.Н. Усков**

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656099 (Россия) e-mail: katrakov@chemwood.dcn-asu.ru

В последнее десятилетие наблюдается всплеск интереса к полимерам на основе лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ). Исследователями уделяется значительное внимание модификации ЛЦМ с целью получения продукта с заданными свойствами. Ведущее место среди полимерных материалов занимают полиуретаны. Решение данной проблемы позволяет расширить спектр получаемых продуктов. С экологической точки зрения перспективными материалами являются отходы лесоперерабатывающей и сельскохозяйственной промышленности.

Придание заданных свойств продукту ведут несколькими направлениями: путем взаимодействия немодифицированных и модифицированных ЛЦМ с моно-, ди- и полиизоцианатами, полиуретанами. Последние два направления наиболее технологичны и, на наш взгляд, являются наиболее перспективными и актуальными.

На кафедре органической химии АГУ проведены исследования по получению полиуретанов на основе древесины и ее компонентов. В качестве модельной реакции нами было исследовано взаимодействие хлопковой целлюлозы с фенилизоцианатом в среде ДМФА и катализатора диэтилоловодихлорида. В результате реакции при температуре 20°С образуется полиуретан с содержанием азота 8,9–9,2% и практически 100% выходом. Синтезированные блок-полимеры хорошо растворимы в ДМФА, ДМСО, ацетоне, ТГФ, бензальдегиде. Увеличение температуры реакции до 150°С приводит к образованию смеси полиуретанов и аллофонатов и малым выходам реакции.

Опыты с отечественным полиизоцианатом показали, что данные полимеры могут быть использованы для улучшения физико-механических свойств древесины.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРЕДОБРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СВОЙСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

О.А. Панченко, Н.И. Царев

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656099 (Россия) e-mail: markin@chemwood.dcn-asu.ru

Любая химическая и физическая обработка целлюлозы приводит в большей или меньшей степени к изменению ее надмолекулярной структуры. Процесс образования эфиров целлюлозы должен начинаться с ослабления межмолекулярного взаимодействия гидроксильных групп целлюлозы.

Влияние ультразвука на целлюлозные волокна изучали в таких средах, как вода, этанол, хлороформ, четыреххлористый углерод и трифторуксусная кислота. Активирование проводили при температуре не выше 50°C. После ультразвуковой обработки высушенные до постоянного веса образцы подвергали нитрации нитрующей смесью, содержащей 60% безводной азотной кислоты и 40% безводной трифторуксусной кислоты при температуре 30° C в течение 15 мин.

В результате проведенных экспериментов установлено, что целлюлоза, подвергнутая УЗ-обработке в воде, нитруется быстрее, чем обработанная в других растворителях. Нитраты целлюлозы, полученные после озвучивания в воде в первые 3–5 мин, имеют степени замещения 2,6–2,8. Однако эти образцы нитратов уступают по качеству нитратам, полученным после активации в среде трифторуксусной кислоты. Так, нитраты, полученные после озвучивания в воде, более жесткие и имеют коэффициент неоднородности 5,5 по сравнению с 1,54 для нитрата, полученного в среде трифторуксусной кислоты.

Проведен ряд экспериментов по изучению процесса нитрации смесью трифторуксусной и азотной кислот в ультразвуковом поле. В таблице 1 показано, как влияет состав нитрующей смеси на содержание азота и степень полимеризации нитратов целлюлозы.

Данные таблицы позволяют сделать вывод о том, что при нитрации под действием ультразвука происходит стабильное снижение степени полимеризации получаемых нитратов целлюлозы. Причем увеличение весового содержания трифторуксусной кислоты в

нитрующей смеси влияет на снижение не только степени полимеризации, но и на содержание азота в нитратах целлюлозы. Увеличение продолжительности нитрации смесью состава (HNO_3:CF_3COOH=60:40) в ультразвуковом поле не оказывает влияния на содержание азота, растворимость в ацетоне, степень полимеризации.

Радиационное облучение целлюлозы приводит к деструкции целлюлозы, сопровождающейся снижением средней степени полимеризации, изменением молекулярно-массового распределения и других ее свойств.

Из образцов хлопковой целлюлозы, подвергнутых облучению различными дозами, были получены нитраты целлюлозы, затем исследованы некоторые их свойства. Экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Из данных таблицы следует, что с увеличением дозы облучения целлюлозы значительно снижается степень полимеризации полученных нитратов, в то время как степень замещения остается достаточно высокой.

Таблица 1. Влияние состава нитрующей смеси на свойства нитратов целлюлозы

№ п/п	Состав нитрующей смеси, вес, %		Содержание азота, %	Степень полимеризации	Растворимость в ацетоне, %
	ТФУК	HNO_3			
1	10	90	12,2	–	72
2	30	70	13,4	690	100
3	40	60	13,3	580	100
4	50	50	13,5	610	100
5	70	30	13,2	580	100
6	90	10	11,0	550	90

Таблица 2. Влияние дозы ионизирующего облучения на свойства нитратов целлюлозы*

Образец	Доза γ– облучения, кГр	Содержание азота, %	Растворимость в ацетоне, %	Степень полимеризации
1	40	13,2	100	580
2	80	13,5	100	380
3	120	13,2	98	325

Примечание: * – нитрация нитрующей смесью весового состава 60% HNO_3 и 40% ТФУК.

Степень замещения нитратов целлюлозы можно снизить, добавив в состав нитрующей смеси 5–6% воды. Содержание воды в нитрующей смеси значительно снижает и степень полимеризации нитратов целлюлозы.

Коэффициенты неоднородности облученной хлопковой целлюлозы достаточно низки (1,3–1,5). Таким образом, нитраты хлопковой целлюлозы, подвергнутой γ-облучению, оказываются достаточно однородными по молекулярно-массовому распределению, что приводит к улучшению их физико-механических характеристик. Это вызвано, по-видимому, преимущественным растворением низкомолекулярной фракции облученной хлопковой целлюлозы в процессе ее этерификации.

Предварительное воздействие на целлюлозу ультразвука и ионизирующего излучения в значительной мере снижает степень полимеризации целлюлозы и получаемых из нее нитратов. Нитраты целлюлозы, синтезированные из облученных образцов целлюлозы, являются более однородными по молекулярно-массовому составу, но не однородны химически.

СПОСОБЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ

С.Ш. Рашидова, С.А. Васильева, Л.Н. Семенова, Н.Л. Воропаева, И.Н. Рубан

Институт физики и химии полимеров Академии наук Республики Узбекистан, ул. Абдулла Кодирий, 7б, Ташкент (Республика Узбекистан) e-mail: polymer@online.ru

Технологические процессы получения полисахаридов, в частности пектиновых веществ, несмотря на различные способы проведения, и источники сырья, представляют собой ряд взаимосвязанных стадий, протекающих в аппаратуре определенного класса. Для совершенствования существующих технологических процессов получения коммерческого пектина из отходов сокового производства

необходимо применять современные методы гидромеханических, тепло- и массообменных расчетов. Несмотря на имеющиеся ключевые отличия в применяемом экстрагенте, оптимальном технологическом уровне ведения процесса гидролиз-экстрагирования и способах очистки пектиносодержащих экстрактов, все существующие технологии пектина представляются единой принципиальной схемой.

Согласно современным положениям теории массообмена гидролиз-экстрагирование в системе твердое тело–жидкость, являющееся первой стадией в технологии получения полисахаридов, представляет собой сложный многоэтапный процесс [1]. На массопередачу при гидролиз-экстрагировании большое влияние оказывает внутреннее строение твердого тела (капиллярно-пористого тела): размеры и форма капилляров, химический состав частиц. Вследствие этого на сегодняшний день существует только приблизительное аналитическое описание процесса массопередачи внутри капиллярно-пористого тела [1].

Используемые нами для получения пектинов отходы сокового производства (виноградные, яблочные, лимонные и томатные выжимки) имеют капиллярно-пористую структуру, для которой свойственна особенно низкая степень массопроводности. Основной задачей кинетики гидролиз-экстрагирования является выявление оптимального соотношения жидкой и твердой фаз (Ж : Т), необходимого для достижения заданной степени извлечения экстрагируемого вещества и влияющего на гидродинамическую обстановку в аппарате [2]. По соотношению Ж : Т нами определялся размер экстракционного аппарата.

Для получения пектинового экстракта мы применяли первый способ гидролиз-экстрагирования, используемый в пищевой промышленности. В экстракторе размером 1150×1430 мм с работающей рамной мешалкой диаметром 890 мм выжимки и экстрагент находились в течение определенного времени – 1,5 ч. Рамная мешалка предназначена для перемешивания вязких суспензий и используется для интенсификации гидромеханических и массообменных процессов.

Одновременно нами определялся коэффициент массопроводности, который является важным показателем кинетики массопередачи и зависит от внутреннего строения растительного материала, физических свойств экстрагента, концентрации экстрагируемого вещества и

температуры, которая поддерживалась на уровне 87–92°С. Установлено, что на первой и второй стадиях экстрагирования пектиновых веществ из лимонных выжимок коэффициент массопроводности K увеличивается с $0{,}23 \cdot 10^{-9}$ м^2/с при t = 70°С до $0{,}62 \cdot 10^{-9}$ м^2/с при t = 92°С.

При работе рамной мешалки в экстракторе возникают определенным образом направленные токи дисперсионной фазы. Если частота вращения мешалки низкая, дисперсионная фаза вращается по окружности мешалки и перемешивание с соседними слоями отсутствует. Для образования вторичных потоков и вихревого движения, которые приводят к интенсивному перемешиванию суспензии, необходимо придать мешалке оптимальное количество оборотов.

При перемешивании суспензий равномерное распределение частиц твердой фазы в жидкости достигается при такой частоте вращения, при которой осевая составляющая скорости потока жидкости становится равной или несколько больше скорости осаждения частиц. При этом восходящий поток жидкости удерживает твердые частицы во взвешенном состоянии, препятствуя их осаждению. Эта определяющая частота вращения (об/с) мешалки, при которой достигается практически равномерное распределение частиц во всем объеме суспензии, рассчитывалась по известной формуле [3]. Расчетная частота вращения рамной мешалки совпала с фактической и составила 55 об/мин.

Следующим основным технологическим этапом является процесс центрифугирования, относящийся к гидромеханическим, при котором происходит разделение жидких неоднородных систем – обеспектиненного растительного сырья и пектинового экстракта, образующих пульпу (суспензию). Интенсивность фильтрования зависит от качества пульпы, полученной на стадии гидролиз-экстрагирования. Дисперсная система должна быть с пониженным сопротивлением осадка, без слизистых и коллоидных веществ.

По целевому назначению процесс фильтрования является очистным, так как целевым продуктом является фильтрат. Стадия фильтрования проводилась нами по следующей схеме. Пектиновая пульпа из реактора самотеком непрерывно подавалась во вращающийся барабан центрифуги и под действием центробежной

силы отбрасывалась к внутренней стенке барабана. Жидкая дисперсионная фаза проходит через фильтровальную тканевую перегородку, а осадок выпадает на ней. Отфильтрованный пектиновый экстракт по сливному патрубку направляется в сборник.

Одним из важнейших показателей эффективной работы центрифуги и параметров кинетики фильтрования является фактор разделения *Ф*. Фактор разделения для данной стадии центрифугирования рассчитывался по трем рабочим величинам *n* – числу оборотов барабана. Для максимального числа оборотов *n=1700* об/мин фактор разделения *Ф* составил 8,35. При этом содержание влаги в осадке составило 72,0%, 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 вытесняется с трудом.

Фактор разделения *Ф* 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.

Список литературы

1. Кавецкий Г.Д., Васильев Б.В. Процессы и аппараты пищевой технологии. М., 1999. 551 с .
2. Липатов Н.Н. Процессы и аппараты пищевых производств. М., 1987. 272 с.
3. Стабников В.Н., Баранцев В.И. Процессы и аппараты пищевых производств. М., 1993. 328 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХИТИНА ИЗ ГРИБОВ *PLEUROTUS OSTREATUS*

Р.Ю. Милушева, Н.Л. Воропаева, И.Н. Рубан, С.Ш. Рашидова

Институт физики и химии полимеров Академии наук Республики Узбекистан, ул. Абдулла Кодирий, 7б, Ташкент (Республика Узбекистан) e-mail: polymer@online.ru

Использование хитина и хитозана для создания биодеградабельных полимеров, способных легко разрушаться и усваиваться микроорганизмами, представляет, несомненно, технологический интерес, вызванный переходом от нефтехимического к биохимическим производствам. С этой точки зрения использование хитина в полимерных композициях, в которых он может выступать как многофункциональный компонент, оправдано и перспективно.

Увеличивающиеся с каждым годом объемы мирового производства хитина и хитозана обусловливают необходимость решения вопроса о расширении сырьевых источников получения этих биополимеров.

Одним из источников получения хитина – природного аминополисахарида, помимо переработки отходов продуктов моря, является получение его из клеточных стенок грибов. Содержание хитина в некоторых видах грибов (например, *Streptomyces sp.*, *Agaricus bisporus* и др.) достигает 40%.

Объектами исследования для выделения хитина являются совершенные грибы *Pleurotus ostreatus.* Из всех групп организмов, продуцирующих хитин, грибы обладают самой высокой скоростью роста. По потенциальной биологической продуктивности грибы превосходят ракообразных в тысячи раз.

Возросший в последние годы интерес к хитину можно объяснить следующими причинами. Оказалось, что хитин придает клеточной стенке грибов особые и очень важные свойства, а синтез этого полимера является одним из контрольных механизмов, определяющих направление морфогенеза у грибов. Поэтому очень важны исследования, посвященные разработке способов получения хитина из грибов, так как в настоящее время панцири крабов стали дефицитным сырьем.

В последние годы для получения хитина и его производных предложено использовать отходы ряда микробиологических производств, например мицелий *A. niger*, оставшийся после выделения из культуральной жидкости лимонной кислоты. Установлено, что получение производных хитина с использованием этого сырья является экономически выгодным процессом.

Хитин из грибов выделяют методами, сходными с теми, которые используют для получения хитина из панцирей членистоногих. Основой этих методов является обработка: 1) 2 н кислотой при комнатной температуре от 5 до 24 ч; 2) щелочными растворами при кипячении; 3) перманганатом с последующей щелочной обработкой; 4) перекисью водорода или $NaHSO_4$; 5) растворителями (этанолом, серным эфиром, хлороформом); 6) 2-хлорэтанолом в комбинации с растворами некоторых кислот. Обычно используют различные комбинации указанных выше процедур.

Клеточная стенка грибов отличается по составу от наружного покрова (панциря) членистоногих. Эти отличия касаются прежде всего количественного содержания кальция, которого значительно меньше в клеточной стенке грибов. Кроме хитина, эта структура содержит также и другие полисахариды, которых нет в панцире крабов, например гетерополисахарид мукоран. Различия в составе клеточной стенки грибов и членистоногих привели поэтому к некоторой модификации методов выделения хитина у микроорганизмов.

С этой целью используют более слабые растворы кислот, но обработку этими реагентами ведут при температуре около 100°.

Широко распространены также методы, которые включают обработку клеточных стенок 2 н щелочью в течение 12–24 ч при комнатной температуре с последующей обработкой при нагревании 1 н H_2SO_4. В дальнейшем фрагменты клеточных стенок обрабатывают еще раз 2 н щелочью для выделения хитина. Согласно другим методам после обработки кислотами и щелочами клеточные стенки выдерживают в среде растворителей (ацетоне, хлороформе, спирте).

Нами для выделения хитина использовались совершенные грибы *Pleurotus ostreatus*. Для получения грибного мицелия и плодового тела гриба *Pleurotus ostreatus* – продуцента хитина – проводилась очистка гриба от старых спор путем естественного отбора и высева в агаризованную среду в чашки Петри. Были отобраны активные

колонии и перенесены в среду Чапека. В качестве питательной среды использовали жом хлопчатника и древесные опилки.

Выделение хитина

Ход анализа. Фиксация исследуемого материала: навеска биомассы гриба отделяется от питательной среды (жом хлопчатника), промывается водой, спиртом и высушивается. Далее навеска биомассы растирается в присутствии небольшого количества ацетона, смывается ацетоном и оставляется на 2 суток в холодильнике, ацетон за это время дважды декантируется, затем отфильтровывается. Биомасса сушится в вакуумном эксикаторе над $CaCl_2$ и растирается в порошок. При наличии в биомассе больших количеств жира производится экстракция его эфиром. До постоянного веса исследуемый материал доводится в сушильном шкафу.

Депротеинизация экстрагированного материала проводится в 5% растворе NaOH в течение 5–8 ч для разрушения белка. Навеска биомассы тщательно отмывается от щелочи водой до нейтральной реакции. Затем проводится кислотный гидролиз 0,1 н HCI в течение 5–6 ч (декальцинирование). Навеска промывается водой, и образец очищается от пигментов (каратиноидов) 0,2% раствором $KMnO_4$ и H_2O_2.

Процесс выделения хитина из грибов *Pleurotus ostreatus* не требует сложного аппаратурного оформления, не связан с применением концентрированных реагентов (как это происходит при выделении хитина из панцирей ракообразных), нет большого количества отходных растворов (маточные кислотные и щелочные растворы, содержащие хлористый кальций и белок; концентрированные растворы щелочи и промывные воды).

Изучена кинетика формирования хитина, выделяемого из совершенных грибов *Pleurotus ostreatus*, выращенных на различных питательных средах. Установлено, что выход хитина находится в зависимости от сроков вегетации гриба. На основании данных структурных исследований показано, что устойчивое формирование хитина в матриксе начинается через 50 дней с начала вегетации гриба. Установлено, что хитины, выделяемые из грибов *Pleurotus ostreatus,* обладают биологической активностью и стимулируют рост и развитие хлопчатника. Это проявляется в увеличении энергии прорастания, лабораторной и полевой всхожести, темпов появления всходов по сравнению с контролем.

ВЛИЯНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА РЕОЛОГИЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИСАХАРИДОВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК

И.В. Рябинина, С.М. Прусова, А.Н. Прусов, А.П. Морыганов

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново (Россия) e-mail: anp@ihnr.polytech.ivanovo.su

К настоящему времени накоплен достаточно большой опыт получения полимерных материалов с заданными свойствами на основе смесей природных и синтетических материалов. Однако в связи с практическим использованием актуальны разработки композиционных пленкообразующих материалов на основе природных компонентов.

В данной работе исследовано влияние тонкодисперсного наполнителя – микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) с определенным размером частиц, на реологические свойства водных растворов Na-КМЦ со степенью полимеризации (СП) 120, 910, 1740. Концентрация последних была постоянной и соответствовала высокой степени структурированности их водных растворов.

Микрокристаллическую целлюлозу получали из опилок хвойных пород, подвергнутых механической обработке в мельнице-активаторе ударно-импульсного действия. Процесс гидролиза проводили с использованием раствора азотной кислоты с добавками органических растворителей. Для облагораживания целлюлозного сырья использовали перекисно-щелочные варки. Получаемые образцы микрокристаллической целлюлозы имели степень полимеризации (СП), равную 350–400, а индекс кристалличности (ИК) – 61–65%. Индекс кристалличности полимера рассчитывали по данным рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-3) с использованием Cu-Kα излучения, а СП определяли на основе вискозиметрических исследований растворов МКЦ в кадоксене на модифицированном вискозиметре Убеллоде при 298 К.

Установлено, что влияние концентрации МКЦ на реологические свойства исследуемых растворов зависит от степени полимеризации водорастворимого компонента. При введении МКЦ в раствор Na-КМЦ со степенью полимеризации 120 наблюдается монотонное увеличение вязкости полимерного раствора. В случае с Na-КМЦ с СП, равной 1740,

наблюдается экстремальный характер зависимости вязкости от концентрации МКЦ. В растворах низковязкого полимера за счет эффективной адсорбции Na-КМЦ на нерастворимых микрокристаллах целлюлозы тонкая дисперсия МКЦ равномерно распределяется в полимерном растворе, не только не разрушая пространственную сетку межмолекулярных связей, но и упрочняя ее. Во втором случае уменьшение вязкости связано с тем, что введение МКЦ не вызывает значительных изменений в лабильной пространственной сетке, узлы которой обусловлены силами межмолекулярного взаимодействия, а лишь ослабляет последние, т.е. возрастает подвижность структурных элементов растворов. При дальнейшем повышении содержания МКЦ образуется новая структура с более высокой степенью структурированности, что сопровождается ростом его вязкости. Об этом свидетельствуют термодинамические характеристики вязкого течения указанных систем.

Установлена взаимосвязь реологических свойств исследуемых систем и физико-механических характеристик пленок, полученных на их основе. Пленки на основе высокомолекулярного полисахарида имеют экстремальный характер зависимости разрывного удлинения и разрушающего напряжения от концентрации наполнителя. Разрывная нагрузка пленок из низкомолекулярного полимера непрерывно возрастает с увеличением содержания МКЦ.

АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КЕТЕНОМ

П.И. Сиянко, С.В. Романов, Е.Ю. Горский

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656099 (Россия) e-mail: siyanko@chemwood.dcn-asu.ru

Наиболее широкое применение среди производных целлюлозы получили ацетаты целлюлозы, мировое производство которых исчисляется сотнями тысяч тонн. Ацетаты целлюлозы используют для получения ацетатного и триацетатного волокна, пленок, лаков, пластических масс. Крупные масштабы производства ацетатов

целлюлозы объясняются доступностью и относительно невысокой стоимостью реагентов – уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Еще более доступным и дешевым ацетилирующим агентом целлюлозы может стать кетен, который является перспективным сырьем для промышленного получения уксусного ангидрида.

Первые патенты на ацетилирование целлюлозы кетеном получены в 1926 г. [1]. Ацетилирование целлюлозы кетеном проводили в различных растворителях: эфире, бензоле, толуоле, бензине, уксусной кислоте, диоксиде серы и др. В качестве катализаторов были использованы традиционные катализаторы реакции ацетилирования целлюлозы; серная и хлорная кислоты, а также фосфорная кислота, бензол- и п-толуолсульфокислоты, хлориды цинка и алюминия, перхлорат магния и другие. В работе [2] было исследовано ацетилирование хлопковой целлюлозы кетеном. Изучалось влияние температуры, среды (эфир, бензол, четыреххлористый углерод), времени пропускания кетена, катализаторов на содержание ацетильных групп в волокне. Максимальное содержание связанной уксусной кислоты было достигнуто при проведении реакции в бензоле с применением хлорной кислоты и составило 36,3%.

Основным затруднением, которое возникает при проведении химических синтезов с использованием кетена, является протекание побочных реакций, таких как образование дикетена, взаимодействие кетена с катализаторами (серная, фосфорная кислоты), которые часто приводят к образованию окрашенных продуктов.

В предлагаемой работе исследовалось получение ацетатов целлюлозы реакцией целлюлозы с кетеном в трифторуксусной кислоте (ТФУК), в среде которой древесина эффективно ацетилируется уксусным ангидридом [3].

Для исследований использовалась целлюлоза производства Святогорского целлюлозно-бумажного комбината, измельченная на бытовой кофемолке. Степень полимеризации, определенная в кадоксене, составила 1350–1500, вязкость 1% медно-аммиачного раствора – 50–80 мПа/с.

Методика ацетилирования. В реакционную колбу, снабженную механической мешалкой и трубкой для подачи кетена, помещают 0,700 г целлюлозы и 40 мл ТФУК. После этого при заданной температуре и перемешивании пропускают определенное количество кетена. Затем реакционную смесь выдерживают в течение 40 мин при

той же температуре и перемешивании. Образующийся раствор коричневого цвета разбавляют 40 мл уксусной кислоты для понижения вязкости раствора и высаживают в воду. Осадок промывают холодной дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем горячей дистиллированной водой от связанной ТФУК и далее изопропиловым спиртом. После этого образец высушивают при 100–105°С до постоянной массы.

В каждом опыте определяли привес массы образца. Для каждого из образцов продукта реакции определяли содержание связанной уксусной кислоты титрометрическим методом, рассчитывали степень замещения, снимали ИК-спектр. Основные результаты эксперимента приведены в таблице.

Из полученных данных следует, что на процесс ацетлирования целлюлозы кетеном в ТФУК влияет множество факторов: температура, количество кетена, время реакциии, обьем растворителя и другие. Если реакцию проводить при температурах ниже 20°С, наряду с ацетилированием происходит трифторацетилирование, а при более высоких температурах резко увеличивается загрязнение ацетата целлюлозы продуктами побочных реакций, что усложняет дальнейшую обработку ацетата целлюлозы.

Условия синтеза и характеристики ацетатов целлюлозы, полученных при ацетилировании целлюлозы кетеном в среде ТФУК (масса целлюлозы 0.700 г; время выдерживания реакционной смеси после пропускания кетена – 40 минут; объем ТФУК – 40 мл)

Температура реакции, °С	Количество кетена, моль	Привес, %	Содержание связанной уксусной кислоты, %	Степень замещения
0	0,047	50,8	53,65	2,32
10	0,047	61,8	56,04	2,49
20	0.041	71,7	58,68	2,69
30	0,049	75,0	60,29	2,82
40	0,046	59,3	60,62	2,84
50	0,045	50,1	60,72	2,85
60	0,061	35,4	—	—
20	0,015	58,2	49,93	2,07
20	0,022	62,3	58,49	2,67
20	0,065	72,4	60,80	2,86
20	0,062	72,3	59,02	2,72
20	0,038	70,4	58,33	2,66

Увеличение количества кетена вызывает незначительное уменьшение вязкости растворов. При больших количествах пропущенного кетена кроме увеличения степени замещения наблюдается значительное накопление продуктов побочных реакций.

Из этих опытов следует, что лучшие результаты получаются при температуре 20°С, количестве кетена 0,041 моль (масса целлюлозы 0,700 г; объем ТФУК 40 мл). Образец содержит 58,68% связанной уксусной кислоты, характеристическая вязкость его раствора в хлороформе (0,25 г / 100 мл) – 3,94, растворимость в смеси хлороформ : этанол (9 : 1) составляет 98,45%. Загрязнение продуктами побочных реакций незначительное.

Необходимо отметить, что некоторые параметры эксперимента, время реакции и выдержки реакционной смеси после пропускания кетена, условия выделения продукта синтеза зависят от чистоты кетена, полученного на лабораторной установке, ее производительности.

Полученные данные позволяют предложить кетен для получения высокозамещенных ацетатов целлюлозы из целлюлозы в присутствии трифторуксусной кислоты.

Список литературы

1. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. С. 520.
2. Hamalainen C, Reid J.D. Partial Acetylation of Cellulose by Ketene // Ind. Eng. Chem. 1949. Vol. 41. P. 1018–1021.
3. Салин Б.Н., Чемерис М.М., Миронов Д.П., Зацепин А.Г. ТФУК как растворитель для синтеза сложных зфиров целлюлозы // Химия древесины. 1991. №3. С. 68–69.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТОРФЯНОГО ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ НА ЕГО СПОСОБНОСТЬ ИНГИБИРОВАТЬ РОСТ ФИТОПАТОГЕННЫХ ГРИБОВ

Л.Н. Сысоева, Н.М. Трунова, Н.Н. Терещенко, Т.И. Бурмистрова

Сибирский НИИ торфа СО РАСХН, ул.Гагарина,3, Томск (Россия) e-mail: tor@ctc.tsu.ru

Торфяные гуминовые препараты, обладая биологической активностью, являются стимуляторами роста растений, вследствие чего способны индуцировать их болезнеустойчивость.

С другой стороны, отдельные виды торфов, в частности верховые торфы моховой группы, обладают антисептическими свойствами и, следовательно, полученные из них гидролитической деструкцией препараты способны проявлять фунгицидные свойства.

В настоящей работе для получения торфяного гуминового препарата использовался верховой слаборазложившийся сфагновый торф месторождения «Темное» Томской области. Препарат получали методом перекисно-щелочного гидролиза в присутствии катализатора.

С целью увеличения фунгицидной активности торфяного препарата проводилось его модифицирование микроэлементами. В отдельных случаях в полученный препарат, вносились микроколичества солей цинка, меди, железа, совместно с марганцем, а также цеолит, являющийся источником комплекса микроэлементов.

В работе исследовалась ингибирующая способность полученного препарата и его модификаций по отношению к культурам фитопатогенных грибов *Helmintosporium sativum* и *Fusarium sp.*, вызывающих корневые гнили зерновых культур, что приводит к значительным потерям урожая и ухудшает качество продукции.

Тестирование торфяных препаратов на способность подавлять рост фитопатогенных грибов осуществлялось путем нанесения блока культуры фитопатогена в центр чашки Петри с питательной средой, содержащей торфяной препарат в количестве 0,05 и 0,2% по гуминовым кислотам. В качестве контроля использовали питательную среду, содержащую протравитель семян ТМТД. Диаметр колоний

измеряли на десятый день инкубации при температуре 25ºС. Торможение роста колоний фитопатогенов рассчитывали по формуле

$$T = (Дк - До) / Дк\ 100\%,$$

где Т – торможение роста колоний, %; Дк – диаметр колоний в контроле, мм; Дo – диаметр колоний в опыте, мм.

Результаты микробиологического тестирования ингибирующей способности торфяных препаратов приведены в таблице.

Представленные в таблице данные свидетельствуют о том, что торфяной гуминовый препарат из верхового сфагнового торфа ингибирует рост фитопатогенных грибов, вызывающих коревые гнили зерновых культур. Причем ингибирующая способность этого препарата выше по отношению к *Helmintosporium sativum.*

Модифицирующие добавки микроэлементов также оказывают различное влияние на способность подавлять рост *Fusarium sp.* и *Helmintosporium sativum.* И наиболее эффективными явились добавка соли меди по отношению к *Helmintosporium sativum* и соли цинка по отношению к *Fusarium sp.*

Ингибирующая способность препарата в этих случаях увеличивалась соответственно на 20 и 9%.

В заключение необходимо отметить, что при более низкой фунгицидной активности торфяных препаратов по сравнению с протравителем семян ТМТД использование первых является предпочтительным, так как они не создают нагрузку на окружающую среду. А как стимуляторы роста они могут повышать иммунитет растений и, следовательно, устойчивость к инфекции.

Влияние микроэлементов на фунгицидную активность торфяного препарата

Вид фитопа-тогена	Концен–трация препарата	Интенсивность подавления роста грибов, %						$НСР_{0,05}$
		Контроль ТМТД	Т.П.	Т.П. + Zn^{+2}	Т.П. + Cu^{+2}	Т.П. + Fe^{+2} Mn^{+2}	Т.П. + цеолит	
Fusarium sp.	0,05 0,2	58,2	7,3 25.5	1,2 34,5	7,3 23,6	12,7 32,7	0,6 0,6	8,8
Helmintо-sporium sativum	0,2	69,3	34,7	41,3	54,7	25,3	42,7	8,2

Примечение: Т.П. – торфяной препарат

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОПЧАТНИКА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.У. Мухитдинова , З.А. Таджиходжаев

Химико-технологический институт, ул. Навои 32, Ташкент, 700011 (Республика Узбекистан)
e-mail: tadjikhodjaev_t@trans.com.uz

На сегодняшний день весьма серьезной проблемой остается комплексная переработка продуктов хлопководства. Эта проблема затрагивает все страны – производители хлопка-сырца. Как известно, в хлопчатнике хлопок-сырец составляет 33% его массы, более 50% составляет растительная часть (гуза-пая) – створки коробочек, листья, корни и кожура семян (хлопковая шелуха).

Гидролизная промышленность Узбекистана использует хлопковую шелуху в качестве пентозансодержащего сырья при производстве фурфурола, фурфурилового и тетрагидрофурфурилового спиртов. Для получения фурановых соединений можно использование гуза-паи.

В данном направлении остается нерешенной проблема переработки кубовых остатков производства фурфурола, фурфурилового и тетрагидрофурфурилового спиртов в практически ценные продукты.

После переработки семян хлопчатника образуются такие важные технические продукты, как жирные кислоты, госсиполовая смола, жировая масса и другие вещества содержащие в своем составе ионогенные группы и являющиеся перспективным сырьем для получения ионогенных композиционных материалов многофункционального назначения.

Предложена технологически и экономически доступная, нетоксичная олигомерная композиция полифункционального действия, используемая в рецептурах композиционных лакокрасочных материалов; как ингибирующая композиция для защиты металлов от коррозии и в качестве исходного сырья для термостойких ионообменных материалов; полученная из внетехнологического сырья масложирового и гидролизного производства. Новые олигомерные

композиции позволяют исключить применение дорогостоящих ингибирующих композиций для защиты металлов и тем самым расширить их сырьевую базу, снизить расход дефицитных реагентов при получении лакокрасочных и ионообменных материалов.

Лакокрасочные материалы являются одним из немногих видов продукции химической промышленности, которые широко используются во всех отраслях народного хозяйства и в быту.

В условиях рыночного хозяйствования разработка качественных лакокрасочных материалов требует новых рецептурных составов с использованием доступных, технологически приемлемых добавок или композиций.

Большой спрос и значительные объемы потребления лакокрасочных материалов, в частности битумных лаков, определяют важность их создания с использованием местного и доступного продукта.

В центральной лаборатории лакокрасочного завода проведены испытания с целью определения возможности использования разработанных олигомерных композиций (I; II; III) являющихся продуктами взаимодействия госсиполовой смолы и кубового остатка фурфурилового спирта (КОФСа), обладающего ингибирующими свойствами, как частичного заменителя битума (табл.). Состав образца: 50% битум, 50% композиция.

Проведенные исследования показали возможность использования олигомерной композиции – продукта взаимодействия госсиполовой смолы и КОФСа обладающей ингибирующими свойствами при получении битумных лаков.

Проведенные исследования в области применения предложенных композиций в качестве ингибиторов коррозиии основы для получения ионообменных материалов показали, что:

— как ингибирующая композиция она обладает высокими защитными свойствами (z = 85–90%) в сероводородсодержащих и кислых средах (HCl , H_2SO_4 и др.) и может найти применение в нефтеперерабатывающей промышленности. Ингибирующие композиции апробированы в лаборатории «Антикоррозионная защита» института УзНИПИнефтегаза. Наличие внетехнологического сырья в предложенных композициях способствует формированию пленки, т.е. обеспечивает адсорбцию и экранирование поверхности металла, обеспечивающих барьер на границе металл–агрессивная среда;

— ионообменные материалы на основе предлагаемых композиций имеют высокую термическую и химическую стойкость с показателями обменной емкости ОЕ= 3,8-5,4 мг-экв/г в зависимости от соотношения исходных компонентов.

Высокая термическая и химическая стойкость разработанных ионообменных материалов объясняется наличием в структуре ионитов гетероциклических фурановых соединений, которые, как известно, придают материалам термо- и химостойкость.

Таким образом, использование вторичных продуктов переработки хлопчатника позволяет организовать экологически чистые, безотходные малотоннажные современные производства, получить дополнительно множество композиционных материалов с улучшенными характеристиками, высвободить дефицитные продукты, обеспечить существенный прогресс в хлопкоперерабатывающих отраслях.

Свойства олигомерных композиций

№ п/п	Наименование показателей	Композиция			Лак БТ-51
		I	II	III	
1.	Внешний вид пленки (покрытия)	Гладкая, темно-коричневого цвета, без посторонних включений и примесей			Глянцевый, однородный, черного. цвета
2.	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 20+5°С, сек	18	17	19	16–35
3.	Массовая доля нелетучих веществ, %	46,2	47,6	43,5	39–45
4.	Эластичность пленки при изгибе, мм не >	1	1	1	1
5.	Время высыхания пленки при 20+2°С, час, не более	30	34	24	24
	100-110°С, час, не >	5	5	3	3
6.	Стойкость пленки к статическому воздействию воды при 20+2°С, не менее, ч	матовое покрытие			48
7.	Стойкость пленки к статическому воздействию 3% р-ра NaCl при 20+2°С, не менее, час	Помутнение пленки		3	3

Высокая экологическая и экономическая эффективность, которая проявится при широком вовлечении вторичного сырья хлопкового производства для получения конкурентоспособных продуктов и материалов, – важнейшая предпосылка успешного освоения этого вида ресурса, являющегося полноценным сырьем.

НОВЫЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ЛИГНИНА В ВАНИЛИН

В.Е. Тарабанько, Д.В. Петухов

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)
e-mail: veta@krsk.infotel.ru

Введение. В 1936 г. Гибберт предположил, что в процессе щелочного гидролиза лигносульфонатов без окислителей ванилин образуется путем ретроальдольного расщепления α-гидрокси-γ-карбонильной структуры фенилпропановой структурной единицы лигнина в щелочной среде:

$$Ar-CH(OH)-\underset{|}{\overset{|}{C}}-CHO \xrightarrow{OH^-} Ar-CHO + >CH-CHO, \qquad (1)$$

где Ar – 3-метокси-4-феноксианион. Приведенная схема, во-первых, позволяет объяснить образование соответствующих ацетопроизводных – ацетованиллона и ацетосирингона - в качестве побочных продуктов щелочного гидролиза лигнинов аналогичным процессом гидролиза α-карбонильной структуры и, во-вторых, реакция (1) требует более щелочной среды, чем это нужно для диссоциации фенольного гидроксила ФПЕ.

Обзор известных гипотез о механизмах образования ванилина в процессах окислительного расщепления лигнинов выявляет следующие их недостатки: а) для каждого окислителя – нитробензол, кислород, оксид меди, перекись водорода – предлагается свой механизм; б) ни

одна из известных гипотез не рассматривает и не объясняет образования ацетопроизводных в качестве побочных продуктов окисления лигнинов и модельных соединений; в) общеизвестные факты катализа окисления кислородом в предложенных гипотезах не обсуждаются и не находят своего объяснения; г) известные гипотезы включают только одну pH-зависимую стадию кислотной диссоциации фенольной группы лигнина и поэтому не объясняют необходимость применения сред более щелочных, чем это необходимо для диссоциации фенольных групп, в процессе окислительного расщепления лигнинов в ванилин.

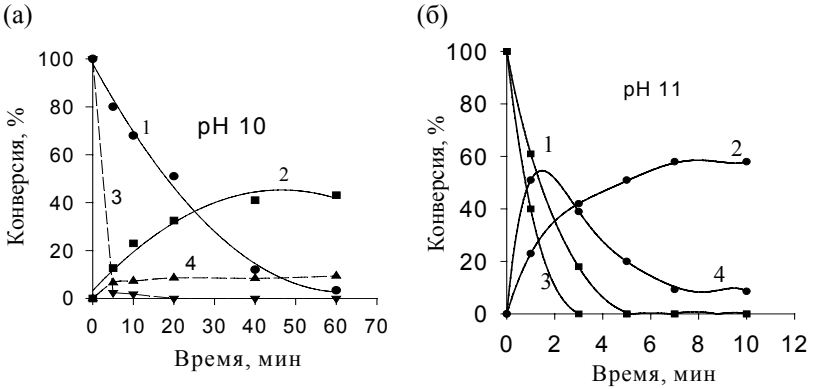
Сопоставление достоинств схемы Гибберта (1) и недостатков известных механизмов окислительного расщепления лигнинов в ванилин побудило нас сформулировать и экспериментально подтвердить новую гипотезу о механизме рассматриваемого процесса, включающую в качестве заключительной стадию ретроальдольного расщепления, что и является основной целью настоящей работы.

Результаты и обсуждение. Нами получены следующие результаты, подтверждающие роль ретроальдольного расщепления (1) в окислительных процессах образования ванилина. Установлено, что отношение ванилин : ацетованилон (табл.) при окислении веществ, содержащих в своей структуре γ-углеродный атом (гваяцилпропанол-1 и эвгенол), более чем на порядок превышает таковое для окисления веществ, которые либо вообще его не содержат (гваяцилэтанол), либо содержат его в форме, не способной образовывать γ-карбонильную структуру (феруловая кислота).

Значительное различие, обнаруженное в поведении близких по структуре субстратов в процессе щелочного окисления, показывает, что γ-углеродный атом фенилпропановой группы играет ключевую роль в расщеплении α–β-C-C-связи и, таким образом, указывает на участие стадии ретроальдольного расщепления в окислительном расщеплении лигнина в ванилин.

Таблица 1. Состав продуктов окисления модельных соединений лигнина кислородом в присутствии гидроксида меди (II). Условия окисления: 5 г/л субстрата, гидроксид меди – 1 моль на 3 моля субстрата, 0,3 МПа кислорода, 60 г/л NaOH, 160°C.

Исходные соединения	Концентрации, г/л			[B]/[AB]
	субстрат	ванилин (B)	ацетованиллон (AB)	
Гваяцилпропанол-1	5	1,74	0,078	22
Эвгенол	5	4,14	0,05	82,8
Гваяцилэтанол - 1	5	0,61	0,47	1.3
Феруловая кислота	5	0,029	0,011	2,6



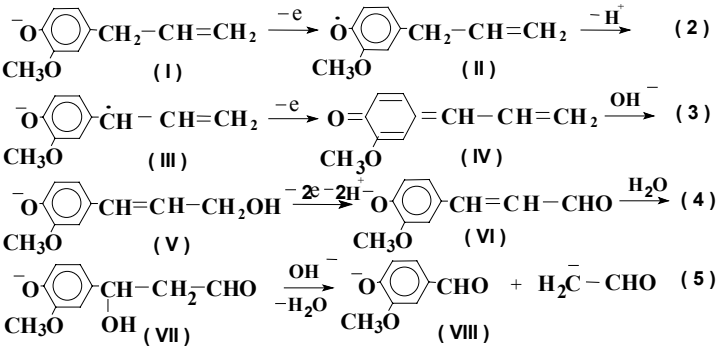
Кинетические кривые расхода ванилиденацетона (ВА, кривые 1,3) и накопления ванилина (кривые 2, 4) в аргоне (1, 2) и под давлением кислорода в присутствии гидроксида меди (3, 4) при pH 10 (а) и 11 (б). Условия реакции: 10 г/л ВА, 160°С, парциальное давление аргона или кислорода – 0,3 МПа.

Изучены кинетика щелочного гидролиза ванилиденацетона (реакция (1)) и его поведение в условиях окисления лигносульфонатов (рис. 1). Установлено, что при pH 10 скорость ретроальдольного расщепления (рис. 1а, кривые 1, 2) меньше скорости окисления ванилиденацетона в побочные продукты (рис 1а, кривые 3, 4), что и обусловливает значительное падение выхода ванилина под действием кислорода. При увеличении pH до 11 скорость ретроальдольного расщепления (рис. 1б, кривые 3, 4) больше скорости окисления.

Влияние pH на селективность окисления лигносульфонатов в ванилин аналогично: снижение pH с 11 до 10 приводит к падению выхода ванилина на порядок. Это означает, что ретроальдольное расщепление замещенного кониферилового альдегида играет важную роль при окислении лигносульфонатов в щелочной среде, а при pH ниже 10–11 лимитирует процесс образования ванилина.

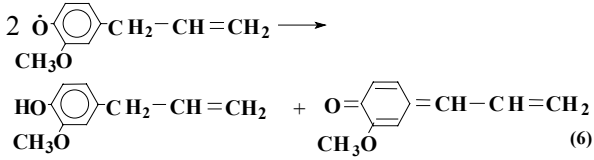
Представленные выше экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу того, что окислительное расщепление лигнина в ванилин протекает через стадию ретроальдольного расщепления. Для объяснения полученных результатов нами

предложена схема механизма (2)–(5), включающая общепринятые в химии лигнина представления о феноксильных радикалах (II), хинонметидных интермедиатах (IV) и неизвестную ранее стадию CH–кислотной диссоциации феноксильного радикала (II):



Предложенный механизм объясняет также образование ацетопроизводных. Они образуются при присоединении гидроксианиона в α-положение хинонметида (IV) с дальнейшим ретроальдольным расщеплением α-карбоксиэтиленовой структуры.

Помимо реакции CH-кислотной диссоциации (2) возможно образование хинонметидов диспропорционированием первично образующихся феноксильных радикалов (6):



В соответствии с постулированным механизмом относительно стабильными молекулярными интермедиатами окисления эвгенола должны быть конифериловые спирт (V), альдегид (VI) и феруловая кислота. Действительно, транс-изомер конифирилового спирта систематически наблюдается хромато-масс-спектрометрическим методом при окислении эвгенола в широком интервале pH от 14 до 9. Кроме конифирилового спирта, обнаружен также продукт глубокого окисления эвгенола – феруловая кислота. Таким образом, проведенное

ХМС-исследование состава продуктов окисления эвгенола позволило зарегистрировать соединения, образующиеся в результате окисления γ-углеродного атома пропановой цепи.

Природа первичных радикальных интермедиатов окисления эвгенола изучена методом ЭПР. Спектр радикала представляет собой разрешенный дублет с g = 2,0038 и константой СТС a = 12,6 эрстед. Дублетная структура сигнала указывает на расщепление на одном протоне. Таких единичных протонов в структуре радикалов (схема (2) – (3)) два: орто-протон кольца и α-пропеновый протон анион-радикала (III). Полученное значение константы СТС характерно для расщепления на α-протонах бензильных радикалов. Орто-протоны, согласно литературным данным, имеют константу СТС в 2–3 раза меньше.

В дополнение к полученным экспериментальным результатам выполнены квантово–химические расчеты энергий СН–кислотной диссоциации в вакууме методом РМ3 программы HyperChem 5.1. Они показывают, что именно α-углеродный атом структуры феноксильного радикала (II) и, соответственно, γ-атом аналогичного радикала из изоэвгенола – наиболее кислые группы, и они могут характеризоваться значениями рКа порядка 8–10, близкими и даже меньшими по сравнению с рКа фенольных групп соответствующих молекул.

Выводы. Предложен новый механизм окислительного расщепления лигнина в ванилин, включающий в качестве заключительной стадию ретроальдольного расщепления и не зависящий от природы окислителя. Он подтвержден данными по кинетике ретроальдольного расщепления ванилиденацетона. Составы продуктов окисления гваяцилпропанола и гваяцилэтанола принципиально различаются, что также соответствует предлагаемому механизму и не находит объяснения в рамках других известных гипотез. Возможность СН-кислотной диссоциации соседнего с радикальным центром атома углерода подтверждена квантово-химическими расчетами и методом ЭПР–спектроскопии. Зарегистрированы интермедиаты процесса окисления модельных соединений лигнина, предсказываемые предложенным механизмом.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГНОСТИМУЛИРУЮЩЕГО УДОБРЕНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ

В.Г. Цветков, В.Д. Лобанов, Л.Ф. Кудрявцев, В.А. Миренков, Н.Г. Базарнова

Нижегородский педагогический университет, пл. Минина, 7, Нижний Новгород, 603005 (Россия)
e-mail: lebedevb@ichem.unn.runnet.ru

Первой стадией получения лигностимулирующего удобрения является взаимодействие щелочного лигнина с раствором азотной кислоты (М.И.Чудаков). Нами для этих целей калориметрически изучены термокинетические кривые взаимодействия с 50 мас.% раствором азотной кислоты (30:1) щелочного лигнина ели (–3.85), коры лиственницы (–2.2), коры лиственницы после экстракции этиловым спиртом смоляных кислот (–1.6), коры осины (–1.3), а также гуминовых кислот (–1.1) (с учетом процессов окисления и гидролиза), хитина (–0.15), целлюлозы (–0.092 кДж/г) при 25°C. Взаимодействие определяется процессами сольватации, нитрования фенолсодержащих, окислением гидроксилсодержащих функциональных групп компонентов древесины, а также гидролизом. Во всех случаях термокинетические кривые характеризуются наличием быстрой (до 30 мин) и медленной (до 200 мин) стадиями процесса, причем для коры осины указанное взаимодействие сопровождается глубоким гидролизом с образованием водорастворимых продуктов. В хитине и целлюлозе упорядоченные области в полимере разрушаются при определенной концентрации азотной кислоты (30 мас.% для и хитина и 50 мас.% для целлюлозы). Энтальпия взаимодействия ($\Delta H_{вз}$) хитина со 100% азотной кислотой (–126 кДж/моль) обусловлена процессами этерификации гидроксильных групп хитина (–32), растворением образующейся воды в кислоте (–31), сольватацией ацетамидной группы (–85±10 кДж/моль, результат оценки). Значение $\Delta H_{вз}$ лигнина с азотной кислотой (–712 кДж/моль) удовлетворительно моделируется процессами нитрования (например, фенола до 2,4-динитрофенола (–291) и окисления (например, этилового спирта до уксусной кислоты (–420 кДж/моль). Это значительно превышает тепловые эффекты

окисления целлюлозы, например, 50 мас.% раствором дигидрата иодной кислоты до диальдегидоцеллюлозы (–1.56 кДж/г) или сольватацию лигнина в 100% серной кислоте (–0.46 кДж/г).

С другой стороны, $\Delta H_{вз}$ с 20 мас.% раствором гидроксида натрия щелочного лигнина (–0.22), коры лиственницы (–0.36), коры лиственницы после экстракции смоляных кислот (–0.23), гуминовых кислот (–0.35), коры осины (–0.21), целлюлозы (–0.16 кДж/г) свидетельствуют о значительной сольватации гидроксильных групп указанных компонентов древесины.

Таким образом, величина $\Delta H_{вз}$ компонентов древесины с раствором азотной кислоты определяется содержанием лигнина в них и процессами нитрования фенолсодержащих компонентов.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФОСФАТА И СУЛЬФАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОРКОВИ И СВЕКЛЫ

В.В. Шикера, А.Л. Верещагин

БТИ АлтГТУ, ул. Трофимова, 27, Бийск, 659305 (Россия)
e-mail: val@bti.secna.ru

Хитозан и его производные относятся к стимуляторам роста растений, которые не только повышают энергию прорастания семян, но и контролируют развитие болезней, возбудителями которых является патогенная микрофлора [1]. В Алтайском крае источником хитозана является рачок Gammarus lacustris. Содержание хитина в нем всего около 10%, поэтому использование рачка Gammarus только для производства хитозана экономически не целесообразно. Таким образом, хитозан является достаточно дорогим препаратом для сельского хозяйства, что существенным образом ограничивает область его использования. В связи с этим целью данной работы стало изучение возможности замены хитозана на аналогичные по структуре и свойствам, но гораздо более дешевые препараты, в частности, производные целлюлозы (фосфат и сульфат) [2].

Предпосылкой для использования фосфатов и сульфатов целлюлозы в качестве стимуляторов роста растений послужила их способность к ионному обмену, которая является основой биологической активности препарата. Хотя эти соединения известны сравнительно давно, их биологическая активность ранее не изучалась.

Производные целлюлозы были получены по методу [3]. На основе синтезированных соединений готовились питательные растворы для замачивания семян и опрыскивания растений.

Для исследования биологической активности соединений целлюлозы в лабораторных условиях использовали семена свеклы сорта «Бордо» и моркови сорта «Нантская». Семена замачивались в растворах полученных соединений концентрацией 5 г / 10 л, 10 г / 10 л, 20 г / 10 л. Семена замачивались на фильтрах в чашках Петри. Опыты проводились в трехкратной повторности в термостате при температуре 27°С.

Данные, характеризующие относительную всхожесть семян в зависимости от вида и концентрации используемого препарата, представлены в таблице 1.

Полученные результаты свидетельствуют о большей эффективности растворов сульфата и фосфата целлюлозы в концентрации 5 г / 10 л раствора. Сульфат целлюлозы проявляет максимальное стимулирующее действие по отношению к семенам свеклы, увеличивая их всхожесть на 15% по сравнению с контролем, а фосфат целлюлозы повышает относительную всхожесть семян моркови, увеличивая ее на 22%.

Таблица 1. Относительная всхожесть семян моркови и свеклы в зависимости от вида и концентрации препарата

Культура	Относительная всхожесть семян, %						
	Контроль	на растворе сульфата целлюлозы, концентрацией			на растворе фосфата целлюлозы, концентрацией		
		5г/10л	10г/10л	20г/10л	5г/10л	10г/10л	20г/10л
Морковь «Нантская»	76	85	73	63	98	73	68
Свекла «Бордо»	82	97	80	66	94	70	66

Изучение эффективности препаратов в микрополевых условиях проводилось на тех же культурах. Препараты вносились в виде растворов концентрацией 5г/10л путем замачивания семян и опрыскивания посевов в фазу «вилочки».

Фенологические наблюдения показали, что всходы моркови и свеклы по вариантам применения исследуемых препаратов появились в среднем на два-три дня раньше контроля. Эта разница в развитии растений прослеживалась в течение всей вегетации, что привело к более раннему (на 6–7-й день) образованию пучковой и товарной продукции корнеплодов. Стимулирующее действие препаратов проявлялась не только в более ранних всходах, но и в более мощном развитии зеленной массы растений в первые фазы роста.

Для оценки эффективности препаратов были определены урожайность корнеплодов моркови и свеклы и оценено качество выращенной продукции (табл. 2).

Представленные в таблице 2 результаты микрополевых опытов достаточно убедительно свидетельствуют о стимулирующем влиянии полученных целлюлозосодержащих препаратов. Полученные прибавки урожайности находятся в пределах 6–13 т/га. На основании этого можно предположить, что препараты на основе фосфата и сульфата целлюлозы активизировали в растениях протекание физиологических процессов, способствуя накоплению биомассы, что свидетельствует об увеличении урожайности корнеплодов моркови и свеклы.

Таким образом, полученные целлюлозосодержащие препараты можно считать стимуляторами роста растений, но необходимы дополнительные исследования их биологической активности с целью установления оптимальных доз при внесении под сельскохозяйственные культуры.

Таблица 2. Влияние сульфата и фосфата целлюлозы на урожайность моркови и свеклы

Культура	Препарат	Урожайность, т/га	Прибавка к контролю, т/га	Средняя масса корнеплода, г	*Содержание нитратов, мг/кг
Морковь «Нантская»	Контроль (вода)	36	–	90	236
	Сульфат целлюлозы	48	12	120	290
	Фосфат целлюлозы	42	6	110	90
Свекла «Бордо»	Контроль (вода)	37	–	206	3600
	Сульфат целлюлозы	50	13	382	900
	Фосфат целлюлозы	44	7	312	1450

*ПДК нитратов в моркови-250 мг/кг; в свекле-1400мг/кг [4-5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васюкова Н.И., Зиновьева С.В., Ильинская Л.И. и др. Модулирование болезнеустойчивости растений с помощью водорастворимого хитозана // Прикладная биохимия и микробиология. 2001. Т. 37. №1. С. 115–122.
2. Ермоленко Н.Н. Новые волокнистые сорбенты медицинского назначения. Минск, 1978. С. 32–40.
3. Целлюлоза и ее производные: Пер. с анг. / Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала), М., 1974. Т. 1–2.
4. ГОСТ 29270-95 Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения нитратов.
5. Предельно допустимые нормы содержания нитратов в овощах. СанПин 42-123-4619-88 от 30.05.88.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОПОЛИМЕРОВ: ХИТИНА И ХИТОЗАНА В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Г.Л. Иващенко[1, 2], Н.Г. Базарнова[1], Т.П. Шахтшнейдер [2, 3], В.В. Болдырев[2, 3]

[1]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656099 (Россия)
e-mail: bazarnova@chemwood.dcn-asu.ru

[2]Научно–образовательный центр «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» при Новосибирском госуниверситете, Новосибирск (Россия)
e-mail: galina@solid.nsc.ru

[3]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск (Россия)

Поиск возможностей применения механохимических технологий по использованию хитина и хитозана при создании новых препаратов является одним из перспективных направлений химической науки и технологии. В последние годы хитин и хитозан находят все более широкое применение в медицине, ветеринарии, сельском хозяйстве, пищевой и парфюмерно-косметической промышленности.

Широкое распространение хитина представляет своеобразную загадку природы, так как он обнаруживается в таких филогенетически далеко отстоящих друг от друга группах организмов, как грибы, водоросли, беспозвоночные. Хитин можно рассматривать как целлюлозу, в которой гидроксильные группы у второго углеродного атома заменены ацетиламидными остатками. Хотя хитин напоминает целлюлозу, он обладает меньшей реакционной способностью во всех химических реакциях. Это связанно с особенностями его надмолекулярной структуры. Цепи макромолекул хитина включены в сильные водородные связи, как по амидным и карбомидным группам, так и по оксигруппам. Одним из производных хитина является хитозан, это дезацетилированный биополимер.

В настоящей работе исследовано влияние механической обработки на структуру биополимеров. Показана возможность применения механической активации для увеличения реакционной способности биополимеров.

Механизмы, происходящие в твердой фазе, вызывают интерес как с точки зрения изменения характерных для тех же процессов в жидкой фазе направленности и селективности, так и возможности протекания реакций модифицирования биополимеров с большими скоростями, что позволяет получать с хорошим выходом продукты, не типичные для аналогичных жидкофазных процессов.

В работе использовали хитин и хитозан, выделенные из рачка – бокоплава *Gammarus* Алтайский. Механическую обработку образцов биополимеров проводили в планетарно–центробежной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением барабанов.

Известно, что при механической активации происходят увеличение избыточной свободной энергии системы, разрыв межмолекулярных связей, стабилизирующих надмолекулярную структуру полимеров, а также так называемая трибохимическая деградация. Анализ исходных и механоактивированных образцов хитозана по средневесовой молекулярной массе (M_w) показал, что в результате механической обработки происходил механокрекинг макромолекулярных цепей биополимера с уменьшением M_w с $1.6 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^3$, при дальнейшем воздействии механических импульсов M_w не менялась. Сохраняющееся при достижении некоторого предела значение M_w указывает на явление, характерное при измельчении полимеров – предел деструкции, который не может быть превышен, как бы ни проводилась обработка. Полагают, что подвижность

макромолекул в области предельной деструкции становится так велика, что сообщаемая твердому веществу механическая энергия тратится исключительно на межмолекулярное перемещение макромолекулярных цепей. Следовательно, происходит уменьшение молекулярного веса до определенного предела (предела деструкции), который можно определить как минимальный молекулярный вес, которого могут достигнуть фрагменты деструкции в условиях применяемого режима механического воздействия.

Исследование влияния механической активации на растворимость хитозана показало, что следствием механической деструкции является изменение растворимости полимера. Анализ образца полисахарида показал незначительную растворимость в воде ($0{,}71\ \ 10^{-2}$ мг/мл) вещества после механообработки. Что, вероятно, объясняется укорачиванием цепей, т.е. уменьшением их молекулярного веса, появлением новых концевых групп и изменением главных валентных цепей в процессе механической деструкции. Фрагменты деструкции с малым молекулярным весом сообщают продуктам размола повышенную растворимость в воде в результате вероятного возникновения полярных концевых групп и изменения строения основной цепи макромолекул хитозана при механодеструкции. На спектрах поглощения в УФ-области насыщенного водного раствора механоактивированного биополимера наблюдали интенсивный максимум при 197 нм и очень слабые широкие пики при 242 и 352 нм. При этом максимум, соответствующий меньшей длине волны, указывает на большую энергию электромагнитного излучения, что может соответствовать $n\text{-}\sigma$ – переходу.

Разрушение компактной структуры полимеров ведет к общему разупорядочению, что наблюдалось нами при рентгенофазовом анализе исходных соединений и образцов, подвергшихся механической обработки. Наличие небольшого количества широких рефлексов указывало на малоупорядоченный тип структур. При этом исходный и механоактивированный образцы хитина, как и хитозана, имели одинаковые наборы рефлексов, отличающиеся только их интенсивностью.

Удельная поверхность (Syд) исходных и механоактивированных образцов

Параметр	хитозан	хитозан м/а	хитин	хитин м/а
S уд, $м^2/г$	0.83	2.63	7.23	11.48

Примечание. м/а – механическая активация в АГО – 2 (20g), 15 мин

В случае хитозана на дифрактограмме механоактивированного образца наблюдали уменьшение интенсивности и увеличение ширины пиков, характерные для аморфного продукта, нарушение упаковки макромолекул в жестких полимерах приводит к полной дезориентации относительного расположения структурных элементов, что обусловлено резким ослаблением межмолекулярных взаимодействий между соседними цепями при изменении их взаимного положения. При малой продолжительности механообработки, порядка 10–15 мин, аналогичное происходило и с образцом хитина. Однако при длительном воздействии механических импульсов, порядка 25 мин, на дифрактограмме механоактивированного образца хитина наблюдали менее широкий и более интенсивный максимум при $2\theta = 19{,}5°$ по сравнению с исходным полимером, что свидетельствует о частичной рекристаллизации аморфной фазы. Это позволяет предположить, что при длительной механической обработке из – за большой подвижности фрагментов деструкции с малым молекулярным весом происходит перераспределение внутри- и межмолекулярных водородных связей с образованием новой упаковки цепей макромолекул. В отличие от хитина, при длительной механической обработке образцов хитозана увеличения степени кристалличности продукта не наблюдали, что может объясняться большей плотностью упаковки макромолекул образца.

Измерение удельной поверхности образцов показало, что механическая обработка полимеров приводит к ее увеличению для хитина в 1,7 раза и для хитозана в 3 раза (табл.). При этом удельная поверхность хитозана гораздо меньше удельной поверхности хитина.

На основании полученных результатов, а также имеющихся в литературе данных можно заключить, что механическая активация биополимеров сопровождается увеличением числа точечных контактов, осуществляется их постоянное обновление, реализуются процессы размножения и миграции дефектов в объеме твердых тел. При этом подвижность их может быть достаточной для осуществления диффузионно контролируемых процессов. В связи с этим метод механической активации является перспективным для создания новых высокоэффективных и экологически чистых технологий получения материалов.

Работа поддержана грантом CRDF REC 008, грантами Министерства образования РФ № 1.67.01 и № 203.01.08.

СИНХРОННЫЕ РЕАКЦИИ В ХИМИИ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

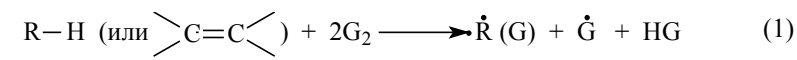
А.И. Михайлов[1], Н.Г. Базарнова[2], С.И. Кузина[1], И.А. Шилова[1], Л.Д. Каплун[1], А.Н. Щербань[1]

[1]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.,142432 (Россия) e-mail:alfaim@icp.ac.ru

[2]Алтайский Государственный Университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656009 (Россия) e-mail: bazarnova@chemwood.dcn-asu.ru

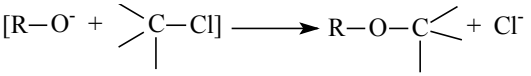
Проанализирована роль синхронных многоцентровых реакций в химии синтеза, модифицирования, переработки и эксплуатации природных и синтетических полимеров.

Обнаружены уникальные, практически безактивационные синхронные реакции спонтанной генерации свободных радикалов (эффективно идущие даже при низких температурах вплоть до –210°C и ниже). Методом ЭПР изучены реакции генерирования свободных радикалов при прямом галогенировании (G_2) синтетических и природных полимеров (полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат, полистирол, найлон, целлюлоза, лигнин, древесина и др.). Проанализированы многоцентровые реакционные комплексы синхронных реакций:



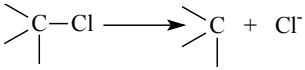
(1)

Показана возможность «нетоксичного» хлорирования лигнина при низких температурах без образования хлорфенолов и хлордиоксинов. Рассмотрена синхронная атака нуклеофильными компонентами в реакциях Вильямсона по ОН-группам компонентов древесины (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин). При этом образуются алкоксианионы, которые взаимодействуют с электрофильным углеродом монохлорацетата натрия или бензилхлорида. Взаимодействие может осуществляться как синхронно:

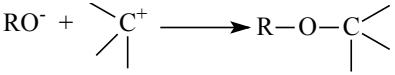


(2)

так и последовательно:



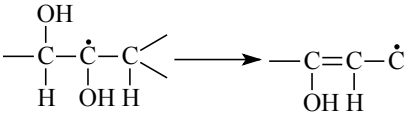
(3)



(4)

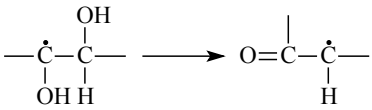
Направление взаимодействия (синхронное или последовательное зависит от условий проведения реакции и, в первую очередь, от природы используемого растворителя.

При синхронной свободно-радикальной дегидратации целлюлозы по спектрам ЭПР показана цепь превращений радикалов алкильный → аллильный → олигоеновые →полиеновые.



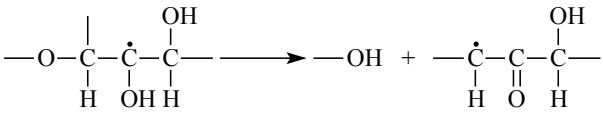
(5)

Реакция синхронного дегидрирования может идти и через карбонилизацию углеводного цикла:



(6)

Проанализирована синхронная свободно-радикальная изомеризация с разрывом полимерной цепи и карбонилизации цикла, идущая через переходный комплекс с участием координирующих водородных связей β-гидроксила углеводного кольца:



(7)

Показано, что такая реакция свободно-радикальной синхронной деструкции явилась одной из главных причин биоэволюционного преобразования РНК в ДНК. Действительно, в случае РНК такая реакция (7), благодаря гидроксилу в положении 2′, приводит к разрыву фосфорно-эфирных и N-гликозидных связей. В ДНК у дезоксирибозы такого гидроксила нет, имеющийся 2′ атом атом водорода водородных связей не имеет, комплекс не образуется, и столь «катастрофический» разрыв фосфорно-эфирных и N-гликозидных связей менее эффективен. В результате молекула ДНК более устойчива, чем РНК к процессам деструкции при свободно-радикальной атаке.

Таким образом, эволюция первичных (древнейших) клеток была, по-видимому, направлена на утрату 2′-гидроксила рибозы у части молекул РНК, ответственных за хранение генетической информации, т.е. на создание более стабильных, химически и реакционно-устойчивых молекул ДНК (с дезоксирибозой).

Работа поддержана РФФИ (гранты №№96-03-34192, 02-03-33169).

Часть II. Состав, строение и свойства низкомолекулярных веществ, в том числе физиологически активных, выделенных из растительного сырья

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ СПОСОБНОСТИ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

И.Ф. Абдуллин[1], Н.Н. Чернышева[1], Е.Н. Турова[1], Е.Н. Офицеров[2], Г.К. Будников[1], Р.Ш. Хазеев[3]

[1]Казанский государственный университет, химический факультет, ул. Кремлевская,18, Казань, 420008 (Россия)
[2]Казанский химико-технологический университет
[3]Казанский государственный медицинский университет,
e-mail: Ildar.FAbdullin@ksu.ru

В последнее десятилетие свободные радикалы и их роль в развитии заболеваний стали предметом многих исследований. Существует большое число доказательств, что они участвуют в развитии более 50 заболеваний, в том числе и трудноизлечимых. Активация процессов перекисного окисления липидов в тканях организма приводит к развитию свободнорадикальных патологий, таких как атеросклероз, гипертония, ишемия, рак, катаракта и др. Для коррекции указанных состояний рекомендуют лечебные и профилактические средства, а в настоящее время все чаще применяют малотоксичные препараты природного происхождения, содержащие большой набор биоантиоксидантов: витаминов, полифенолов, флавоноидов, катехинов и дубильных веществ, обладающих мягким воздействием на организм и сравнительно низкой токсичностью.

Меньше внимания как антиоксидантам уделяется растительным полифенолам, относящимся к витаминам группы Р – рутину, кверцетину, дегидрокверцетину. Практически отсутствуют данные об окислительно-восстановительных взаимодействиях с этими

витаминами аскорбиновой кислоты, хотя известно, что по отношению к некоторым витаминам, например Е, она обладает синергетическим действием. Витамин С в сочетании с витамином Е в пищеварительном тракте тормозит образование токсичных нитрозоаминов, образующихся в кислой среде при окислении вторичных аминов, которые поступают в организм с пищей. Доказано, что нитрозоамины вызывают некоторые виды рака.

Нами разработан новый подход к оценке интегральной антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья (ЛРС) с помощью электрогенерированного брома, отличающийся экспрессностью и простотой. Электрохимическое окисление бромид-ионов на платиновом электроде в кислых средах приводит к образованию Br_3^-, Br_2, а также короткоживущих радикалов брома ($Br^{\bullet}_{эл.}$), адсорбирующихся на поверхности платинового электрода. Образующиеся при электроокислении соединения брома и сам бром легко вступают в радикальные и окислительно-восстановительные реакции, а также реакции электрофильного замещения и присоединения по кратным связям. Это позволяет охватить широкий круг биологически активных соединений различного строения, обладающих антиоксидантными свойствами. Поэтому электрогенерированный бром можно использовать в качестве некоторого универсального реагента для оценки антиоксидантных свойств ЛРС.

Электрогенерацию соединений брома осуществляли на потенциостате П-5827М в условиях, обеспечивающих 100%-ный выход по току. Лекарственные растения собраны на территории Республики Татарстан в соответствии с рекомендуемыми сроками сбора. Настои из ЛРС готовили по методике Государственной фармакопеи.

Для количественной оценки антиоксидантной способности введена характеристика *бромная антиоксидантная способность*, выраженная в единицах количества электричества (Кл), затраченного на титрование 100 г (или 100 мл) препарата электрогенерированным бромом.

Исследованы водные и водно-спиртовые экстракты листьев, цветов, плодов, корней и почек лекарственных растений, таких как, лабазник вязолистный, шалфей лекарственный, базилик, эвкалипт, зверобой, чабрец, малина обыкновенная, кора дуба, тысячелистник, шишки хмеля, мята перечная, пустырник, почки березы, чистотел, чага,

подорожник, ромашка аптечная, крапива двудомная, шиповник, ноготки, девясил высокий, плоды боярышника. Среди изученных настоев наибольшая бромная антиоксидантная способность получена для настоев цветов лабазника вязолистного. Исходя из качественного состава изученных водных настоев лекарственных трав видно, что наибольшей величиной бромной АОС обладают травы, в состав которых входит значительное количество флавоноидов, полифенолов, фенолкарбоновых кислот и дубильных веществ. Биологическая активность трав, стоящих в конце ряда, обусловлена значительным наличием полисахаридов, витаминов группы В и К и аскорбиновой кислоты, которая частично разрушается при кипячении. Содержание жирорастворимых форм АО в водном настое незначительно по сравнению с их содержанием в спиртосодержащих препаратах.

В ряду водно-спиртовых настоек максимальной антиоксидантной способностью обладают настойки березовых почек и родиолы розовой, а наименьшей – настойка боярышника. При этом основной вклад в величину бромной АОС настоек лекарственных растений, видимо, вносят эфирные масла, дубильные вещества и флавоноиды. Наибольшее количество этих соединений содержится в березовых почках и корнях родиолы розовой, что подтверждает полученная нами величина бромной АОС.

Для отдельных видов ЛРС (трава зверобоя и пустырника, листья подорожника) наблюдается корреляция между величинами бромной АОС для водных и водно-спиртовых извлечений. Антиоксидантная способность уменьшается в ряду: *зверобой > пустырник > подорожник > боярышник,* как для отваров, так и для настоек. Величина бромной АОС как для водной, так и для водно-спиртовой вытяжек зверобоя фактически одинакова, что позволяет сделать предположение о том, что основные биологически активные соединения, содержащиеся в этом растении, извлекаются и спиртом, и водой. Для березовых почек величина бромной АОС водно-спиртовой настойки больше, чем для водного настоя. Вероятно, это связано с тем, что в почках березы содержатся в значительных количествах эфирные масла, которые лучше извлекаются спиртом, чем водой.

Известно, что в живом организме существует функциональная связь между аскорбиновой кислотой и растительными полифенолами. По известным литературным данным эту связь объясняют либо стабилизацией полифенолов аскорбиновой кислотой, либо

замедлением каталитического окисления аскорбиновой кислоты в присутствии полифенолов за счет связывания ионов металлов в устойчивые полифенольные комплексы. По данным некоторых авторов аскорбиновая кислота регенерирует фенольные антиоксиданты, повышая их концентрацию до исходного уровня. Существуют и другие точки зрения, объясняющие эту связь.

В работе исследована также возможность кулонометрического и вольтамперометрического определения растительных полифенолов, аскорбиновой кислоты в модельных растворах, их смесях и растительных экстрактах, а также их взаимное влияние в окислительно-восстановительных процессах. В качестве модельных растительных полифенолов выбраны кверцетин, дигидрокверцетин и рутин. Изучены реакции окисления модельных растворов растительных полифенолов и аскорбиновой кислоты электрогенерированными йодом, бромом, гипобромит-ионом и гексацианоферратом (III) калия в кислых и щелочных средах. Найдены оптимальные условия их окисления и установлены стехиометрические коэффициенты для соответствующих реакций.

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

В.А. Бабкин, Н.В. Иванова, Л.А. Остроухова, Ю.А. Малков, С.А. Галкина, О.В. Попова

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

На долю лиственницы, являющейся основной лесообразующей породой лесного фонда России, приходится до 40% нерационально используемого остаточного материала. Отличительной особенностью лиственницы является толстая кора, отходы которой по массе достигают 184 кг/м^3 перерабатываемой древесины. Большая их часть в настоящее время используется в качестве топлива. Однако известно [1],

что по своему химическому составу кора лиственницы является перспективным сырьем для получения ряда практически ценных продуктов.

Ранее в лаборатории химии древесины Иркутского Института химии была предложена и прорабатывалась в течение ряда лет схема комплексной переработки биомассы лиственницы [1], согласно которой из коры растворителями с возрастающей полярностью можно получить воск, биологически активные фенольные соединения, краситель, танниды, сорбент. Продолжая работы в этом направлении, мы разработали новую схему (рис.) химической переработки коры лиственницы с получением расширенного набора практически полезных продуктов и отличающуюся рациональностью использования реактивов.

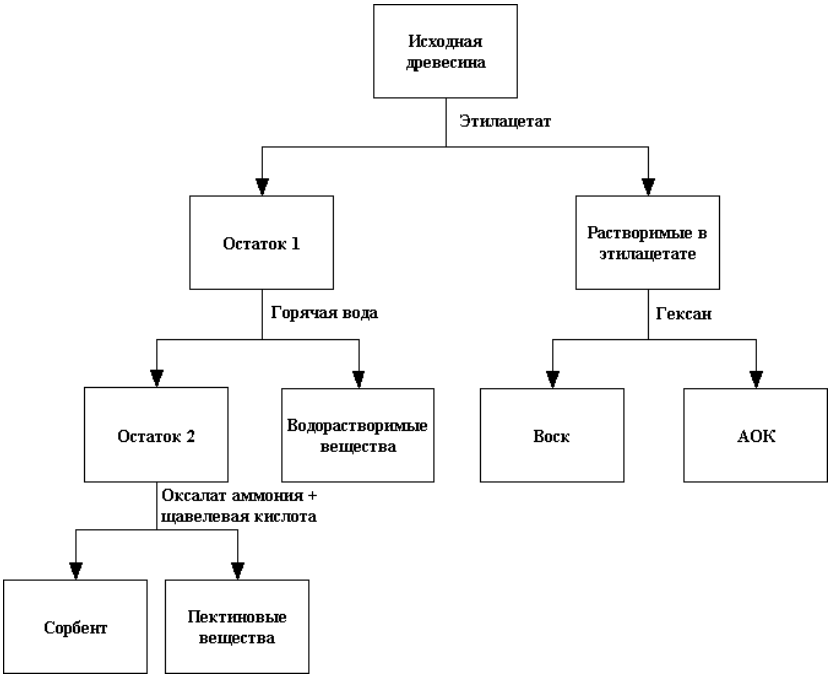


Схема экстракционной переработки коры лиственницы

Согласно представленной схеме, экстракция начинается с обработки коры этилацетатом, затем из экстракта путем его обработки гексаном извлекается воск, оставшийся экстракт упаривается, высушивается и получается продукт (АОК) с антиоксидантной активностью в 1,5 раза большей, чем у известного природного антиоксиданта – дигидрокверцетина. Именно такая последовательность использования растворителей дает возможность практически полной их регенерации.

Далее, обрабатывая оставшуюся кору сначала горячей водой, затем смесью оксалата аммония и щавелевой кислоты, мы получаем соответственно водорастворимые и пектиновые вещества.

Водорастворимые вещества по химическому составу представляют собой смесь мономерных и полимерных продуктов. Последние (до 45% от общего веса фракции) – танины, а мономерная часть представлена биологически активными фенолокислотами (*п*-оксибензойной, ванилиновой, сиреневой, феруловой) и флавоноидами (идентифицированы – дигидрокверцетин и аромадендрин). Высокое содержание танинов позволяет на основе этой фракции получать дубильные растворы, а выраженные вяжущие и антисептические свойства могут быть использованы для создания медицинского препарата – аналога коры дуба.

Фракция пектиновых веществ коры лиственницы по весу составляет 2–7% от абсолютно сухой навески коры, что достаточно для промышленного выделения. Это светло-бежевые порошки с удовлетворительной желирующей способностью. Учитывая, что в настоящее время производство пектина в России отсутствует, получение относительно дешевых пектиновых веществ позволило бы решить в какой-то степени эту проблему.

Проэкстрагированная кора представляет собой высокоэффективный сорбент, не требующий дополнительной активации и пригодный, в частности, для очистки промышленных стоков и объектов, загрязненных нефтепродуктами и фенолами. Сорбционная емкость получаемого сорбента сопоставима с таковой для широко известного энтеросорбента полифепана (~0,050 г метиленового голубого на 1 г сорбента).

Таким образом, предложена схема экстракционной переработки коры лиственницы, внедрение которой в промышленное производство позволит приблизиться к решению проблемы утилизации древесных

отходов и увеличить выпуск полезной продукции с каждого кубометра заготовленной древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабкин В.А., Остроухова Л.А. и др. Безотходная комплексная переработка биомассы лиственниц сибирской и даурской // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. №5. С. 105–115.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОГРАММЫ «COLORS» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦВЕТОВЫХ ПАРАМЕТРОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.В. Герасимов[1], Я.С. Бурыгина[2]

[1]ГУ Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых ароматизаторов, кислот и красителей (ГУ ВНИИПАКК), Литейный пр., 55, Санкт-Петербург, 191104 (Россия) e-mail: alge@nwgsm.ru

[2]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, ул. профессора Попова, 5, Санкт-Петербург (Россия)

Растительное сырье является перспективным источником для получения натуральных красящих веществ. Обычно пигменты извлекают экстракцией из окрашенных участков растений (плоды, соцветия, участки стебля, корни и пр.) [1]. Растительное сырье, используемое в производстве красителей, может отличаться неоднородностью окраски вследствие различных факторов, таких как время года, погодные условия, сорт или морфологические особенности растения и пр. Поэтому разработка объективных методов анализа цвета растительного сырья является актуальной задачей.

Как известно, цвет определяется способностью объекта избирательно поглощать или отражать излучение с определенными длинами волн в видимой области спектра. Цвет непрозрачных тел (а к таким и относится растительное сырье) может быть охарактеризован спектром отражения падающего «белого» света. Однако дальнейшая

интерпретация результатов анализа является достаточно трудоемкой. Так, треххроматические параметры цвета XYZ связаны со спектральными свойствами объекта следующими уравнениями [2]:

$$X = k \int_{380nm}^{780nm} S(\text{л})\,\bar{x}(\text{л})\,T(\text{л})\,\text{dл} \qquad Y = k \int_{380nm}^{780nm} S(\text{л})\,\bar{y}(\text{л})\,T(\text{л})\,\text{dл} \qquad Z = k \int_{380nm}^{780nm} S(\text{л})\,\bar{z}(\text{л})\,T(\text{л})\,\text{dл}$$

$$k = \frac{100}{\int_{380nm}^{780nm} S(\text{л})\,\bar{y}(\text{л})\,\text{dл}},$$

где $S(\lambda)$ и $T(\lambda)$ – спектральное распределение, соответственно стандартного источника света и образца при длине волны λ, а $\bar{x}(\text{л})$, $\bar{y}(\text{л})$, $\bar{z}(\text{л})$ – цветовая чувствительность рецепторов человеческого глаза для «стандартного» наблюдателя, которые являются стандартными величинами и определяются CIE (Международная комиссия по освещению).

Чаще всего для характеристики цвета объекта применяют цветовые системы CIE xyY (цвет представлен точкой с координатами x, y в двумерном пространстве) или CIE L*a*b* (цвет характеризуется набором трех компонент, а именно: L*–черно-белая компонента, a*–зелено-красная компонента и b*–сине-желтая компонента) [3].

Параметры цвета режимов CIE xyY и CIE L*a*b* связаны с треххроматическими координатами XYZ следующими уравнениями [4]:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad ; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

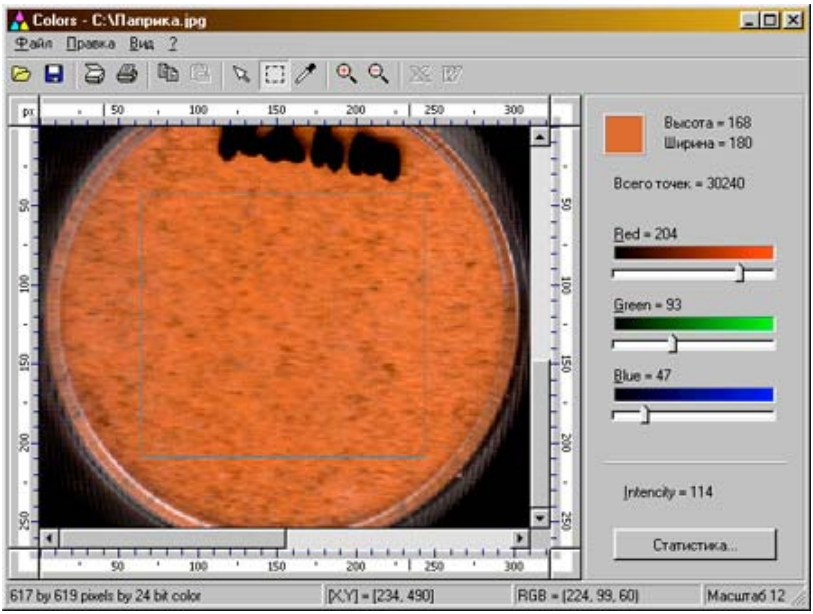
$$L^* = 116\left(\frac{Y}{Y_0}\right)^{1/3} - 16 \quad ; \quad a^* = 500\left[\left(\frac{X}{X_0}\right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_0}\right)^{1/3}\right] \quad ; \quad b^* = 200\left[\left(\frac{Y}{Y_0}\right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_0}\right)^{1/3}\right].$$

Помимо интерпретации спектров отражения анализ цвета может быть проведен и тонометрически. Однако применение специализированных приборов – тонометров, которые сразу позволяют представить цвет объекта в координатах XYZ, xyY или L*a*b*,

затруднено в связи с высокой стоимостью специализированного оборудования.

Нами для анализа цвета растительных объектов была разработана специализированная программа Colors. На рисунке представлено изображение интерфейса данной программы.

Определение цвета производится по оцифрованному изображению изучаемого образца, которое получают либо сканированием на планшетном сканере, либо фотографированием с применением цифровых фотокамер. Расчет параметров окраски происходит по выделенной области на изображении. Возможно проведение и точечных замеров параметров окраски.



Интерфейс программы Colors

Цвет оцифрованного изображения, получаемого при сканировании на планшетном сканере или фотографировании с применением цифровых камер, представлен набором трех составляющих цветового режима RGB: красный канал (R, Red), зеленый канал (G, Green) и

синий канал (B, Blue). В зависимости от поставленных задач цвет объекта может быть представлен и в других цветовых моделях (XYZ, CIE xyY, CIE L*a*b*, CMY, CMYK, HSB, HLS и т.п.).
Для примера, в таблице приведены данные по цвету образцов растительного сырья в некоторых цветовых моделях.

Параметры окраски растительного сырья

Растение	Анализируемая часть растения	Модель RGB			Модель CIE xyY		Модель CIE L*a*b*		
		R	G	B	x	y	L*	a*	b*
Capsicum annuum L.	плоды	135	38	13	0,6667	0,3333	27	39	33
Tagetes erecta L.	соцветия	111	67	26	0,5455	0,4550	27	15	34

Программа Colors позволяет статистически обрабатывать полученные значения параметров окраски для всех пикселов (точек) в выделенной для обработки области изображения, что позволяет судить о равномерности окрашивания образца.

В целом метод компьютерной обработки изображений для анализа цвета растительных объектов отличается простотой и не требует наличия специализированного аналитического оборудования. Время, необходимое для анализа одного образца, не превышает 3–5 минут, что делает данный метод пригодным для рутинных анализов.

Список литературы

1. Красители для пищевых продуктов // Обзорная информация ВНИИТЭИАгропром. 1989. Выпуск 3. 32 с.
2. Wyszecki G., Stiles W.S. Color science: Concepts and methods, quantitative data and formulas, New York: John Wiley & Sons, 1967.
3. CIE Colorimetry Committee. Technical notes: working program on colour differences // Journal of Optical Society of America, 1974, Vol. 64, P. 896 – 897.
4. Billmeyer F.W., Saltzman M. Principles of color technology (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons, 1981.

ШРОТ КОРНЕЙ ЖЕНЬШЕНЯ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ

В.М. Косман, О.Н. Пожарицкая, Н.М. Станкевич, А.Н. Шиков

ЗАО «МЦ «Адаптоген», Пискаревский пр., д. 47/5, Санкт-Петербург, 195067 (Россия) e-mail: adaptation@peterlink.ru

На основе шротов растений создан ряд сорбентов, используемых как в экологических целях, например для очистки промышленных стоков [2, 5], так и в медицине [4, 6]. В медицинских целях широко используют активированный уголь, получаемый из древесного угля, полифепан, созданный на основе гидролизного лигнина [10]. В последние годы разработан энтеросорбент панасорб из шрота биомассы женьшеня [7, 8], ведется изучение энтеросорбента на основе шрота семян сосны кедровой сибирской [9].

Препараты корня женьшеня *(Radices Panax ginseng*) представлены на лекарственных рынках многих стран мира. Корни женьшеня являются сырьем для получения настойки на 70% этиловом спирте (1 : 10). Этот экстрагент позволяет извлечь основные биологически активные вещества женьшеня – панаксозиды (гликозиды тритерпеновых сапонинов), обусловливающие адаптогенное и общетонизирующее действие настойки. Содержание гликозидной фракции в сырье не превышает обычно 3–5%, а содержание экстрактивных веществ, экстрагируемых 70% этанолом должно быть не менее 20% [3]. Таким образом, получение настойки позволяет использовать не более 20–30% биологически активных веществ этого ценного лекарственного растения. Образующийся шрот содержит в основном полисахаридные соединения, которые также могут обладать биологической активностью и полезными свойствами.

Целью настоящей работы было исследование некоторых свойств шрота корня женьшеня и оценка возможности создания на его основе энтеросорбента.

Материалом для исследования служили два образца высушенного шрота корней женьшеня, полученные с различных фармацевтических фабрик РФ. Оба представляли собой куски корней до 10 мм длиной и до 3–5 мм толщиной, с ровной или продольно-морщинистой поверхностью или порошок, светло-желтого, песочного цвета, без

специфического запаха, со слегка горьким вкусом (образец 2). Оба образца измельчили до размера частиц в 2 мм и использовали для дальнейших исследований.

Влажность, содержание золы общей и золы нерастворимой в 10% хлористоводородной кислоте, а так же экстрактивных веществ, экстрагируемых 70% этанолом, определяли по общепринятым методикам [3]. Содержание суммарной гликозидной фракции (СГФ) проводили спектрофотометрическим методом по реакции с раствором ванилина в серной кислоте и с использованием в качестве стандарта спиртового раствора эргокальциферола [11].

Содержание пектина, протопектина и целлюлозы определяли гравиметрически в результате последовательной обработки одной навески сырья на основании рекомендаций [1]. Содержание пектина – по массе высушенного осадка после экстракции шрота водой, упаривания и осаждения из полученного раствора этанолом; протопектина – по массе высушенного осадка после последующей обработки шрота 0,03 н раствором хлористоводородной кислоты, упаривания и осаждения из полученного раствора этанолом; целлюлозы – по массе высушенного оставшегося шрота.

Адсорбционную активность образцов по отношению к красителю – метиленовому голубому – определяли по методике, рекомендованной для полифепана [4].

Некоторые аналитические показатели образцов шрота корня женьшеня

Показатель	Образец 1	Образец 2
Влажность, %	4,56±0,13	9,37±0,21
Зола общая, %	4,78±0,03	4,74±0,02
Зола не растворимая в 10% хлористоводородной кислоте, %	0,23±0,03	0,40±0,02
Экстрактивные вещества, экстрагируемые 70% этанолом, %	11,2±1,9	11,1±0,5
Содержание пектина, %	12,8±0,7	6,9±0,4
Содержание протопектина, %	24,7±1,2	23,1±0,6
Содержание целлюлозы, %	43,3±0,8	51,4±1,6
Содержание суммарной гликозидной фракции, %	0,16±0,01	1,15±0,04
Адсорбционная активность по отношению к метиленовому голубому, мг/г	30,3±6,0	23,8±4,3

В таблице представлены результаты определения некоторых аналитических показателей исследованных образцов. Образец 2 содержал несколько больше влаги, чем образец 1, по содержанию золы общей, золы нерастворимой в 10% хлористоводородной кислоте и содержанию экстрактивных веществ, экстрагируемых 70% этанолом, оба образца близки. Остаточное содержание экстрактивных веществ, экстрагируемых 70% этанолом, на уровне около 11% свидетельствует о том, что сырье при получении настойки было истощено не полностью. Об этом же свидетельствует достаточно высокое остаточное содержание суммарной гликозидной фракции в образце 2 (более 1%). Высокое содержание гликозидов в шроте может оказывать влияние на его сорбционные свойства, а также быть причиной нежелательных побочных эффектов, связанных с биологическим действием панаксозидов (возбудимость, тахикардия повышение артериального давления, двигательной активности и т.д.). Поэтому для получения энтеросорбентов, которые должны быть достаточно биологически инертны, необходимо контролировать содержание СГФ и использовать шрот корня женьшеня с низкими концентрациями гликозидов.

Содержания пектина, протопектина и целлюлозы в исследованных образцах также неодинаковы. Эти показатели характеризуют фракционный состав полисахаридов шрота. Так, пектин – фракция с наименьшей молекулярной массой, легко растворимая в воде; протопектин – более высокомолекулярная фракция, растворимая в воде только в результате обработки слабокислыми растворами, а целлюлоза, или клетчатка, является наиболее высокомолекулярной фракцией, практически не растворимой в воде. Фракционный состав полисахаридов шрота, вероятно, играет важную роль в реализации его сорбционной активности.

Для первичной оценки адсорбционной активности изучаемых образцов выбран краситель метиленовый голубой, сорбцию которого из водных растворов часто используют в качестве экспресс-показателя для характеристики сорбентов. Несмотря на различия между собой, оба сорбента проявляют сравнительно высокую адсорбционную активность в выбранном тесте. Полученные результаты сравнимы с данными для таблеток активированного угля и полифепана.

В результате проведенной работы получены основные физико-химические характеристики различных образцов шрота корней женьшеня и показана перспективность его использования в качестве энтеросорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биохимические методы анализа плодов. Сб. статей / Под ред. В.В. Арасимович. Кишинев, 1984. 114 с.
2. Величко Б.А., Фоменко А.С., Албунов А.И., Шинкарев С.М. // Материалы V Российского национального конгресса «Человек и лекарство». М., 1998. С. 355.
3. Государственная фармакопея СССР. Изд. XI. М., 1987, Вып. 1. 334 с. Вып. 2.
4. Леванова В.П. Лечебный лигнин. СПб., 1992, 136 с.
5. Лоскутов С.Р., Бутанаева В.Н., Семенович А.В. // Раст. рес. 1995. №2. С. 71–74.
6. Минина С.А., Слепян Л.И., Шиков А.Н. // Материалы VI Национального конгресса «Человек и лекарство». М., 1999. С. 489.
7. Шиков А.Н., Слепян Л.И., Минина С.А. и др. // Впервые в медицине. 1995. №2–3. С. 183–184.
8. Shikov A.N., Slepyan L.I., Minina S.A. // Proceedings of the First European Ginseng Congress. 1998. Marburg, Germany. P. 133–134.
9. Шиков А.Н., Фомичева Т.И., Бузанова Г.Н., Пожарицкая О.Н. // Материалы V Международного съезда «Актуальные проблемы создания новых лекарственных средств природного происхождения». СПб., 2001. С. 142–145.
10. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2-х ч. Ч. II. 12-е изд., перераб. и доп. М., 1993. 688 с.
11. Антан И.С., Слепян Л.И., Минина С.А. и др. // Химико-фармацевтический журнал. 1995. Т. 29, №6. С. 57–61.

К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ПЛОДОВ ХУРМЫ (*DIOSPYROS KAKI*)

В.М. Леонтьев, Г.П. Гордиенко, Г.Г. Первышина

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660049 (Россия) e-mail: pervysh@ktk.ru

Хурма (*Diospyros kaki*) – плодовое растение, отличающееся от других субтропических культур морозостойкостью (температурный минимум –18–20°С), устойчивое против грибковых заболеваний.

Родиной субтропической хурмы является Китай, где насчитывается свыше 800 сортов. В Грузии культивируется около 120 сортов.

Как и для других культур, химический состав хурмы, даже одного сорта, зависит от района произрастания, климатических условий, года и других факторов (например, степень зрелости плодов).

Химические анализы хурмы сортов «Хачия» и «Джиро» показали, что содержание витамина С колеблется в пределах от 0,50 до 42 мг%. Содержание общего сахара от 12,8 до 22%, пектиновых веществ (лучезащитных соединений) от 0,24 до 0,20% (сырого веса), кислот до 0,03%.

Вкусовые качества и особенности культуры хурмы определяются содержанием дубильных веществ в свежих и переработанных плодах. Терпкий вкус плодов обусловливается суммарным содержанием в них дубильных веществ.

Нами определялись три формы дубильных веществ: свободные, адсорбированные и связанные. Для сорта «Джиро» характерно малое содержание «свободных» дубильных веществ. Плоды этого сорта твердые, но не терпкие. Терпкий вкус плодов сорта «Хачия» обусловлен значительным содержанием «свободных» дубильных веществ.

Из таблицы видно, что терпкий вкус плодов хурмы зависит не от общего содержания дубильных веществ, а от содержания «свободных» дубильных веществ. Более спелые плоды имеют менее терпкий вкус, и содержание в них «свободных» дубильных веществ меньше. При хранении хурмы в замороженном виде плоды хорошо сохраняют форму, окраску, но не имеют терпкого вкуса. Сушка плодов хурмы дает сухой продукт слегка терпкого вкуса.

Содержание дубильных веществ (различных форм) в плодах хурмы

Наименование сорта	Содержание дубильных веществ в % на сырой вес			
	свободные	адсорби–рованные	связанные	общее содержание
Хачия (твердые и терпкие плоды)	0,20	0,30	0,62	1,12
Хачия (плоды мягкие, размягченные)	0,04	0,10	1,00	1,14
Джиро (твердые, но не терпкие плоды)	0,02	0,03	0,08	0,13

Яркая оранжево-красная окраска хурмы указывает на присутствие каротиновых красящих веществ.

Для исследования каротиновых красящих веществ и разделения пигментов использовался хроматографический анализ. Выделенные пигменты подвергались исследованию в видимой части спектра. Для этого использовался спектрофотометр марки СФ-26.

Вначале экстрагировали пигменты из сухих плодов хурмы эфиром с дальнейшей промывкой раствором щелочи и дистиллированной водой. Затем экстракт сушили под вакуумом при 50°С.

На хроматографической колонке (адсорбент – окись алюминия) пигменты экстракта разделяли на отдельный группы зон промывкой бензолом и бензином.

Были получены две группы зон: верхняя и нижняя. Верхняя зона не анализировалась, так как известно, что во всех случаях хроматографического определения пигментов эта зона содержит продукты распада каротиноидов.

Из нижней зоны на хроматографической колонке (адсорбент – окись магния) было проведено расслоение на четыре группы. Дальнейшая тонкослойная хроматография на окиси алюминия позволила эти группы пигментов разделить с помощью растворителей: бензина, бензола, эфира. Для проведения идентификации каждый пигмент переводился в органические растворители (хлороформ, бензол, бензин, этанол).

Максимум поглощения приготовленных растворов измерялся в видимой части спектра на спектрофотометре. Были идентифицированы пигменты: криптоксантин (моно-гидрокси-бета-каротин) при 464 ммк, растворители – бензин и бензол; бета-каротин – 434 ммк, растворитель – хлороформ; альфа-каротин – 456 ммк, растворитель – хлороформ; а также дигидрокси-бета-каротин (или зеаксантин) – 470 ммк, растворитель – этанол.

Нужно признать, что выделенные нами пигменты – это лишь часть набора каротиновых красящих веществ, содержащихся в плодах хурмы.

Таким образом, проведенные химические анализы показали, что плоды хурмы содержат биологически активные вещества: витамин С, сахара, кислоты, дубильные вещества, пектин, являющиеся лучезащитными соединениями, а также целый набор каротиноидов.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ КОРЫ БЕРЕЗЫ, АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

В.А. Левданский, Н.И. Полежаева, Н.Н. Петухова, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)
e-mail: bnk@krsk. infotel.ru

Березовая кора является крупнотоннажным отходом переработки березы и составляет до 15–17% от заготавливаемой древесины. Она имеет две четко различимые части – внешнюю (береста) и внутреннюю, которые значительно отличаются по химическому составу. Наиболее богата экстрактивными веществами внешняя кора. Во внутренней коре экстрактивных веществ значительно меньше, и их состав отличается от состава внешней коры. Особое внимание в последнее время уделяется изучению наружного слоя коры, что связано с высокой биологической активностью содержащегося в ней бетулина. Данные о химическом составе березовой коры, приведенные в литературе, значительно отличаются друг от друга. Внутренняя часть коры березы содержит от 9 до 12% дубильных и до 6,5% сахаристых веществ. Доброкачественность дубильного экстракта, получаемого из березовой коры, в зависимости от возраста и вида берез составляет от 42 до 71%. Недостатком дубителей из березовой коры является повышенное содержание в ней сахаристых веществ, что приводит к протеканию процессов брожения при дублении кож.

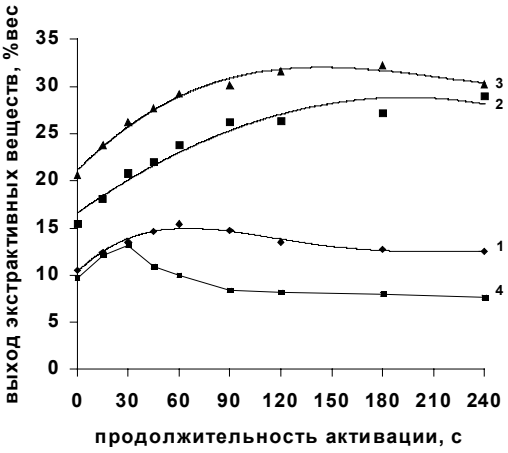
Целью работы является изучение влияния активации березовой коры водяным паром на степень извлечения из нее экстрактивных веществ, а также изучение химического состава выделенных из нее экстрактов.

Для повышения степени извлечения из растительного сырья экстрактивных веществ используют различные способы его предобработки. В некоторых случаях кратковременная обработка древесного сырья водяным паром в условиях взрывного автогидролиза существенно облегчает процессы его дальнейшей экстракционной переработки. Активация коры березы водяным паром осуществлялась при температуре 240°С, давлении 3,4 МПа, продолжительность обработки варьировалась от 15 до 240 с.

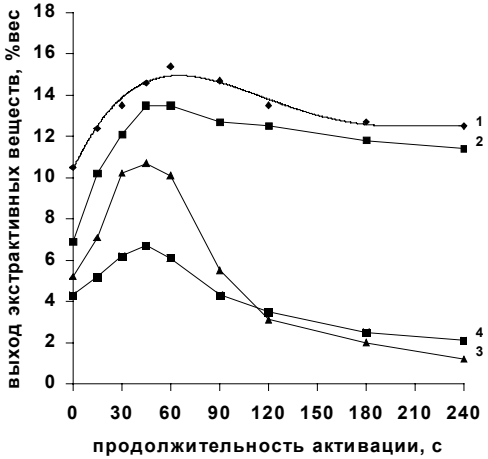
Влияние продолжительности активации коры березы водяным паром на выход веществ, экстрагируемых гексаном, этилацетатом, изопропиловым спиртом и водой иллюстрируется рисунком А. Выход веществ, извлекаемых гексаном, возрастает с 10,5% (для исходной коры) до 15,4% при продолжительности активации коры до 60 с, а затем снижается до 12,5% при продолжительности активации 240 с. Установлено, что общее количество бетулина в гексановых экстрактах, полученных при различной продолжительности активации, остается примерно постоянным (9,0%). Как видно из рисунка А, выход веществ, извлекаемых этилацетатом из активированной коры, возрастает с 15,5 до 22,0–23,8% при продолжительности активации до 45–60 с. Этилацетат и изопропиловый спирт извлекают из коры примерно одни и те же классы экстрактивных веществ. Выход веществ, извлекаемых изопропиловым спиртом и этилацетатом, примерно одинаков (29–30%). В случае экстракции водой выход экстрактивных веществ возрастает с 9,7 до 12–13% при продолжительности активации коры 15–30 с.

Изучено влияние продолжительности активации коры на содержание полифенолов, дубильных веществ и сахаров в полученных экстрактах. Показано, что содержание полифенолов и дубильных веществ в этилацетатном и изопропанольном экстрактах остается постоянным при продолжительности активации коры до 30 с. Дальнейшее увеличение продолжительности активации хотя и приводит к повышению выхода экстрактов до 29,0–30,0%, однако при этом содержание полифенолов и дубильных веществ в них уменьшается более чем в 2 раза (при продолжительности активации более 60 с). Установлено, что содержание сахаров в этилацетатном и изопропанольном экстрактах, полученных из неактивированной коры, составляет 14,7 и 15,3%. После активации коры в течение 15–30 с содержание сахаров в этилацетатном и изопропанольном экстрактах уменьшается соответственно до 6,3 и 6,5%. Известно, что дубильные вещества представляют собой главным образом олигомеры и полимеры катехиновой или флаван-3,4-диоловой природы, с молекулярной массой от 300 до 3000. При гидролизе конденсированных дубильных веществ образуются проантоцианы в виде димеров и мономеров.

А



Б



Выход экстрактивных веществ в зависимости от продолжительности активации коры березы при температуре 240°С и давлении 3,4 Мпа: А – традиционная экстракция одним из растворителей; Б – последовательная экстракция: 1 – гексан; 2 – этилацетат; 3 – вода; 4 – изопропиловый спирт

В процессе активации коры водяным паром образуются кислоты – муравьиная и уксусная, что приводит к деполимеризации конденсированных дубильных веществ и одновременно экстрагируются фенольные вещества, ранее связанные с лигноуглеводным комплексом коры (содержание связанных лейкоантоцианидинов в коре березы достигает 5%). Этим объясняется возрастание общего выхода этилацетатного и изопропанольного экстрактов при активации коры. В экстрактах, в основном, содержатся низкомолекулярные фенольные вещества, которые при проведении анализа на полифенольные и дубильные вещества не определяются.

С целью более полного извлечения экстрактивных веществ и разделения их на узкие фракции проведена последовательная (дробная) экстракция активированной коры березы этими же растворителями. Влияние продолжительности активации на выход экстрактивных веществ, извлекаемых при последовательной экстракции коры березы гексаном, этилацетатом, изопропиловым спиртом и водой, иллюстрируется рисунком Б. Максимальный выход экстрактивных веществ, извлекаемых изопропиловым спиртом и водой, наблюдается при продолжительности активации коры 30–45 с и снижается при дальнейшем росте продолжительности обработки коры водяным паром. При проведении последовательной экстракции вначале из коры березы гексаном извлекаются смолистые вещества, относящиеся к классу тритерпеновых соединений, основным из которых является бетулин. На последующих стадиях экстракции коры более полярными растворителями (этилацетатом, изопропиловым спиртом и водой) извлекаются фенольные вещества. Установлено, что при последовательной экстракции активированной в течение 30 с коры березы наибольшее содержание полифенолов (74,4–78,0%) и дубильных веществ (62,7–65,3%) наблюдается в этилацетатном экстракте. Экстракт, извлеченный изопропиловым спиртом, содержит 58,4–60,3% полифенолов и 50,2–55,2% дубильных веществ, а водный экстракт – соответственно: 32,9–34,0% и 28,1–30,2%. Активация коры березы водяным паром в течение 15–30 с способствует резкому снижению (в 2–3 раза) сахаров в полученных экстрактах.

Заключение

Изучен химический состав экстрактов, выделенных из активированной коры березы различными растворителями при обычной и дробной экстракции. Установлено, что активация коры березы водяным паром в течение 15–30 с способствует увеличению выхода дубильных веществ и снижению содержания сахаров в полученных экстрактах.

ФИТОЛ И ФИТОН ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И СИНТЕЗ 2-*AMBO*-α-ТОКОФЕРОЛА НА ИХ ОСНОВЕ

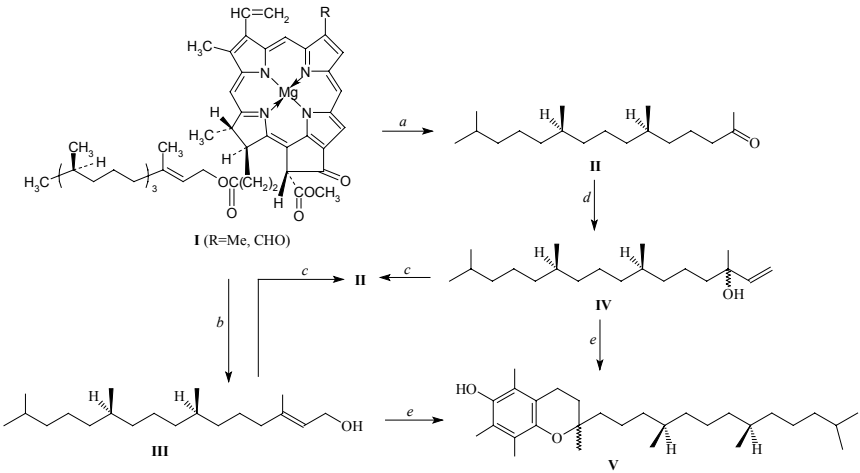
М.И. Малябаева, Г.А. Емельянова, М.А. Бурцева, А.Ю. Спивак, В.Н. Одиноков

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, пр. Октября, 141, Уфа, 450075 (Россия) e-mail: ink@anrb.ru

Оптически активный 2-*ambo*-α-токоферол представляет собой эквимольную смесь 2*R*- и 2*S*-эпимеров с гомохиральной боковой цепью (*R*,*R*)-конфигурации. Его получали кислотно-катализируемой конденсацией (*R*,*R*)-фитола, синтезируемого многостадийным путем или выделяемого из растительного сырья щелочным гидролизом хлорофилла зеленых растений. Однако, гидролизный метод извлечения фитола из хлорофилла требует предварительной очистки последнего от липоидов. Кроме того, после щелочного омыления хлорофилла в ацетоновом растворе присутствуют продукты самоконденсации ацетона, соли алифатических и хлорофиллиновых кислот, затрудняющих выделение фитола в чистом виде.

Нами разработан эффективный метод получения (*R*,*R*)-фитона (II) путем озонолиза ацетонового экстракта хлорофилла (I) (смесь хлорофилла a и b, R=Me и CHO) из крапивы двудомной (*Urica dioica* L.) без его предварительной очистки от сопутствующих липоидов. Озонолиз 9-кратным мольным количеством озона в присутствии $Ba(OH)_2$ (так называемый неперекисный озонолиз) привел к фитону II с выходом 90% (в расчете на хлорофилл I в ацетоновом экстракте, определенный методом электронной спектроскопии).

С другой стороны, фитол (III) из щелочного расщепления хлорофилла I содержал примеси, и после двукратной очистки колоночной хроматографией выход его составил 35%. Озонолиз фитола III в растворе метанола с последующим восстановлением перекисных продуктов водородом над катализатором Линдлара привел к (R,R)-фитону (выход 85%), идентичному, полученному озонолизом хлорофилла I.



a. $O_3/Me_2CO/Ba(OH)_2$; *b*. $NaOH/Me_2CO$; *c*. $O_3/MeOH$; $H_2/Pd\text{-}CaCO_3\text{-}PbO$; *d*. $CH_2{=}CHMgBr$, ТГФ; *e.* ТМГХ/Цеокар-10/*n*-C_9H_{20}

Взаимодействие фитона II с винилмагнийбромидом дало (3*RS*,7*R*,11*R*)-изофитол (IV). Его озонолиз, как и в случае озонолиза фитола III, привел к (R,R)-фитону II (выход 68%).

Конденсация как фитола III, так и изофитола IV с триметилгидрохиноном (ТМГХ) в присутствии алюмосиликатного катализатора Цеокар-10 привела к целевому 2-*ambo*-α-токоферолу (V) с выходом 95–97%.

СПОЛНА СИЛИЛИРОВАННЫЕ ЭКДИСТЕРОИДЫ И УГЛЕВОДЫ

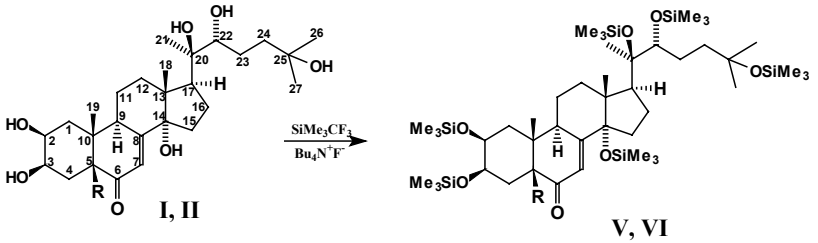
В.Н. Одиноков, С.Р. Назмеева, Р.Г. Савченко

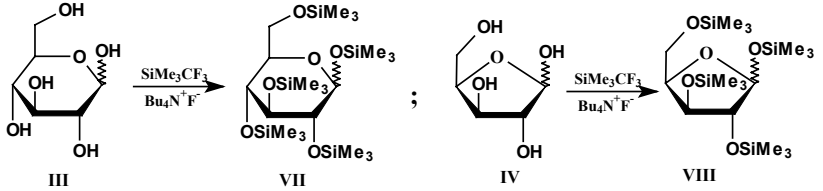
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, пр. Октября, 141, Уфа, 450075 (Россия) e-mail: ink@anrb.ru

Количественное превращение органических соединений в стабильные, легко выделяемые и идентифицируемые производные издавна является важной проблемой аналитической процедуры в

органической и биоорганической химии. Особое значение приобрело превращение нелетучих полигидроксилированных соединений, например экдистероидов и углеводов, в триметилсилиловые эфиры, что делает возможным анализировать эти соединения методами газо-жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии.

Нами установлено, что используемый для трифторметилирования карбонильных соединений (трифторметил)триметилсилан (ТМС-CF_3) является наиболее эффективным триметилсилилирующим реагентом для превращения гидроксилсодержащих соединений, в частности экдистероидов и углеводов, в соответствующие триметилсилиловые эфиры. Так, при обработке (трифторметил)триметилсиланом (из расчета 3 мол. экв. на одну ОН-группу в субстрате) в ТГФ при 0–20°С в присутствии катализатора (тетрабутиламмонийфторида) 20-гидроксиэкдизон (**I**), полиподин В (**II**), глюкоза (**III**) и ксилоза (**IV**) нацело превращаются в соответствующие *all*-(триметилсилиловые) эфиры **V–VIII**.





Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32811).

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА ЛИСТВЕННИЦЫ

Л.А. Грищенко, Г.П. Александрова, С.А. Медведева

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

Химические свойства арабиногалактана как представителя класса полисахаридов, определяются наличием в каждом элементарном звене одной первичной и двух вторичных ОН-групп, а также ацетальных (глюкозидных) связей между элементарными углеводными звеньями. Для увеличения реакционной способности полисахаридной матрицы, в частности, создания электрофильного (альдегидного) фрагмента, способного в дальнейшем взаимодействовать с функциональными группами широкого круга потенциальных синтонов, мы использовали метод периодатного окисления.

Условия окисления, подходящие для получения требуемой степени окисленности полисахарида, подбирали, варьируя концентрацию периодат-иона в интервале 0,06–0,23 моль/л и продолжительность процесса от 0,5 до 20 ч, контролируя при этом изменение молекулярной массы получающихся полиальдегидов. Как известно, периодатное окисление углеводов сопровождается разрывом углеводного кольца с вицинальными диольными группами, при этом образуются две альдегидные группы. В арабиногалактане окислению могут подвергаться боковые группировки, а также концевые звенья основной цепи полисахарида. Нами установлено, что с увеличением концентрации периодат-иона содержание альдегидных групп в модифицированной макромолекуле арабиногалактана повышается до 7–24% (масс.). Однако при наивысшей в нашем исследовании степени окисления полимера существенно снижается его молекулярная масса от 13100 до 4800 Д. В связи с тем, что низкомолекулярный арабиногалактан может потерять свою биологическую активность, для дальнейших синтезов биологически активных препаратов может быть использован полиальдегид с содержанием альдегидных групп 12,5% и молекулярной массой 10000 Д, полученный при концентрации окислителя 0,12 моль/л. При взаимодействии этого полиальдегида

арабирогалактана с гидроксиламином синтезирован оксим с содержанием азота 6,8%. Образование оксима подтверждно исчезновением в ИК-спектре полосы колебаний C=O группы и появлением характеристической полосы для оксимной группировки 960–930 $см^{-1}$. Химические свойства и биологическая активность полученного оксима изучаются.

СОДЕРЖАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РОМАШКЕ АПТЕЧНОЙ (*CHAMOMILLA RECUTITA*) И РОМАШКЕ ДУШИСТОЙ (*CHAMOMILLA SUAVEOLENS*), ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В КРАСНОЯРСКОМ КРАЕ

Г.Г. Первышина, А.А. Ефремов, Г.П. Гордиенко, Е.А. Агафонова

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской,2, 660049, Красноярск (Россия)
e-mail: pervysh@ktk.ru

С каждым годом среди населения и врачей возрастает интерес к использованию лекарственных растений. И это закономерно. В современной медицине препараты из растений заняли первое место среди других лекарственных средств. Каждый третий лечебный препарат готовится на основе растительного сырья.

Цветки ромашки аптечной применяются в медицинской практике в качестве противовоспалительного и спазмолитического средства. Лечебное действие ромашки аптечной обусловливается наличием в ней комплекса веществ, прежде всего эфирного масла, флавоноидов, кумаринов, а также сесквитерпенового лактона матрицина, который под действием кислот, щелочей, водяного пара превращается в хамазулен – вещество противовоспалительного и проивоаллергического действия, поэтому матрицин называют еще прохамазуленом. ГФХ допускает использование в качестве дополнительного сырья вместо ромашки аптечной цветков ромашки душистой только для наружнего применения. Однако химический

состав этого растения изучен недостаточно и заслуживает более серьезного внимания.

Поэтому целью настоящей работы являлось изучение содержания экстрактивных веществ, минерального состава, определение содержания эфирного масла и возможных его компонентов в надземных частях ромашки душистой и аптечной, произрастающей в Красноярском крае.

1. Минеральные элементы

Анализ содержания минеральных веществ в растительном сырье показал, что основными макроэлементами в соцветии ромашки аптечной являются (мг/100г): Na – 87,3, K – 715,00, Ca – 597,2, а в надземной части ромашки душистой: Na – 79,65, K – 824,56, Ca – 833,78. Микроэлементы представлены в ромашке аптечной: Mg – 160,0, Fe – 30,94, Zn – 2,82, Cu – 39,43, а в ромашке душистой: Mg – 125,0, Fe – 26,72, Zn – 3,00, Cu – 28,71. Таким образом, ромашка душистая и ромашкпа аптечная содержат значительные количества жизненно важных элементов, таких как натрий, калий, кальций, марганец, железо, цинк, медь. Необходимо также отметить, что исследуемое сырье практически не содержит тяжелых металлов, таких как ртуть, кадмий, мышьяк, свинец (их содержание не превышает ПДК).

Экспериментально установлено, что при приготовлении отваров степень извлечения отдельных элементов водой может достигать 90–95%.

Таким образом, данные травы можно использовать для заваривания чая или добавлять в чай, обогащая его минеральными компонентами.

2. Количественный и качественный состав экстрактивных веществ ромашки аптечной и ромашки душистой

В связи с тем, что в состав экстрактивных веществ входят различные классы соединений, нами был использован метод фракционирования различными растворителями, который дает возможность определить как общую сумму экстрактивных веществ, содержащихся в растительном сырье (исчерпывающая экстракция), так и количество смолистых веществ, фенольных и углеводных компонентов в отдельности (дробная экстракция).

Основные классы соединений, содержащиеся в экстрактах исследуемых растений, полученных в результате дробной и исчерпывающей экстракции, устанавливались с помощь УФ-

спектроскопии. Анализ данных, полученных с спомощью УФ-спектроскопии, показал, что в экстрактах ромашки аптечной содержатся фенольные соединения, которые представлены таннидами, фенолкарбоновыми кислотами, флавоноидами (кверцимеритрин, лютеолин-7-глюкозид), кумаринами (герниарин), а также цис- и транс-бициклоэфирами, относящимися к полииновым (ацетиленовым) соединениям, бизаболом. Кроме того, при экстрагировании травы водой происходит извлечение моно- и олигосахаридов, пектинов, аминокислот, аминоспиртов (холин). В ромашке душистой не обнаружено содержание бизаболола и цис-ен-ин-циклоэфиров. Наличие указанных классов соединений и определяет фармакологическое действие экстрактов ромашки аптечной и ромашки душистой как препаратов, оболадающих противовоспалительным и бактерицидным действием.

3. Эфирное масло

Эфирное масло ромашки аптечной представляет собой жидкость сине-зеленого цвета с резким, специфическим запахом, приятным в малых концентрациях.

Эфирное масло ромашки аптечной – жидкость желто-зеленого цвета, при хранении цвет изменяется до светло-коричневого. Запах резкий, специфический. Выход эфирного масла из ромашки аптечной составляет 0,28% (плотность 0,962), из ромашки душистой – 0,22% (плотность 0,941). Основным компонентом эфирного масла ромашки душистой являются фарнезен (способствует эпитализации и грануляции тканей), бизабололоксид А (оказывает спазмолитическое и противовоспалительное действие), герниарин (оказывает спазмолитическое действие), ен-ин-дициклоэфир (оказывает спазмолитическое действие) и фарнезол.

В эфирном масле ромашеи аптечной дополнительно присутствует хамазулен (обладает противовоспалительными свойствами., ускоряет процеес регенерации тканей, ослабляет аллергические реакции).

4. Экстракция биологически активных веществ ромашки душистой и аптечной под действием ультразвука

Для создания эффективных галеновых препаратов, содержащих всю гамму экстрактивных веществ лекарственных растений, перспективным является метод ультразвуковой обработки лекарственного сырья при температуре 20–25°C в присутствии экстрагента. Получаемые в этом случае нативные биологически

активные вещества (БАВ) обладают наиболее выраженным терапевтическим эффектом, особенно при отсутствии в их составе синтетических веществ. Одним из таких галеновых препаратов могут служить пихтовые экстракты ряда лекарственных растений Сибири.

В данном разделе изучена возможность применения ультразвуковой обработки растительного сырья с целью его исчерпывающей экстракции эфирным маслом пихты сибирской и определения концентраций экстрактивных веществ, переходящих при этом в раствор.

Концентрацию биологически активных веществ в полученном растворе определяли по потере веса в процессе ультразвуковой экстракции и сопоставляли с оптической плотностью наиболее интенсивной полосы поглощения в УФ-спектрах растворов.

Экспериментальным путем было установлено, что концентрация БАВ в растворе эфирного масла пихты сибирской (I сорта согласно ОСТ 13-221-86) после ультразвуковой обработки ромашки душистой составляет 9,5 мг/мл; ромашки аптечной 12,13 мг/мл (экстракцию проводили при 25°С в течение 30 мин, частота колебаний 20–22 кГц, интенсивностью 1–70 Вт/см^2).

Согласно полученным данным, применение ультразвука позволило значительно интенсифицировать процесс экстрагирования и увеличить содержание БАВ в растворе.

Таким образом, предлагаемый способ переработки растительного сырья обладает рядом несомненных преимуществ: увеличивает скорость экстракции, снижает температуру и время тепловой обработки раствора, что приводит к значительному уменьшению деструкции БАВ, позволяет увеличить полноту экстрагирования.

Безусловно, ультразвук может оказать влияние на состав экстракта и его биологическую активность. По этим показателям необходимо провести дополнительные исследования, которые позволили бы найти оптимальные режимы ультразвукового экстрагирования для каждого вида растительного сырья, не снижающие, а, может быть, и увеличивающие качество продуктов экстракции.

МИНЕРАЛЬНЫЕ И ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ЛИСТЬЕВ И ПОЧЕК БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ (*BETULA PENDULA* ROTH.), ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В КРАСНОЯРСКОМ КРАЕ

Г.Г. Первышина, А.А. Ефремов, Г.П. Гордиенко, Е.А. Агафонова, И. Губанова, О.В. Гоголева.

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской,2, 660049, Красноярск (Россия)
e-mail: pervysh@ktk.ru

В мире произрастает 120 видов берез, из них 50 на территории СНГ. Наиболее известна береза повислая, плакучая, или бородавчатая. Она широко распространена в лесной зоне европейской части страны, в Сибири, на Алтае и Кавказе, а также по всей Европе, за исключением Пиренейского полуострова. Всего березниками занято около 90 млн км^2.

В медицине широко используют почки *(Gemmae Betulae)*, молодые листья *(Folium Betulae)* и сок весеннего «плача» *(Succus Betulae)*, иногда — кору (бересту) *(Cortex Betulae)*.

Большой потенциальный интерес вызывают биологически активные вещества березы, а особенно отходов ее заготовки: листьев и почек.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы являлось комплексное изучение химических компонентов, входящих в листья и почки березы.

Почки заготавливали рано весной (в марте), в период их набухания, до распускания листьев, когда чешуйки на их верхушке еще не разошлись. При этом срезали ветви, связывали их пучками и сушили в течение 3–4 недель на открытом воздухе или в хорошо проветриваемом помещении. После сушки почки отделяли от ветвей и очищали от примесей на решете. В высушенном виде они имеют темно-коричневый цвет, приятный запах и горьковатый вкус.

Листья заготавливали в начале цветения, в мае, когда они душистые и клейкие. Сушили на открытом воздухе в тени при температуре 25–30°С.

1. Минеральные элементы

Минеральные вещества являются жизненно необходимыми для обменных процессов в организме человека. Находясь в минорных количествах, они обеспечивают постоянство осмотического давления, кислотно-основного равновесия, включаются в различные реакции обмена веществ, процессы всасывания, секреции, кроветворения, свертывания крови, выделения из организма метаболитов. Однако некоторые металлы, будучи крайне нежелательными для организмов, проникают туда из естественных природных источников, в частности, с потребляемыми отварами лекарственных трав.

Исходя из того, что при приготовлении отваров степень извлечения отдельных элементов водой может достигать 90–95%, необходимым является изучение минерального состава исследуемого сырья.

Анализ содержания минеральных веществ в растительном сырье показал, что основными макроэлементами в почках березы являются (мг/100г): Na – 86,60, K – 577,00, Ca – 219,48, Mg – 578,00, а в листьях: Na – 45,67, K – 470,80, Ca – 106,00, Mg – 35,00. Микроэлементы представлены в почках березы: Fe – 2,70, Zn – 3,86, Cu – 4,33, а в листьях: Fe – 1,05, Zn – 1,33, Cu – 0,70. Таким образом, как в листьях, так и в почках березы содержатся значительные количества жизненно важных элементов, таких как натрий, калий, кальций, марганец, железо, цинк, медь. Кроме того, наобходимо отметить, что содержание минеральных компонентов в почках березы превышает их содержание в листе.

2. Количественный и качественный состав экстрактивных веществ почек березы

В связи с тем, что в состав экстрактивных веществ входят различные классы соединений, для разделения и изучения химического состава последних был использован метод их фракционирования различными растворителями с возрастающей полярностью (диэтиловый эфир, этилацетат, изопропанол, вода). Этот метод дает возможность определить как общую сумму экстрактивных веществ, содержащихся в растительном сырье, так и количество смолистых веществ, фенольных и углеводных компонентов в отдельности.

Изучение динамики выделения экстрактивных веществ показало, что с увеличением полярности органического растворителя увеличивается и продолжительность экстракции веществ. Так, продолжительность экстракции диэтиловым эфиром составляет 4–5 ч,

этилацетатом – 6–9 ч, изопропиловым спиртом – 5–7 ч, водой – более 22 ч.

Анализ данных, полученных с спомощью УФ-спектроскопии показал, что в экстрактах почек березовых содержатся флавоновые и флавоноловые гликозиды (1,96–5,56%) – главным образом гиперозид (3-О-галактозид кверцетина) – 0,8–1,5%, а также 5-окси-7,4-диметоксифлавон – 0,3%, 3-D-дигалактозид мирицетина – 0,37%, кверцитрин (3-О-рамнозид кверцетина) – 0,14%, авикулярин (3-арабинозид кверцетина) – 0,57%, 3-глюкуронид кверцетина – 0,25%, изорамнетин, другие производные кемпферола и апигенина. В почках березы выявлены также стерины, дубильные вещества пирокатехиновой группы (1,07–9%), горечи, кумарины (0,09–0,44%), антоцианы, смолы (бетулестер), бутиловый эфир бетулоретиновой кислоты, 8–10% сахаров, инозит, горечи, аскорбиновую (до 2,8%) и никотиновую кислоты, никотинамид, каротин. Наличие указанных классов соединений и определяет фармакологическое действие экстрактов почек березы как препаратов, обладающих мочегонным, желчегонным, дезинфицирующим, отхаркивающим, потогонным и противовоспалительным действием. Кроме того, настойка березовых почек (1:5) обладает антимикробной активностью в отношении антибиотикоустойчивых форм 144 штаммов стафилококков, выделенных от больных различными формами гнойной инфекции (мастит, фурункулез, флегмоны, абсцессы, перитонит).

3. Эфирное масло

Методом гидродистилляции из почек березы получали эфирное масло (до 8%), представляющее собой густую желтую жидкость с приятным бальзамическим запахом (ρ=0,968 г/см^3).

С помощью хромато-масс-спектрометрии определено, что в состав эфирного масла входят сесквитерпеновый спирт бетулол (19,7%) и его эфиры с уксусной кислотой (26,3%), бетуленовая и пальмитиновая кислоты, бициклический сесквитерпеновый лактон бетулен, сесквитерпеноиды: β-кариофиллен (0,9%), 14-гидрокси-β-кариофиллен (1,4%), оксид β-кариофиллена (4,2%), гумулен (0,5%), 14-ацетокси-β-кариофиллен (29,5%), 6-гидрокси-β-кариофиллен (9,8%), 6-ацетокси-β-кариофиллен (3,4%), тритерпеновые бициклические спирты α-, β- и γ-бетуленолы — 4,3%, ацетат α-бетуленола, тритерпеноид бетулин, алкалоиды (0,1%), флавоноиды (апигенин, изорамнетин), нафталин, парафины, желтый краситель, n-пентакозан, смолы (5-окси-7,4-

диметоксифлавон). Бетуленолы присутствуют в эфирном масле как в свободном виде, так и в виде эфиров с уксусной кислотой.

Необходимо отметить, что данные соединения были выделены ранее [1, 2] в почках *Betula pendula* Roth, произрастающих в Центральной Якутии и Ленинградской области.

4. Экстракция биологически активных веществ почек и листьев березы под действием ультразвука

С целью создания высокоэффективных галеновых препаратов, содержащих всю гамму экстрактивных веществ и обладающих наиболее выраженным терапевтическим эффектом при отсутствии в их составе синтетических веществ, исследовали процесс извлечения БАВ из листьев и почек березы повислой с помощью их ультразвуковой обработки при температуре 20–25°С в присутствии экстрагента эфирного пихтового масла..

Концентрацию биологически активных веществ в растворе определяли с использованием УФ-спектроскопии. Для этого предварительно были построены калибровочные кривые зависимости оптической плотности от концентрации биологически активных веществ ромашки аптечной и ромашки душистой в растворе эфирного пихтового масла.

Экспериментальным путем было установлено, что концентрация БАВ в растворе эфирного масла пихты сибирской (I сорта согласно ОСТ 13-221-86) после ультразвуковой обработки почек березы составляет 40,85 мг/мл; листьев березы 15,40 мг/мл (экстракцию проводили при 25°С в течение 30 мин, частота колебаний 20–22кГц, интенсивностью 1–70 Вт/см^{2}).

Список литературы

1. Ведерников Д.Н., Рощин В.И., Кошкин А.В. Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ». Сыктывкар, 2000. С. 35.
2. Вершняк В.М., Степень Р.А. Содержание и состав эфирного масла в различных органах *Betula pendula* Roth из Центральной Якутии // Растительные ресурсы. 1992. Вып. 3. С. 86–92.

К ВОПРОСУ КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ КАЛЕНДУЛЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ (*CALENDULA OFFICINALIS* L.), ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В КРАСНОЯРСКОМ КРАЕ

Г.Г. Первышина, А.А. Ефремов, Г.П. Гордиенко, Е.А. Агафонова

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской,2, 660049, Красноярск (Россия)
e-mail: pervysh@ktk.ru

Несмотря на бурное развитие химии и создание новых высокоэффективных синтетических лекарств лекарственные растения продолжают занимать видное место в арсенале лечебных средств.

На территории Красноярского края произрастает более 100 видов лекарственных растений, из них только 58 видов находят применение в научной медицине. Остальные широко используются в народной медицине и слабо изучены в научном отношении. Распределены эти виды лекарственных растений по зонам и поясам весьма неравномерно, так как природные условия Красноярского края весьма разнообразны, и отдельные лекарственные растения предъявляют неодинаковые требования к условиям среды.

Особый интерес благодаря уникальному содержанию ценных органических соединений вызывает календула лекарственная (*Calendula officinalis* L.).

В связи с вышесказанным целью настоящей работы являлось комплексное изучение химических компонентов, входящих в соцветия календулы лекарственой.

В качестве исходного сырья использовали соцветия календулы (*Anthodium Calendulae*), которые собирали летом 2001 г., когда они уже полностью раскрылись. После предварительного подвяливания на солнце сырье сушили в проветриваемом помещении.

1. Минеральный состав

Роль минеральных элементов в организме человека весьма разнообразна. Они являются структурными компонентами органов и тканей, входят в состав клеточных и тканевых жидкостей, а также ферментов, участвуют в молекулярном механизме мышечного сокращения, в процессах передачи нервных импульсов, контролируют

активность ферментов, участвуют в процессах регулирования кислотно-щелочного равновесия, водно-солевого обмена и т.д.

Особый интерес в этом отношении представляют лекарственные растения, так как при их использовании в виде галеновых препаратов лечебное действие содержащихся в них фармакологически активных веществ может успешно сочетаться с действием минеральных веществ.

Как показывают результаты исследований золы растений, соцветия календулы лекарственной содержат следующие макроэлементы (мг/100г): Na – 531,6, Ca – 1036,68, K – 1694,90. Микроэлементы представлены Fe – 26,58, Cu – 1,94, Mn – 5,18, Zn – 3,92. Необходимо также отметить, что содержание тяжелых металлов не превышает их предельно допустимых концентраций.

2. Количественный и качественный состав экстрактивных веществ

В связи с тем, что в состав экстрактивных веществ входят различные классы соединений, нами был использован метод фракционирования различными растворителями, который дает возможность определить как общую сумму экстрактивных веществ, содержащихся в растительном сырье (исчерпывающая экстракция), так и количество смолистых веществ, фенольных и углеводных компонентов в отдельности (дробная экстракция).

Основные классы соединений, содержащиеся в экстрактах исследуемых растений, полученных в результате дробной и исчерпывающей экстракций, устанавливались с помощью метода УФ-спектроскопии.

Данные по содержанию экстрактивных веществ в соцветиях календулы лекарственной представлены в таблице.

Выход экстрактивных веществ в соцветиях календулы лекарственной

Экстракция	Выход экстрактивных веществ (% от а.с.н.)				Всего
	Растворители				
	диэтиловый эфир	этилацетат	пропанол-2	Вода	
Последовательная	23,3	6,8	3,8	29,2	63,1
Исчерпывающая	23,3	29,9	32,9	58,1	

В результате проведенных исследований было показано, что соцветия календулы содержат:

- каротиноиды: каротин, ликопин, неоликопин А, рубиксантин, цитроксантин, виолаксантин, флавохром, флавоксантин, хризантемаксантин и др. (всего 15 соединений);
- флавоноиды: нарцисин, рамнетин, изорамнетин-3-глюкозид, изокверцитрин и др.
- тритерпеновые соединения: спирты (в свободном состоянии и в виде эфиров) и олеаноловая кислота (также в свободном состоянии и в виде гликозидов). Тритерпеновые спирты являются производными лупеола, a- и b-амирина (в основном арнидиол, фарадиол и g-тараксастерол, а также урсадиол, гелианол, календуладиол), которые этерифицированы лауриновой, пальмитиновой, миристиновой и уксусной кислотами. Общее содержимое тритерпеновых спиртов (в свободном и связанном виде) в соцветиях достигает 5%;
- полисахарид, в состав которого входит арабиноза, галактоза, глюкоза, рамноза и ксилоза в молярном соотношении 1 : 1,3 : 0,2 : 0,1 : 0,4 со следами маннозы и уроновых кислот;
- кумарины (скополетин, умбелиферон и эскулетин);
- смолистые и дубильные вещества;
- слизь;
- цетиловий спирт;
- следы алкалоидов;
- фенольные (коричную, вератрову, о-кумаровую, синапиновую, хинную, ванилиновую, салициловую, гентизиновую, феруловую) и другие органические кислоты (яблочную, пентадециловую, аскорбиновую).

Экспериментальное изучение галеновых препаратов календулы показало, что они обладают широким спектром фармакологической активности, обусловленной прежде всего содержанием в соцветиях растения таких биологически активных соединений, как каротиноиды, флавоноиды и сапонины.

3. Эфирное масло

Анализ имеющихся литературных данных по составу и физико-химическим характеристикам эфирных масел показывает, что состав масел, получаемых из многих дикорастущих лекарственных растений,

изучен недостаточно, отсутствуют данные по количественному содержанию отдельных компонентов, физико-химические характеристики масел, такие как плотность, показатель преломления, температура начала кипения и другие.

В связи с этим в данной работе сделана попытка получения эфирного масла календулы лекарственной. Эфирное масло календулы количественно отгоняли в течение 5–7 ч в условиях гидродистилляции. Выход эфирного масла из календулы составил 0,02 вес. % на воздушно сухое сырье.

Эфирное масло, выделенное из соцветий календулы лекарственной, представляет собой вязкую жидкость желтого цвета с острым травяным ароматом.

Для идентификации индивидуальных компонентов высококипящей фракции эфирного масла использовали метод хромато-масс-спектрометрии.

Выяснено, что эфирное масло календулы содержит в себе 47 индивидуальных компонентов, из них с концентрацией больше 1% – 13 компонентов. Основными компонентами являются: ледол, копаен и различные производные нафталина.

СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ ПРОДЫРЯВЛЕННОГО (*HYPERICUM PERFORATUM L.*), ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В КРАСНОЯРСКОМ КРАЕ

Г.Г. Первышина, А.А. Ефремов, Г.П. Гордиенко, Е.А. Агафонова

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской,2, 660049, Красноярск (Россия)
e-mail: pervysh@ktk.ru

Зверобой продырявленный – старинное лекарственное средство, известное еще в Древней Греции. Широко используется в народной медицине и сегодня как средство, обладающее антисептическим, антибактериальным, выраженным вяжущим и мочегонным действием, стимулирующим регенерацию тканей.

Однако несмотря на широкий диапазон фармакологических свойств травы зверобоя продырявленного данные по химическому составу физиологически активных веществ указанного растительного сырья в общедоступной печати практически отсутствуют. Это, по-видимому, связано со сложным химическим составом, который обусловливает разнообразие применения этого растения.

Предварительное изучение травы зверобоя продырявленного проводилось по нескольким направлениям: минеральный состав, количественный и качественный состав экстрактивных веществ, исследование химического состава и физико-химических показателей эфирного масла.

1. Минеральный состав

Поскольку нами была установлена возможность перехода в экстракты до 90–95% макро- и микроэлементов, содержащихся в растительном сырье, а также в связи с тем, что их терапевтическое действие может усиливать активность основного действующего начала лекарственных растений, представляло интерес выяснить минеральный состав травы зверобоя продырявленного.

Содержание макро- и микроэлементов в сырье определяли с помощью атомно-адсорбционного анализа.

Анализ содержания минеральных веществ в растительном сырье показал, что основными макроэлементами в траве зверобоя продырявленного являются (мг/100г): Na – 37,71, K – 625,71, Ca – 614,33. Микроэлементы представлены Mn – 0,64, Fe – 13,94, Zn – 3,92, Cu – 0,18. Необходимо также отметить, что исследуемое сырье практически не содержит тяжелых металлов, таких как ртуть, кадмий, мышьяк, свинец (их содержание не превышает ПДК).

Таким образом, траву зверобоя продырявленного можно использовать как естественный источник минерального комплекса (макро- и микроэлементов — МЭ), при этом, следует иметь в виду, что МЭ находятся в нем в органически связанной, т.е. наиболее доступной и усвояемой форме, а также в наборе, скомпонованном природой.

2. Количественный и качественный состав экстрактивных веществ травы зверобоя продырявленного

В связи с тем, что в состав экстрактивных веществ входят различные классы соединений, нами был использован метод фракционирования различными растворителями, который дает возможность определить как общую сумму экстрактивных веществ,

содержащихся в растительном сырье (исчерпывающая экстракция), так и количество смолистых веществ, фенольных и углеводных компонентов в отдельности (дробная экстракция). Данные по количественному извлечению экстрактивных веществ приведены в таблице.

Основные классы соединений, содержащиеся в экстрактах исследуемых растений, полученных в результате дробной и исчерпывающей экстракций, устанавливались с помощью метода УФ-спектроскопии. Было показано, что в травяной массе зверобоя продырявленного содержатся флавоновый гликозид гиперозид (гиперин), расщепляющийся на кверцетин, рутин и другие флавоноиды, большое количество каротина, аскорбиновая и никотиновая кислоты, сапонины, дубильные вещества пирокатехиновой группы, холин, цириловый спирт, смолистые и горькие вещества, фитонциды, следы алкалоидов.

Вероятно, наличие именно этих классов соединений определяет многосторонние фармакологические свойства. Наиболее активными соединениями являются флавоноиды, оказывающие спазмолитическое действие на гладкие мышцы желчных протоков кишечника, кровеносных сосудов и мочеточников.

Зверобой не только снимает спазм кровеносных сосудов, особенно капилляров, но и оказывает капилляроукрепляющее действие, типичное для соединений, содержащих витамин Р.

Дубильные вещества растения оказывают легкое вяжущее и противовоспалительное действие. Они обладают также антимикробной активностью по отношению к ряду микроорганизмов, устойчивых к действию антибиотиков.

Таблица. Содержание БАВ в траве зверобоя продырявленного

Экстрагент	Содержание БАВ в траве зверобоя продырявленного при экстракции	
	последовательной	исчерпывающей
Диэтиловый эфир	2,7	2,7
Этилацетат	4,0	6,4
Изопропанол	7,5	11,5
Вода	22,1	34,2
Всего	39,5	

Трава зверобоя содержит гиперицин – соединение, химически близкое гематопорфирину. Гиперицин при приеме внутрь играет роль своеобразного катализатора некоторых внутриклеточных реакций и фактора, регулирующего важные жизненные процессы организма. Кроме того, гиперицин является фотодинамическим веществом, повышающим поглощение ультрафиолетовых лучей кожей, однако он не растворяется в воде, поэтому гиперицин не определяется в настоях и отварах, но имеется в спиртовых извлечениях.

В настоящее время установлена высокая антибактериальная активность эфирных, спиртовых, ацетатных и других экстрактов из зверобоя продырявленного.

3. Эфирное масло

В результате проведенных исследований установлено, что эфирное масло травы зверобоя продырявленного отгоняется в течение 5–7 ч в условиях гидродистилляции. Количественный выход эфирного масла составил 0,22 вес. % на воздушно сухое сырье.

Эфирное масло зверобоя продырявленного представляет собой жидкость желтого цвета с травянистым запахом.

Методом хромато-масс-спектрометрии выяснено, что эфирное масло зверобоя продырявленного содержит 42 компонента, из которых 20 имеют концентрацию более 1%, основными являются: додецен, нонан, ундекан, ледол, кадинен, кариофиллен оксид, кариофиллен, α-пинен, цинеол, марцен, кадинен, аромадейдрон.

4. Экстракция биологически активных веществ травы зверобоя продырявленного под действием ультразвука

Очень часто в народной медицине как наружное заживляющее средство, а также для массажа активных точек применяют масляные экстракты травы тысячелистника на основе подсолнечного или оливкового масла. Процесс приготовления такого масла занимает около 4 суток. В то же авремя известно, что эфирное масло пихты сибирской обладает комплексом ценных противовоспалительных, болеутоляющих и антисептических свойств, включает сесквитерпены – биологически активные вещества, обладающие ценными целебными и бактерицидными свойствами.

В связи с этим представляло интерес изучить возможность экстракции биологически активных веществ из травы зверобоя продырявленного эфирным маслом пихты сибирской (I сорта согласно ОСТ 13-221-86). Использование ультразвука (частота колебаний – 20–

22 кГц и интенсивность 1–70 Вт/см^2 в течение 60–600 с) позволило существенно увеличить скорость экстракции.

Экспериментальные результаты показали, что концентрация в эфирном масле пихты биологически активных веществ, извлекаемых из травы зверобоя продырявленного, составила 13,84 мг/мл.

ВЫДЕЛЕНИЕ И СОСТАВ ВОДНО-СПИРТОВЫХ ЭКСТРАКТОВ ТРОСТНИКА

О.А. Рудакова, В.К. Жуков

Институт проблем использования природных ресурсов и экологии Национальной академии наук Беларуси, Староборисовский тракт 10, Минск, Республика Беларусь, e-mail: zhukov@ns.ecology.ac.by

В настоящее время получило широкое распространение выделение экстракционных препаратов из растительного сырья для медицины и косметологии, поскольку они представляют собой сумму биологически активных веществ в концентрированном виде. Известно, что экстракты, применяемые для этих целей, могут быть: масляные, углекислотные, спиртовые, водно-спиртовые, водные и т.д.

В качестве сырья для получения таких экстрактов большой интерес представляют растения-торфообразователи. Ранее нами показано, что экстракты тростника, выделяемые органическими растворителями, содержат значительное количество биологически активных веществ – тритерпеноидов. Однако использование этих экстрактов, например в косметической промышленности, невозможно из-за высокого класса опасности применяемых при экстракции растворителей.

Поэтому из тростника нами были выделены экстракты с использованием в качестве экстрагента этилового спирта и систем этанол–вода в различных соотношениях, определены их физико-химические характеристики, а также содержание биологически активных соединений, в том числе тритерпеновых.

В результате исследований установлено, что интерес представляет экстракт, выделенный этиловым спиртом, поскольку имеет наибольший выход, и экстракт, выделенный смесью этанол–вода в соотношении 1 : 1, так как содержит значительное количество биологически активных веществ – тритерпеноидов.

Наличие тритерпеновых соединений обусловливает противовоспалительную активность экстрактов. В связи с этим экстракты, выделенные этанолом и смесью этанол-вода 1 : 1, были исследованы на антимикробную активность. Исследования показали, что оба экстракта вызывают редукцию синегнойной палочки и золотистого стафилококка и не обладают эффективностью в отношении кандид и кишечной палочки.

Токсиколого-гигиеническая оценка показала, что данные экстракты являются безопасными и разрешены к использованию в качестве активных добавок при изготовлении косметических препаратов.

СПИРТОВОДНЫЕ ЭКСТРАКТЫ СФАГНОВОГО МХА

Т.Л. Зайцева

Институт проблем использования природных ресурсов и экологии Национальной академии наук Беларуси, Староборисовский тракт, 10, Минск, Республика Беларусь, e-mail: zhukov@ns.ecology.ac.by

Постоянно усиливается интерес ученых и медиков к лекарственным препаратам природного происхождения. Это связано главным образом с лучшей переносимостью организмом человека нативных соединений по сравнению с синтетическими, а следовательно, и меньшим количеством побочных неблагоприятных воздействий. В связи с этим поиск новых сырьевых источников для выделения экстрактов, обогащенных биологически активными веществами природного происхождения, является особенно актуальным. К настоящему времени в медицине и косметике

достаточно широко применяются всевозможные вытяжки из традиционных лекарственных растений, и практически отсутствуют данные по изучению и использованию в качестве биологически активных субстанций экстрактов растений-торфообразователей, в том числе сфагнового мха.

Как известно, наиболее классическим методом получения биологически активных экстрактов из растительного сырья является экстракция последнего органическими растворителями. Причем максимальное количество извлекаемых веществ достигается в результате применения полярных экстрагентов, в частности, этилового спирта и его смесей с водой в различном соотношении.

С целью исследования компонентного состава, биологической активности и определения областей применения выделены экстракты сфагнового мха спиртоводными смесями в соотношении 9 : 1, 4 : 1, 1 : 1, 1 : 2. Полученные экстракты представляют собой воскоподобные вещества темно-коричневого цвета с температурой плавления от 90 до 180°С. Установлено, что выход экстрактивных веществ из сфагнового мха повышается по мере увеличения содержания воды в смеси экстрагентов, достигая максимального значения (5,6% от воздушно-сухого сырья) при использовании для экстракции спиртоводной смеси в соотношении 1 : 1. Все спиртоводные экстракты содержат достаточно большое количество ненасыщенных жирных кислот, о чем свидетельствуют высокие значения йодных чисел (от 67 до 44 г I_2/100г). По разработанной нами методике определено количественное содержание в спиртоводных экстрактах сфагнового мха биологически активных тритерпеновых соединений, обладающих противовоспалительными свойствами. Наибольшее количество (до 60% к эталону) данного класса органических соединений содержит экстракт, полученный из сфагнового мха спиртоводной смесью в соотношении 1 : 2. Столь высокое содержание тритерпеноидов подтверждено результатами ЭПР-спектроскопии. По данным ИК-спектроскопических исследований, спиртоводные экстракты сфагнового мха представляют собой многокомпонентную смесь углеводородов, спиртов, кислот, сложных эфиров с преобладанием углеводных компонентов, доля которых возрастает по мере разбавления спирта.

Медико-биологические исследования экстракта сфагнового мха, выделенного спиртоводной смесью в соотношении 1 : 1, показали его

высокую антибактериальную активность в отношении синегнойной и кишечной палочек, а также фунгистатическое действие в отношении грибов рода Кандида. Токсиколого-гигиеническая оценка данного экстракта подтвердила абсолютную его безвредность. Получено заключение, разрешающее применение спиртоводного экстракта сфагнового мха в качестве биологически активной добавки в косметические препараты.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКТИНОЛИТИЧЕСКОГО ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТА ДЛЯ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИСАХАРИДОВ

А.Г. Донцов, О.В. Попейко, А.В. Артеева

Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 50, Сыктывкар, Республика Коми, 167982 (Россия)
e-mail: dontsov@physiol.comisc.ru

Направленный ферментативный гидролиз является важным инструментом структурно-химического исследования природных полисахаридов. Основным требованием к ферментным препаратам является их высокая чистота как по составу белков (гомогенность), так и по количеству примесей углеводов и пектиновых веществ (остатков субстрата), наличие которых может исказить результаты анализа состава продуктов ферментолиза полисахаридов.

Затруднения, возникающие при получении высокоочищенных ферментных препаратов, определяются тем, что часто фермент присутствует в культуральной жидкости в виде фермент-субстратного комплекса (ФСК), который проявляет свойства индивидуального соединения. Связь фермента с субстратом достаточно прочна, но не является ковалентной. ФСК разрушается в результате термической диссоциации или за счет вытеснения остатков субстрата при образовании более прочных ионных пар с другими реагентами. ФСК имеет меньшую удельную активность по сравнению с чистым ферментом, но более высокую термо- и pH-стабильность.

Нами исследована возможность использования сильных катионитов Амберлит CG-120, КУ-2, а также смолы КБ-4 для разрушения ФСК при выделении полигалактуроназ из ферментного препарата пектофоетидин Г3х (ПФ), получаемого глубинным культивированием гриба Aspergillus foetidus.

При обработке смолами CG-120, КУ-2 и КБ-4 (фракции 50-100 мкм) раствора ПФ с концентрацией 10 г/дм^3 при различных значениях pH максимальное поглощение ферментов наблюдается при pH 3,5 (рис. 1). При увеличении pH эффективность извлечения ферментов снижается, а при pH выше 5,0 полигалактуроназная (ПГ) активность раствора после обработки смолами CG-120 и КУ-2 увеличивается по сравнению с исходной на 20–50%. (1 единица ПГ-активности – количество фермента, способствующее образованию 1 ммоль D-галактуроновой кислоты из полигалактуроновой кислоты за 1 мин при pH 4,0 и 50°C).

По-видимому, обработка при pH 5,0-6,0 способствует удалению свободных ионов металлов, которые ингибируют ферменты, а также катионов, входящих в состав ФСК.

Выделение ферментов сильными катионообменниками при pH 3,5–4,0 может привести к их инактивации и даже к денатурации в результате смещения pH в кислую область на 0,5–1,0 единиц у поверхности катионообменника (эффект Доннана). Поэтому фактическую эффективность катионообменника для выделения фермента целесообразно оценивать по выходу ПГ-активности после десорбции фермента со смолы.

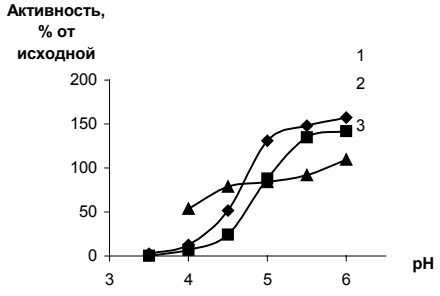


Рис. 1. ПГ-активность раствора пектофоетидина при обработках смолами: 1 – КУ-2, 2 – CG-120, 3 – КБ-4

При работе в диапазоне pH 4,0–5,0 выход активности после десорбции увеличивается в 1,25–1,50 раза от количества адсорбированного фермента (рис. 2). Это может свидетельствовать о разрушении ФСК в результате образования более прочной ионной пары фермент–смола и вытеснения остатков субстрата из состава комплекса, что приводит к увеличению подвижности молекул фермента и росту его активности. Снижение выхода при pH раствора ниже 4,0 связано с действием упомянутого эффекта Доннана.

Наибольшей избирательностью извлечения полигалактуроназ отличается смола КБ-4 (рис. 3): ее использование при pH 3,5–4,5 позволяет получить после десорбции белковые фракции с удельной ПГ-активностью в 3–10 раз выше, по сравнению со смолами КУ-2 и CG-120. Однако обменная емкость смолы КБ-4 значительно ниже по сравнению с аналогичным показателем смол КУ-2 и CG-120, что снижает технологичность процесса очистки при ее использовании. При pH 5,0 и выше избирательность смол КУ-2, CG-120 и КБ-4 отличается незначительно.

Таким образом, сильные катионообменники весьма эффективны при выделении полигалактуроназ в тех случаях, когда ферменты образуют комплексы с субстратом. Однако их применение требует строгого ограничения условий обработки.

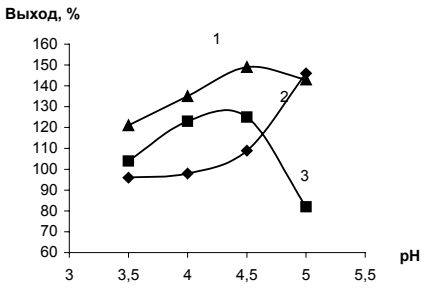


Рис. 2. Выход фермента после десорбции: 1 – КУ-2; 2 – CG-120; 3 – КБ-4

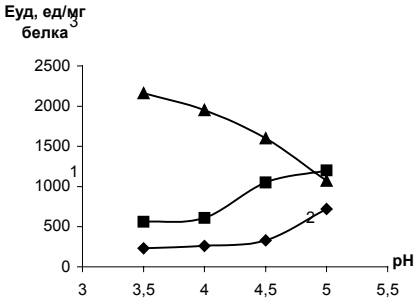


Рис. 3. Удельная активность полигалактуроназы после десорбции со смолами: 1 – КУ-2; 2 – CG-120; 3 – КБ-4

На основании полученных результатов предложен комбинированный способ получения очищенных препаратов полигалактуроназы, включающий коагуляционное осветление культуральной жидкости хлоридом кальция в среде фосфатного буфера с pH 6,0, обработку раствора смолой КУ-2 при pH 6,0 для удаления ионов металлов, концентрирование и диафильтрацию на половолоконном модуле с пределом пропускания 15 кДа при 4°С, автогидролиз в процессе диафильтрации при 35–37°С в присутствии стабилизаторов (глицерин, Трилон Б, неактивный белок), сорбцию-десорбцию ферментов смолой КУ-2 (50–100 мкм) при pH 4,5–5,0, концентрирование и лиофилизацию препарата.

Способ позволил получить препарат полигалактуроназы с более высокой, по сравнению с известными аналогами, удельной ПГ-активностью – 1060 ед/мг белка (пектиназа «Sigma» – 10,9 ед/мг белка, пектиназа «Serva» – 120 ед/мг белка). Выход фермента (по общей активности) составил 130,6%.

Результаты ферментативного гидролиза пектиновых полисахаридов, выделенных из смолевки обыкновенной *Silene vulgaris* (каллус и интактное растение), с последующим анализом гидролизатов методами ГЖХ и бумажной хроматографии показали возможность использования препарата без дополнительной очистки в связи с низким уровнем фонового содержания нейтральных и кислых сахаров в гидролизатах.

ПОЛУЧЕНИЕ ФУРФУРОЛА ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Fe^{3+}

Е.В. Нестерова, В.А. Елкин

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) e-mail: grammat@ppp.delfa.net

Фурфурол – ценный химический продукт, широко используемый в промышленности органического синтеза. Разнообразие путей его применения объясняет все возрастающий спрос на этот продукт.

Основное применение в промышленных условиях находит двухстадийный фурфурольно-гексозный метод гидролиза, при котором сырье подвергается парофазной фурфурольной варке в присутствии H_2SO_4 в качестве катализатора с последующим перколяционным гидролизом целлолигнина и получением гексозного гидролизата. Гидролизат, получаемый на второй стадии фурфурольно-гексозного метода гидролиза содержит повышенное количество ингибирующих примесей, что делает весьма затруднительным использование его для дрожжевого производства. В то же время использование гексозных гидролизатов для получения фурфурола позволило бы увеличить выход фурфурола из растительного сырья.

Для получения фурфурола из гексозных моносахаридов необходимо окислить гексозы в альдоновые или уроновые кислоты, декарбоксилирование которых приводит к образованию пентоз, а дегидратация последних – к образованию фурфурола.

Один из путей получения фурфурола из гексоз – окисление их перекисью водорода в присутствии ионов трехвалентного железа до кетоальдоновой кислоты.

Окислению подвергались растворы глюкозы 5%-ной концентрации. В оптимальных условиях выход 2-кетоглюконовой кислоты составил 102,8% от исходной глюкозы (95% от теоретически возможного). При декарбоксилировании кетоглюконовой кислоты и дегидратации пентозных растворов максимальный выход фурфурола составил 31,9% от исходной глюкозы (71,4% от теоретически возможного). Данные о выходе 2-кетоглюконовой кислоты и фурфурола в зависимости от продолжительности реакции представлены в таблице.

Выход фурфурола и 2-кетоглюконовой кислоты при окислении глюкозы перекисью водорода в присутствии ионов Fe^{3+}

Время, мин.	Выход фурфурола		Выход 2-кетоглюконовой кислоты	
	г	от теоретически возможного, %	г	от теоретически возможного, %
10	0,64	24,0	1,74	32,2
15	1,22	45,8	3,19	59,0
20	1,55	58,3	4,65	86,1
30	1,90	71,4	5,14	95,0
45	1,52	57,1	–	–
60	1,44	54,1	–	–

Расчет кинетических констант скорости реакции окисления глюкозы и процесса декарбоксилирования 2-кетоглюконовой кислоты и дегидратации пентозных растворов показывает, что эти реакции описываются уравнениями первого порядка.

Полученные данные подтверждаются и линейным характером полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых, представленных на графике.

Благодаря использованию всей полисахаридной части растительного сырья: получению основного количества фурфурола из пентозанов известными способами и дополнительного – из гексоз, образовавшихся при гидролизе целлолигнина, может быть достигнуто не только увеличение выхода фурфурола в 2 – 3 раза, но и значительное расширение сырьевой базы производства фурфурола за счет использования всех видов растительного сырья, в том числе содержащего незначительное количество пентозанов (хвойной древесины, торфа и др.).



Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых: –◊– окисление целлюлозы; –□– декарбоксилирование 2-кетоглюконовой кислоты и дегидратация пентозных растворов

НОВЫЙ ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД C_NH_N (ПЕРСПЕКТИВА)

Ю.М. Евдокимов

Московский Государственный университет леса, Мытищи-5, Москва (Россия) e-mail:evdok@mgul.ac.ru

Предсказанное мною ранее существование ряда C_nH_n (Химия и жизнь. №9. 1999. С. 4; НГ-наука. 1999. №3. С. 4; Вестник МГУЛ. 25 декабря 1998) получило в последнее время подтверждение. Молекулы типа C_4H_4 (тетраэдран), C_8H_8 (кубан), додекаэдран были синтезированы ранее. Молекулы состава $C_{16}H_{16}$, и гидрогенизированные фуллерены самых различных составов ($C_{72}H_{72}$, $C_{2000}H_{2000}$ и др.) синтезированы позже. Полученный ранее полимер – полиацетилен ...-CH-... также укладывается в предлагаемую концепцию. Кроме этого – это типичный электропроводящий полимер. Призман C_6H_6 ограниченно входит в предлагаемый ряд. Сбылись и предсказанные необычные свойства подобных соединений (биологическая активность, сверхпроводимость возможная, использование подобных соединений в качестве лекарственных препаратов). К примеру, сверхпроводящие свойства ряда фуллеренов (нанотрубки) доказаны экспериментально в прошлом году. Два подобных изомера кубана предложены автором (1999 г.). Пободные соединения могут быть выделены и из растительного сырья. Приводится разбор возможных вариантов.

ВЛИЯНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ НА СКОРОСТЬ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН *LYCOPERSICON ESCULENTUM M.* И *CUCUMIS SATIVUS L.*

Е.А. Елькина, А.А. Шубаков

Институт физиологии КНЦ УрО РАН, Сыктывкар (Россия) e-mail: elkina@physiol.komisc.ru

Растительные полисахариды обладают широким спектром биологического действия как на растительные, так и на животные

клетки. Изучение ответных реакций растений на действие химических веществ позволяет целенаправленно воздействовать на культивируемые растения с целью повышения их продуктивности и устойчивости к болезням. Известно, что многие регуляторы роста растений повышают всхожесть семян, способствуют формированию здоровых, крепких всходов и сокращают время их появления, что в конечном счете ведет к повышению урожайности сельскохозяйственных культур.

Цель работы заключалась в изучении влияния растительных полисахаридов на скорость прорастания семян томатов *Lycopersicon esculentum* сорта «Белый налив 241» и огурцов *Cucumis sativus* сорта «Зозуля F-1». Семена обрабатывали водными растворами полисахаридов, выделенных из следующих растений Республики Коми: ряски малой *Lemna minor L.*, рдеста плавающего *Potamogeton natans L.*, соцветий пижмы обыкновенной *Tanacetum vulgare L.*, стебля донника лекарственного *Melilotus officinalis L.*, стебля смолевки обыкновенной *Silene vulgaris (Moench) Garke (Oberna behen L.)* и хвои ели *Picea obovata Ldb.*

Семена помещали в чашки Петри между двумя слоями фильтровальной бумаги, которые обрабатывали путем увлажнения бумаги 0,02%-ными растворами растительных полисахаридов, полученных путем растворения соответствующих их навесок в дистиллированной воде. Контролем служили семена, которые обрабатывали вместо полисахаридов дистиллированной водой. Обработанные таким образом семена в чашках Петри инкубировали при комнатной температуре в течение 13 суток.

У проросших семян через определенные интервалы времени измеряли длину проростков (подсемядольное колено + семядольный лист). Всхожесть семян определяли в процентах. Результаты представлены как среднее арифметическое из 5 опытов. Достоверность результатов оценена с помощью t-критерия Стьюдента. Статистическую обработку проводили с помощью компьютерной программы Excel 97.

В серии экспериментов, проведенных в 1997 – 2001 гг. в период с апреля по август, было исследовано влияние 28 растительных полисахаридов, выделенных из ряда растений Республики Коми, на скорость прорастания семян *Lycopersicon esculentum* сорта «Белый налив 241» и *Cucumis sativus* сорта «Зозуля F-1». В таблице дана характеристика растительных полисахаридов, оказавших наибольшее влияние на скорость прорастания семян *L. esculentum* и *C. sativus*.

Характеристика полисахаридных фракций

Источник	Полисахаридная фракция	Название полисахарида
Ряска малая	LM	лемнан
Рдест плавающий	PN	полисахаридная фракция
Пижма обыкновенная, соцветия	TVF4	танацетан
Донник лекарственный, стебель	MO1	полисахаридная фракция
Смолевка обыкновенная *Silene vulgaris*, стебель	SV1	силенан
Ель *Picea obovata*, хвоя	PO3	пиценан

Полисахариды повышают всхожесть семян на 15–25%. Полисахариды PO3, SV1 и LM оказывают стимулирующее влияние на скорость прорастания семян *L. esculentum*. Это проявляется в том, что семена *L. esculentum* прорастают уже на третьи сутки после начала проращивания. При этом средняя длина проростков томатов составляет 1,5; 1,8; 2,0 мм, или 83, 100, 111% по сравнению с контролем. С увеличением продолжительности проращивания семян стимулирующее влияние стали также оказывать полисахариды MO1 (через 5 суток), TVF4 и PN (через 9 суток). С дальнейшим пролонгированием инкубации стимулирующий эффект всех испытанных полисахаридов снижается. Особенно заметно на скорость роста семян томатов влияют полисахариды PO3, SV1, LM, при этом средняя длина проростков достигает 400, 417, 511%, соответственно.

Полисахариды повышают всхожесть семян *C. sativus* на 15–20%. Как и в случае с семенами *L. esculentum*, полисахариды MO1, PO3, LM оказывают стимулирующее влияние на скорость прорастания семян *C. sativus*. Это проявляется в том, что семена *C. sativus* прорастают уже на третьи сутки после начала проращивания. При этом средняя длина проростков огурцов составляет 7,1; 7,8; 8,0 мм, или 120, 132 и 136% по сравнению с контролем. Интересно, что полисахариды LM и PO3 оказывали стимулирующее влияние на прорастание семян *C. sativus* в течение всего периода эксперимента. Полисахарид MO1 после 7 суток инкубации несколько снижал эффективность своего действия. Полисахариды же PN, TVF4, SV1 не влияли на прорастание семян *C. sativus*.

Для обоих видов семян наибольшее стимулирующее влияние на их прорастание оказывает полисахарид LM. Максимальная

эффективность полисахарида LM проявляется для семян *L. esculentum* на девятые, а для семян *C. sativus* – на пятые сутки.

Таким образом, водные растворы полисахаридов LM, PN, TVF4, MO1, SV1, PO3 в концентрации 0,002% оказывают стимулирующее действие как на всхожесть, так и на скорость прорастания семян *Lycopersicon esculentum* сорта «Белый налив 241». Подобным эффектом для семян *Cucumis sativus* сорта «Зозуля F-1» обладают полисахариды LM, PO3 и MO1. Наиболее чувствительными к стимулирующему действию полисахаридов являются семена *Lycopersicon esculentum*, а самым активным для обоих видов семян оказался полисахарид (лемнан) LM из ряски малой.

МАСЛО СЕМЯН ЛИПЫ

С.О. Ермаков, А.И. Панасенко, О.А. Ермаков

Биоцентр «Энзим» Тамбовского государственного университета им Г.Р. Державина, ул. Советская, 93, Тамбов, 392002 (Россия) e-mail: enzim@tamb.ru.

Липа – чудесное дерево, достигающее 30 м высоты и одного метра в диаметре, может жить 400 лет и более. Площади липовых насаждений на территории только нашей страны составляют порядка 1 млн га. [1].

Прикладное значение имеет древесина липы, кора, листья и цветы. Конечно, следует отметить мягкость древесины липы, устойчивость изделий из нее к воздействию влаги и широкое использование коры в прикладных работах. В народной и научной медицине наибольшее применение находит липовый цвет. Во время цветения липы в воздухе струится удивительно тонкий, нежный аромат (в состав эфирного масла цветков липы входит сесквитерпеновый спирт фарнезол), который собирает гудящие тучи пчел. Одно мощное дерево липы дает такое же количество меда, как гектар гречихи.

Популярность лекарственного действия соцветий липы подтверждает тот факт, что они входят во все издания Государственной фармакопеи СССР. На фоне многочисленных статей о пользе соцветий липы в литературе практически отсутствуют данные о применении

семян липы, которые на пути естественного развития в огромном количестве покрывают кроны деревьев, иногда до наступления следующей весны. В данном сообщении представлены первые результаты исследования масла, полученного из семян липы крупнолистной (*Tilia platyphyllos Scop.*) и мелколистной (*Tilia cordata Mill.*). Масса одного чистого зерна липы составляет 0,06–0,03 г. Выход сырого масла изменяется от 10 до 15% от массы очищенных семян, в зависимости от их.

Масло представляет собой подвижную, светло-желтую жидкость со слабым запахом конфет дюшес. В таблице представлены характеристики масла липы в сравнении с оливковым маслом, в состав которого входит 9–20% насыщенных кислот (в основном пальмитиновой), 54–81% ненасыщенных кислот (преимущественно олеиновой). Количество линолевой кислоты достигает 15% [2].

По данным ИК- и УФ-спектров, масло семян обоих видов липы имеет аналогичный состав. Идентификация отдельных компонент масла является предметом дальнейших исследований.

Физико-химические свойства масла семян липы

Показатель	Масло семян липы	Оливковое масло [2]
Иодное число	59,5	72–90
Кислотное число	–	–
Число омыления	240	185–196
Эфирное число	–	–
Коэффициент преломления, n_D	1,4763	1,466–1,471
Плотность, г/см^3	0,8939	0,915

Список литературы

1. Гаммерман А.Ф., Кадаев Г.Н., Яценко-Хмелевский А.А. Лекарственные растения. М., 1983. С. 128.
2. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянц. М., 1983. С. 407.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ДИКОРАСТУЩИХ И ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ ЭФИРОНОСОВ СИБИРИ

И.В. Кротова, А.А. Ефремов

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской,2, 660049, Красноярск (Россия)
e-mail: priem@kgtei.krasnoyarsk.su

Непременным условием полноценного питания человека, помимо высокой питательной и биологической ценности пищи, являются ее благоприятные вкусовые и ароматические свойства. 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 150–200 видов. Проблема целенаправленного использования нетрадиционных видов растительного сырья в качестве источника ароматических веществ сопряжена с необходимостью детального изучения химического состава их эфирных масел.

Целью настоящей работы явилось исследование качественного и количественного состава эфирных масел плодов лимонника китайского, тмина обыкновенного, любистока лекарственного и кориандра обыкновенного.

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. Плоды любистока аптечного используют при лечении заболеваний почек, сердца, желудочно-кишечного тракта, нервных расстройствах. Плоды лимонника китайского издавна известны как прекрасное стимулирующее и тонизирующее средство при физическом и умственном переутомлении, обладающее более эффективным действием, чем такие известные стимуляторы нервной системы, как пантокрин, орех кола и парагвайский чай.

Извлечение эфирного масла из растительного сырья осуществляли методом гидродистилляции в течение 20 часов в соответствии с ГОСТом 24027.2-8 [1]. Выход эфирного масла определяли по убыли массы образца, высушенного до постоянного веса при температуре 105°С. Качественный и количественный составы эфирного масла устанавливали хроматографически с помощью 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°С, программа – 8°С/мин до 250°С, испаритель – 270°С, 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 [2].

Характеристика эфирных масел исследуемого растительного сырья представлена в таблице.

Установлено, что в высушенных плодах лимонника китайского содержится в среднем 1,60±0,07% эфирного масла. Выяснено, что в эфирном масле преобладают компоненты сесквитерпеновой фракции (более 60% вес.), а именно: иланген (5,9% вес.), хамигрен (19,5% вес.), сесквикарен (10,9% вес.), камигреналь (24,5% вес.). Кроме того,

присутствуют алифатические терпены (4,0% вес.), моноциклические терпены (13,5% вес.) и бициклические терпены ряда пинана (более 3% вес.) и камфана (4,6% вес). Также в составе эфирного масла присутствуют эфиры борнилацетат (9,2% вес.) и метоксицимол (около 2% вес.), придающие исключительно приятный аромат и своеобразный горький вкус.

Содержание эфирного масла в плодах тмина обыкновенного колеблется от 2,9 до 7,8%вес. и зависит от стадии вегетации. 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.

Плоды любистока лекарственного содержат 1,1±0,05%вес. эфирного масла. Из 29 индивидуальных веществ, входящих в состав эфирного масла, удалось идентифицировать 24 вещества, составляющих 96,8% от массы масла. Из них основными являются моноциклические терпены: γ-фелландрен (42,2% вес.), γ-терпинен (7,1%вес.), цинеол (15,3%вес.), гидроацетат сабинена (7,0%вес.). Из алифатических терпенов, на долю которых приходится 7,7%вес., преобладающим является транс-оцимен (около 5%вес.). Органические кислоты представлены уксусной, изовалериановой и бензойной.

Физико-химические показатели эфирного масла

Растительное сырье	Показатель преломления, n_D	Плотность, г/см^3	К.ч., мг КОН/г	Э.ч., мг КОН/г	Содержание, %вес.	
					кислот	фенолов
Лимонник китайский	1,4980	0,958	3,90	32,45	4,58	6,12
Тмин обыкновенный	1,4904	0,934	2,38	38,00	2,16	5,26
Любисток аптечный	1,5131	0,935	3,46	33,28	4,24	1,98
Кориандр обыкновенный	1,4893	0,885	1,18	32,04	1,26	2,04

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

Отработаны методы ускоренного выделения и изучена динамика выделения эфирных масел указанных растений в токе перегретого водяного пара в интервале температур 105–160°С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственная фармакопея СССР. М., 1989. 11-е изд. Т. 2. 389 с.
2. Горяев М.И., Плива И. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата, 1962.

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭФИРОМАСЛИЧНЫХ РАСТЕНИЙ

И.В. Кротова, А.А. Ефремов

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской,2, 660049, Красноярск (Россия)
e-mail: priem@kgtei.krasnoyarsk.su

Несмотря на то, что растительная биомасса относится к возобновляемым природным ресурсам, вопросы ее комплексного использования актуальны как с экономической, так и с экологической позиции. Одним из путей рационального использования растительного сырья является разработка безотходных технологий. Это особенно целесообразно при использовании сырья эфиромасличных растений. Эфирные масла обычно составляют небольшой процент от суммы всех биологически активных веществ, содержащихся в растении, и после отгонки масла с водяным паром в сырье остаются сесквитерпеновые и кумариновые лактоны, фенольные соединения, полисахариды, каротиноиды и другие вещества.

Целью настоящей работы явилось исследование химического состава шрота и жирного масла из плодов лимонника китайского, тмина обыкновенного и кориандра обыкновенного как возможного источника биологически активных веществ (БАВ).

Образцы для исследования были собраны в пригородной зоне Красноярска в 1999 и 2000 гг. в период полного созревания. Извлечение эфирного масла из растительного сырья осуществляли методом гидродистилляции в течение 20 ч в соответствии с ГОСТом 24027.2-8. После удаления водорастворимых веществ из анализируемых образцов извлекали жирное масло экстракцией гексаном в аппарате Сокслета (емкость – 1 л) в течение 6 ч. Количественное содержание жирного масла определяли по убыли массы образца после высушивания до постоянного веса при температуре 105°С. Физико-химические показатели жирного масла определяли по общепринятым методикам.

Шрот сушили на воздухе при комнатной температуре. Определение влажности, зольности, содержание дубильных веществ, витаминов группы А, С, Е и Р-активных веществ в шроте проводилось по общепринятым методикам.

Содержание экстрактивных веществ определяли по убыли массы образца после исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета емкостью 1 л в течение 20 ч и последующего высушивания до постоянного веса при температуре 105°С. В связи с тем, что экстрактивные вещества могут быть представлены различными классами органических соединений, для разделения и изучения химического состава последних был использован метод их фракционирования различными органическими растворителями возрастающей полярности (диэтиловый эфир, этилацетат, пропанол-2) и водой. Этот метод дает возможность определить как общую сумму экстрактивных веществ, содержащихся в растительном сырье, так и количество смолистых веществ, фенольных и углеводных компонентов в отдельности.

Физико-химические показатели и химический состав жирного масла, извлекаемого гексаном из анализируемых образцов, представлен в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики жирного масла плодов некоторых эфиромасличных культур

Определяемый показатель	Растительное сырье (плоды)		
	Лимонник китайский	Тмин обыкновенный	Кориандр обыкновенный
Выход, % вес.	40,3	18,7	26,2
Показатель преломления, n_D	1,4980	1,5010	1,4690
Плотность, г/мл	0,958	0,895	0,934
К.ч., мг КОН/г	3,8	2,9	3,2
Э.ч., мг КОН/г	85,9	90,1	88,6
Содержание органических кислот:			
Предельные	3,7	2,9	3,4
Смоляные	8,7	7,2	6,2
Олеиновая	31,1	38,7	40,1
α-линолевая	25,2	19,9	32,3
β-линолевая	34,6	30,9	17,4

Все жирные масла относятся к высыхающим, так как в их составе преобладают глицериды жидких жирных кислот, причем преимущественно ненасыщенных (олеиновой, α- и β-линолевой). Следует отметить, что линолевые кислоты обладают ярко выраженным свойством подавлять развитие злокачественных опухолей. Данный факт делает исследованные жирные масла чрезвычайно привлекательными с позиций профилактического питания человека.

Результаты исследования содержания БАВ в шроте анализируемого растительного сырья представлены в таблице 2.

Большинство экстрактивных веществ относится к биологически активным. Известно, например, что дубильные вещества обладают противоопухолевой активностью, увеличивают эластичность стенок кровеносных сосудов. В свою очередь фенольные соединения обладают противовоспалительным, обезболивающим, бактерицидным действием, а также являются прекрасными антиоксидантами. Анализ химического состава шрота изучаемого растительного сырья показывает, что последний вполне может использоваться и в качестве источника некоторых витаминов. В частности, в шроте плодов лимонника отмечено высокое содержание аскорбиновой кислоты (витамина С) – 580 мг/100 г, при суточной дозе для взрослого человека 50–100 мг; Р-активных веществ (сумма катехинов и флавоноидов в пересчете на рутин) – 46,03 мг/100г, при суточной дозе – 35–50 мг.

Таблица 2. Содержание БАВ в шроте плодов лимонника китайского, тмина обыкновенного и кориандра обыкновенного

Определяемый показатель	Содержание, % от массы а.с.н.		
	Шрот плодов лимонника китайского	Шрот плодов тмина обыкновенного	Шрот плодов кориандра обыкновенного
Влажность	4,4	3,7	4,2
Зольность	1,6	1,2	1,7
Сумма фенольных соединений	11,3	7,6	12,4
Белковые вещества	не определялись	19,4	14,3
Кумарины	0,4	0,9	1,7
Полисахариды	10,5	3,6	3,2
Дубильные вещества	8,7	7,7	6,8
Каротиноиды	0,19	0,9	0,01
Аскорбиновая кислота	0,58	0,13	0,14
Токоферолы	0,03	–	0,01
Р-активные вещества (сумма флавоноидов и катехинов)	0,046	0,17	0,145

Наличие Р-активных веществ в сочетании с аскорбиновой кислотой обусловливает высокую капилляроукрепляющую способность плодов лимонника. Содержание веществ группы витамина А в пересчете на витамин А составляет около 0,2% от веса высушенных плодов. Именно с наличием веществ группы витамина А связана способность лимонника воздействовать на зрительные функции глаза, в частности на повышение остроты зрения и улучшение ночного зрения. Витамин Е (токоферолы), обнаруженный в высушенных плодах в количестве 0,03%вес., обеспечивает устойчивое состояние нервной и эндокринной систем, нормализует процессы обмена веществ в скелетных и сердечной мышцах, печени; способствует укреплению иммунной системы.

Обширный спектр биологически активных веществ, содержащихся в плодах изученных эфиромасличных растений, позволяет рекомендовать их к широкому использованию в целях лечебно-профилактического питания.

ЛИСТОВАЯ МАССА ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ: НЕКОТОРЫЕ СЕЗОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ

Л.М. Кавеленова, С.Н. Лищинская, Е. Макаренко

Самарский государственный университет, ул. ак. Павлова, 1, Самара, 443011 (Россия) e-mail: biotest@ssu.samara.ru

Компоненты фитомассы, формируемой древесными растениями, характеризуются заметными различиями химического состава, что связано с особенностями тканевого строения и функциями разных органов растений. Так, для листьев с их активным обменом веществ и преобладанием клеток с живыми протопластами свойственно высокое содержание воды, присутствие среди компонентов сухой массы фотосинтетических пигментов (хлорофиллы А, В, каротиноиды), белков, органических кислот, жирных кислот, в том числе ненасыщенных (линолевая, линоленовая и др.). В листьях всех растений, а у ряда семейств – в значительном количестве присутствуют фенольные соединения, включая таннины. Содержание аскорбиновой кислоты и микроэлементов (золы) в листьях зачастую выше, чем в плодах. Различия в биохимическом составе обнаруживаются также для листовых пластинок и черешков, где преобладают проводящие и механические ткани и почти отсутствует мезофилл: концентрация азота и хлорофилла в черешках составляет около 30 и 10% соответственно от их уровня в листовых пластинках, в черешках содержится меньше лигнина, но выше концентрация структурных полисахаридов.

Несомненно, что состав листовой массы древесных растений будет характеризоваться определенной видоспецифичностью обнаруживать зависимость от экологических особенностей растений и условий формирования фитомассы. У листопадных растений химический состав листьев будет закономерно изменяться в течение вегетационного периода в соответствии с возрастом и уровнем метаболической активности. В данном сообщении представлены результаты оценки содержания в листовой массе некоторых древесных растений фотосинтетических пигментов, водорастворимых фенольных соединений, свободных аминокислот, зольных веществ в городской среде.

Древесные растения произрастали в условиях континентального климата лесостепи (г. Самара и лесные массивы на территории Самарской области). Пробы листьев быстро высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре (до +25°С), затенении и хорошей вентиляции, после чего размалывали с помощью лабораторной электромельницы до размера частиц менее 1 мм. Навески полученной массы использовали для получения экстрактов и количественного определения в них фотосинтетических пигментов (из ацетоновых экстрактов спектрофотометрическим методом), свободных аминокислот (из экстрактов с разбавленной уксусной кислотой по Починку, 1976), фенольных соединений (из водных экстрактов по Swane, Hillis, 1959). Часть неразмолотых проб использовали для определения содержания зольных веществ методом сухого озоления в муфельной печи.

Обобщение данных за несколько лет наблюдений показало, что сезонная динамика ряда биохимических показателей листовой массы характеризуется чертами сходства у различных древесных видов и согласуется с особенностями развития и функционирования листьев в течение вегетационного периода. Продемонстрируем ее на примере листьев березы повислой (местный вид) и ясеня ланцетного (интродуцент), используя результаты наблюдений 1997 г. Этот вегетационный период в условиях Самары с присущим ей континентальным климатом характеризовался температурным режимом, близким к среднемноголетней норме, а количество осадков превышало норму. Несколько засушливые условия наблюдались лишь во второй половине августа. Иными словами, данный вегетационный период не сопровождался засухой, а дневные температуры выше +30°С имели не более 14 дней за вегетационный период.

Содержание фотосинтетических пигментов (хлорофиллов А, В, каротиноидов) в листьях березы достигало максимума в июне-июле, к августу снижалось примерно вдвое, к сентябрю в зависимости от пункта наблюдений находилось на уровне одной четвертой–одной шестой от сезонного максимума. Наибольшее количество, как и максимально выраженные его изменения, было обнаружено для хлорофилла А (до 2,3–2,5 мг/г в июне), тогда как количества хлорофилла В и каротиноидов было близко и характеризовалось сходной динамикой. Для листьев ясеня ланцетного содержание пигментов на фоне близкого количественного уровня и похожей

динамики обнаружило снижение в июле, возможно, вызванное воздействием высоких температур и локального уровня загрязнения воздуха. Снижение функциональной активности листового аппарата ясеня в наиболее жаркое время, не обнаруженное для березы, может рассматриваться как реакция вида – интродуцента на особенности температурного режима в новых природных условиях. Количество пигментов несколько различалось у обоих этих видов в пригородных и разных городских насаждениях.

Содержание свободных аминокислот в листьях березы, высокое в начале вегетационного периода, во время формирования листового аппарата (0,9–1,5 мг/г сухой массы) в июне несколько снижалось (до 0,3–0,6 мг/г), далее наблюдался июльский подъем (до 1,1 мг/г), очевидно, вызванный воздействием высокой температуры. После августовского снижения содержания аминокислот к сентябрю их количество в листьях березы вновь возрастало, достигая 0,7–1,2 мг/г, вероятно, в результате связанного со старением листьев протеолиза. Что касается ясеня, для него практически в течение всего вегетационного периода было свойственно меньшее количество свободных аминокислот в листьях. На этом фоне июльский подъем был выражен слабее (0,3–0,5 мг/г), а сентябрьские показатели почти достигали уровня аминокислот в листьях березы. Это могло говорить о меньшей способности адаптироваться к повышенной температуре и ускоренном старении листьев.

Водорастворимые фенольные соединения в листьях березы и ясеня обнаруживались в наибольших количествах в начале вегетационного периода (1,3–2,4 и 1,1–2,0 мг/г сухой массы) и его конце (2,9–4,5 и 2,8–4,2 мг/г соответственно). Это соответствовало использованию низкомолекулярных фенолов для лигнификации формирующихся проводящих и механических тканей побега (май) и накоплению фенолов в стареющих листьях, подготовке побега в целом к будущему периоду покоя (август-сентябрь). Количество фенольных соединений, и аминокислот также обнаруживало зависимость от уровня загрязнения и других условий местообитания.

Для листовой массы, формирующейся в условиях городской среды, по сравнению с фитомассой из незагрязненных территорий было свойственно более высокое содержание зольных веществ. Так, для листьев березы и ясеня в городских условиях содержание зольных веществ в среднем составляло 7,2 и 9,0% сухой массы, а в пригородных

насаждениях – 5,8 и 7,7% соответственно. Повышение зольности может рассматриваться как суммарный эффект, связанный с поглощением газообразных загрязнителей и осаждением пылевых частиц на поверхности листовых пластинок.

Как известно, листовая масса, сформированная деревьями в городских насаждениях, практически не служит объектом переработки либо хозяйственного использования. Поэтому изменения химического состава листьев в первую очередь могут оказаться значимыми для нормального функционирования растительного организма, а следовательно, для устойчивого существования насаждений. С другой стороны, несколько измененное качество фитомассы также способно влиять на ее доступность для атак патогенных микроорганизмов, листогрызующих насекомых. Что касается конечного продукта развития листовой массы, т.е. опада, сформированного в городских насаждениях, для него длительное время практиковалось сжигание. Однако в зависимости от особенностей химического состава он может подвергаться компостированию, не исключена и переработка. Для условий Самары нам известны лишь попытки пробного использования листового опада с целью его переработки в биогумус калифорнийскими червями. Так или иначе, по сравнению с опадом в экологически чистых условиях данный источник органической массы неизбежно будет обнаруживать не только видоспецифичные, но и связанные с условиями городской среды особенности компонентного состава, которые обязательно должны учитываться.

СОДЕРЖАНИЕ ЛИПИДОВ В СЕМЕНАХ НЕКОТОРЫХ ДРЕВЕСНЫХ ИНТРОДУЦЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ЛЕСОСТЕПИ СРЕДНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

А.В. Помогайбин, Л.М. Кавеленова, О.В. Меркулова, Е.С. Крысина

Самарский государственный университет, ул. ак. Павлова, 1, Самара, 443011 (Россия) e-mail: biotest@ssu.samara.ru

Как известно, липиды входят в состав всех живых клеток и играют важную роль в процессах жизнеобеспечения. Кратко характеризуя их значение в любых живых организмах, в том числе растениях, можно

сказать, что они выполняют структурные, энергетические, защитные и многие другие функции.

Обладая гидрофобностью, липиды создают защитные, водоотталкивающие и термоизоляционные покровы у растений. Липиды представляют собой энергетические резервы, в качестве запасных веществ они особо эффективны, поскольку представляют собой «наиболее концентрированные» запасы энергии, занимая минимальный объем и будучи нерастворимыми в воде. Это делает липиды идеальными среди запасных веществ семян. В вегетативных органах и семенах растений жиры откладываются в олеопластах (разновидность бесцветных пластид – лейкопластов). Группа масличных культур, которым свойственно повышенное содержание липидов в семенах, необычайно разнородна в систематическом отношении. Она объединяет растения, у которых семена или плоды содержат значительное количество жирных масел – триглицеридов, в состав которых входят насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты. Однако некоторое количество липидов обязательно присутствует в семенах растений, которым свойственно преобладание среди запасных веществ крахмала либо белков.

Семена ряда древесных растений, которые принадлежат местной флоре либо интродуцируются в новые для себя природно-географические условия, содержат различное количество липидов. Среди них есть не только виды, используемые в озеленении, но и пищевые растения (орех, лещина, сосна кедровая). Непосредственными задачами эколого-физиологических и физиолого-биохимических исследований при интродукции древесных растений являются выяснение причинно-следственных связей между новыми условиями существования и изменчивостью растений; разработка путей воздействия на изменчивость и формирование у растений повышенной устойчивости к неблагоприятным условиям среды в новых географических районах. С этих позиций содержание липидов в семенах древесных интродуцентов может рассматриваться как определенный показатель успешности адаптации к комплексу местных условий. С другой стороны, для ряда видов возможно хозяйственное использование семян, поэтому получение сведений об их качестве также необходимо.

В данном сообщении представлены результаты оценки общего содержания липидов в семенах ряда видов древесных растений, интродуцированных из различных природно-географических районов в Самарскую область. Часть этих растений достаточно широко используется в озеленении городов области (липа крупнолистная, ясень

ланцетный), другие пока не получили широкого распространения (клен гиннала), третьи проходят интродукционные испытания в дендрарии ботанического сада СамГУ. Содержание липидов в освобожденных от оболочек околоплодника измельченных и высушенных навесках семян проводили методом обезжиривания гексаном в аппарате Сокслета. Полученные результаты обработали с помощью пакета программ EXCEL.

Полученные результаты представлены в виде таблицы. Для липы крупнолистной и ясеня ланцетного, более 30 лет успешно используемых в озеленении Самары, образование семян в том или ином количестве отмечается ежегодно. Как мы видим, у этих растений количество липидов в семенах обнаруживает изменения, вероятно, связанные с погодными условиями вегетационного периода.

Для представителей рода орех, успешно переносящих летние неблагоприятные условия Среднего Поволжья (высокие температуры, засуха), большую угрозу представляют низкие зимние температуры (в отдельные зимы повреждаются даже скелетные ветви) и весенние заморозки. В результате образование плодов отмечается не ежегодно, однако в условиях дендрария вызревают плоды различных видов ореха (орех грецкий, серый, черный, сердцеплодный, маньчжурский и др). Полученные нами результаты показывают, что в условиях интродукции в Среднем Поволжье представители рода орех формируют семена со свойственным им высоким содержанием липидов. Столь ценная продукция, богатая, помимо липидов, широким спектром биологически активных веществ, делает важным продолжение интродукционных испытаний растений рода орех в Среднем Поволжье.

Содержание липидов в семенах некоторых древесных интродуцентов в Самаре

Виды	Годы наблюдений	Среднее содержание липидов в семенах,%
Липа крупнолистная	1999	29.24 ± 1.78
	2000	24.27 ± 1.46
	2001	24.00 ± 0.23
Ясень ланцетный	2000	20.26 ± 0.96
	2001	24.64 ± 0.83
Клен полевой	2001	23.17 ± 0.49
Орех черный	1999	59.05 ± 0.23
	2001	62.25 ± 0.22
Орех серый	2001	63.57 ± 0.25
Орех сердцеплодный	2001	67.23 ± 0.10
Орех грецкий	1999	64.95 ± 0.40

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ К ПИЩЕ ИЗ ПЛОДОВО-ЯГОДНЫХ ЖОМОВ И ШРОТОВ

А.А. Лобанова, С.В. Сысолятин, Е.А. Махова, В.В. Будаева

Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия)
e-mail: post@frpc.secna.ru

Дикорастущие плоды и ягоды Сибири, Дальнего Востока, Камчатки содержат богатый комплекс биологически активных веществ. Существует целая гамма пищевых продуктов и лекарственных препаратов, полученных из плодово-ягодного сырья. Отходами таких производств являются жомы и шроты, чаще всего не подлежащие дальнейшей переработке.

В то же время именно жомы и шроты содержат ценные компоненты, которые вполне реально извлечь и использовать как биологически активные добавки к пище.

Мы провели работу по получению густых экстрактов и пектинов из жомов брусники и черноплодной рябины и шрота калины. В качестве сырья использовали плоды калины обыкновенной и аронии черноплодной, произрастающих в Алтайском крае, а также ягоды брусники из Якутии и Камчатки. Из жома калины предварительно извлекали липофильный комплекс.

Экстракты получали из сухого сырья экстракцией 60%-ным спиртом с последующим сгущением в вакууме до содержания сухих веществ 70%. Характеристики экстрактов представлены в таблице 1.

Полученные экстракты обладают вкусом, цветом и запахом исходного сырья.

Кроме указанных в таблице, экстракты содержат аскорбиновую кислоту, витамины группы В, пищевые кислоты, полезные микроэлементы, фруктозу, полиолы. Экстракт №1 содержит бензойную кислоту, а экстракт №3 – валериановую.

Густые экстракты из жомов брусники и черноплодной рябины имеют значительное количество красящих веществ (антоцианов) и могут служить пищевыми красителями, при этом брусничный краситель является весьма стойким.

Таблица 1. Густые экстракты из жомов и шротов

Наименование	Выход экстракта, %	Флавоноиды, в пересчете на рутин, %	Цвет	Дубильные вещества, в пересчете на танин, %	Кислотность, в пересчете на яблочную кислоту,%
			Красящие вещества, г/кг		
Экстракт густой из жома брусники	50–55	0,9÷1,1	Темно-малиновый 68÷73	-	9÷10
Экстракт густой из жома черноплодной рябины	30–32	0,8÷1,4	Черно-фиолетовый 46÷75	6,0÷7,5	3,5÷3,8
Экстракт густой из шрота калины	14–16	0,37÷0,46	Красно-коричневый 6,0÷7,2	12÷18	7,4÷8,5

Состав экстрактов обеспечивает хорошую растворимость в воде, водном спирте, сахарном сиропе, животных и растительных жирах.

На все экстракты, как биологически активные добавки к пище, были разработаны, выпущены и внедрены технические условия.

Отработанное сырье после экстракции использовали для получения плодово-ягодных пектинов. Кроме вышеуказанных, пектин получали из жома ранета осеннего сбора (Бийский район).

Гидролиз протопектина проводили при температуре 82–85°С с применением соляной, лимонной или щавелевой кислот. После отделения отработанного жома пектин осаждали спиртом из предварительно сгущенного ультрафильтрацией маточника.

Свойства полученных пектинов представлены в таблице 2. Для сравнения приведены свойства свекловичного пектина.

Таблица 2. Свойства плодово-ягодных пектинов

Наименование пектина	Выход, %	Цветность	Желирующая способность по Сосновскому, мм рт. ст.
Брусничный	5,0÷5,5	Красновато-коричневый	220
Черноплодно-рябиновый	2,5÷3,0	Фиолетовый	220
Калиновый	4,0÷4,5	Бледно-оранжевый	180
Яблочный	2,0÷2,5	Бесцветный, с желтоватым оттенком	180
Свекловичный	10÷12	Бесцветный, с сероватым оттенком	200

Полученные пектины сохраняют цвет сырья и могут использоваться без применения красителей, а брусничный и черноплодно-рябиновый пектины обладают повышенной желирующей способностью.

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО БИОХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ И ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ СОСТОЯНИЮ КОПЕЕЧНИКОВ (*HEDYSARUM THEINUM, HEDYSARUM NEGLECTUM*) ГОРНОГО АЛТАЯ

Н.В. Ляшевская, Г.Г. Поткина, О.В. Кузнецова, В.Т. Дайбова

Горно-Алтайский государственный университет,
ул. Ленкина, 1, Горно-Алтайск (Россия)
e-mail: root@qasu.qorny.ru

Во всем мире с лечебной и профилактическими целями широко используются продукты растительного происхождения в форме биологически активных добавок к пище (БАД), которые создаются на основе биологически активных соединений (БАС), содержащихся в лекарственных растениях.

Горный Алтай – неисчерпаемый источник растительного сырья, обладающего высоким потенциалом по содержанию БАС. Многие из его лекарственных растений являются уникальными, так как практически не встречаются в других регионах России, а в силу того, что произрастают в экстремальных условиях высокогорного климата (на субальпийских и альпийских лугах), они характеризуются повышенным содержанием БАС и обладают мощным высокоэффективным действием. Использование такого растительного лекарственного сырья, как копеечники (красный, медвежий корень), красная щетка, большеголовник сафроловидный, княжик сибирский, карагана гривастая, молочаи, соссюреи и др., для создания БАД направленного действия, конечно же, представляет интерес для здравоохранения.

Однако многие из вышеперечисленных растений являются малоизученными в химическом и экологическом плане, в том числе и копеечники, которые представляют особый интерес как объекты исследования. Копеечники находят широкое применение в народной,

но не используются в официальной медицине в силу практически не изученного биохимического состава. Экологическая чистота лекарственных растений Горного Алтая у иногда вызывает сомнения, поэтому нами были проведены исследования копеечников на содержание радионуклидов, тяжелых металлов (ТМ), несимметричного диметилгидразина (НДМГ) и продуктов его деструкции.

Копеечники широко распространены в Усть-Коксинском районе и на территории Прителецкой тайги. Радиационный анализ почв и лекарственных растений этих регионов показал, что содержание Cs^{137} в почвах варьирует от 8,5 до 52 Бк/кг (что соответствует 5,0–35,2 мКu/км^2; ПДУ – 0,2 Ku/км^2), а это сопоставимо с региональным уровнем глобальных радиоактивных загрязнений, в лекарственных растениях данный радионуклид обнаружен не был (табл. 1). Исследования почв и лекарственных растений на содержание НДМГ показали, что лекарственные растения Усть-Коксинского района НДМГ не содержат, а в исследуемых объектах Прителецкой тайги (района падения второй ступени ракеты-носителя «Протон») оно в 2–10 раз ниже допустимой концентрации (ПДК 0,1мг/кг).

Исследования на содержание в почвах и лекарственных растениях таких тяжелых металлов, как As и Cd, показали, что в почвах оно не превышает допустимых норм и колеблется в пределах 0,49–2,3 мг/кг для As и 0,76–3,1 мг/кг для Cd. В лекарственных растениях эти ТМ либо отсутствуют, либо их содержание не превышает 0,005–0,012 мг/кг. Таким образом, лекарственные растения исследованных районов Горного Алтая можно отнести к экологически чистым.

Таблица 1. Некоторые данные по экологическому состоянию почв и копеечников Усть–Коксинского района и Прителецкой тайги

Место отбора	Объект исследования	Содержание Cs^{137}, в Бк/кг	Содержание НДМГ, в мг/кг
Окрестности 2-го Мультинского озера[1]	Почва	30,9±3,1	–
	Копеечник чайный	–	–
Верховье р. Калюшта, зимовье[2]	Почва	11,32	–
	Копеечник забытый	–	–
Водораздел р. Калюшта-Баяс[2]	Почва	–	–
	Копеечник забытый	–	0,02

1 – Усть-Коксинский район; 2 – Прителецкая тайга.

Таблица 2. Содержание биологически активных соединений в копеечниках Горного Алтая

Объект исследования		Экстрактивные вещества, %	Флавоноиды, мг%	Дубильные вещества, %	Сапонины, %	Витамин С, мг/кг
Название растения	Часть растения					
Hedysarum theinum	Надземная часть	20,00±0,50	1503,5±9,7	7,66±0,05	0,60±0,18	765,6
Копеечник чайный[1]	Подземная часть	25,80±0,30	593,7±4,2	5,20±0,03	1,53±0,2	836,0
Hedysarum neglectum	Надземная часть	25,00±0,30	385,0±2,7	6,51±0,04	0,62±0,24	Не исследовалось
Копеечник забытый[1]	Подземная часть	25,30±0,40	120,0±0,8	5,12±0,03	1,32±0,16	Не исследовалось
Hedysarum neglectum	Надземная часть	27,00±0,20	400,0±2,8	7,16±0,05	0,60±0,15	Не исследовалось
Копеечник забытый[2]	Подземная часть	23,90±0,30	100,0±0,7	3,90±0,02	1,30±0,21	Не исследовалось

1 – Усть –Коксинский районн; 2 – Прителецкая тайга.

Лекарственная ценность копеечников определялась по содержанию экстрактивных веществ и отдельных БАС (флавоноидов, сапонинов, витаминов, дубильных веществ). Данные представлены в таблице 2.

Наиболее подробно был исследован флавоноидный состав копеечников. Полученные данные представлены в таблице 3.

Анализ данных таблиц 2 и 3 позволяет сделать ряд выводов:

1. Несмотря на более высокое содержание флавоноидов в надземной части копеечника чайного, их широкий спектр в подземной части делает ее более перспективной в плане использования для получения БАД.

2. Подземная часть копеечника чайного отличается высоким содержанием витамина С, уступая в этом плане лишь шиповнику.

3. Подземная часть копеечника чайного по содержанию флавоноидов превосходит копеечник забытый.

Таблица 3. Флавоноиды копеечников Горного Алтая

Флавоноиды	Электронные спектры поглощения, λmax		Коэффициенты распределения, R_f	
	литературные данные	экспериментальные данные	литературные данные	экспериментальные данные
Hedysarum theinum Копеечник чайный				
Надземная часть				
Авикулярин	300, 364	300, 360	–	0,79
Гиперозид	260, 368	260, 360-380	–	0,64
Кверцетин	256, 370	255, 360/380	0,77	0,77
Рутин	258, 360	258, 360	0,66	0,66
Подземная часть				
Авикулярин	300, 364	300, 360	–	0,79
Диосмин	–	255, 325	0,55	0,55
Гиперозид	260, 368	260, 360-380	–	0,64
Кверцетин	256, 370	255, 360/380	0,77	0,77
Кверцетагенин	–	258, 350	0,45	0,45
Ликвиритигенин	225, 275	225, 275	0,95	0,95
Мирицетин	255, 377	255, 370-385	0,74	0,74
Hedysarum neglectum Копеечник забытый				
Надземная часть				
Изокверцитрин	–	258, 350	0,72	0,72
Кверцитин	256, 370	255, 372	0,77	0,77
Ликвиритигенин	225, 275	225, 275	0,95	0,95
Мирицетин	255, 377	255, 380	0,74	0,74
Рутин	258, 360	258, 360	0,66	0,66
Подземная часть				
Ликвиритигенин	225, 275	225, 275	0,95	0,95
Лютеолин	256, 350	256, 350	0,86	0,86
Мирицетин	255, 377	255, 380	0,74	0,74

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СРЕДЫ НАГРЕВА ТОРФА НА СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Н.В. Чухарева, Л.И. Тарновская, С.Г. Маслов

Томский политехнический университет, кафедра ХТТ,
пр. Ленина, 30, Томск, 634034 (Россия)
e-mail: maxskull@post.tomica.ru

Известно, что температурная обработка торфа ведет к изменению выхода гуминовых кислот (ГК), который при температуре термолиза

Динамика изменения функционального и элементного составов гуминовых кислот, выделенных из твердых остатков термолиза

Тип, вид торфа	Степень разложения торфа,%	Термообработка торфа, °С	Среда газов разложения						Среда азота					
			функциональный состав ГК, мг-экв/г		элементный состав ГК, %				функциональный состав ГК, мг-экв/г		элементный состав ГК, %			
			COOH	COOH+OH	C	H	N	O	COOH	COOH+OH	C	H	N	O
Пушицево-сфагновый переходный	25	исходный	2,69	6,33	59,00	6,38	0,60	34,02	2,69	6,33	59,00	6,38	0,60	34,02
		100	2,75	7,39	60,12	6,09	0,70	33,09	2,60	6,71	59,40	6,11	0,68	33,81
		150	2,71	7,81	61,05	6,00	0,73	32,22	2,79	7,60	60,03	6,08	0,79	33,10
		200	2,75	8,13	61,21	5,73	0,81	32,25	2,83	8,28	60,70	5,88	0,85	32,57
		250	2,96	8,30	61,92	5,62	0,91	31,55	2,87	8,44	60,92	5,75	0,96	32,37
		300	3,05	8,60	62,03	4,62	1,04	32,31	2,95	8,96	61,50	4,77	1,10	32,63
		350	3,02	8,69	62,22	4,43	1,24	32,08	3,06	9,09	61,69	4,65	1,34	32,32
		400	3,00	8,89	62,99	4,00	2,26	30,05	3,06	9,20	62,72	4,11	2,00	30,88
		450	2,98	9,12	63,21	3,69	2,78	30,32	3,04	9,28	63,09	3,80	2,67	30,44
Осоковый низинный	35	исходный	2,56	5,86	59,24	6,49	0,74	33,53	2,56	5,86	59,24	6,49	0,74	33,53
		100	2,66	6,41	60,31	6,38	0,88	32,43	2,59	6,20	–	–	0,81	–
		150	2,76	7,44	60,93	6,21	0,91	31,95	2,72	6,33	–	–	0,89	–
		200	3,05	6,80	61,15	5,84	0,93	32,08	2,86	6,33	–	–	0,90	–
		250	3,09	7,13	61,91	5,04	1,14	31,91	2,81	6,69	–	–	1,10	–
		300	3,23	7,41	62,06	4,99	1,22	31,73	2,89	7,21	–	–	1,19	–
		350	3,23	7,63	62,29	4,79	1,35	31,57	2,90	7,11	–	–	1,30	–
		400	3,02	7,44	62,74	4,58	1,49	31,19	2,97	7,49	–	–	1,42	–
		450	3,07	6,97	63,01	4,47	1,56	30,96	2,83	7,51	–	–	1,52	–

сырья от 100 до 450°С в среде собственных газов разложения изменяется экстремально (нагрев сырья до 250°С способствует увеличению выхода гуминовых препаратов), а при термолизе сырья в токе азота – монотонно (уменьшение выхода ГК). Причиной подобного выхода ГК является протекание двух групп реакций. Первая группа обусловлена термической неустойчивостью ГК и при нагреве торфа до 100°С уже наблюдается их разложение в основном по пути отщепления боковых кислородсодержащих групп, но с сохранением конденсированного ароматического ядра. Такие реакции имеют преимущество при термолизе торфа в токе азота. Вторая группа реакций заключается в синтезе новых ГК из продуктов термолиза и других компонентов, главным образом углеводов. Оба типа реакций протекают параллельно.

Цель данной работы – исследование методом функционального и элементного анализов состава и свойств ГК, полученных из двух видов термообработанных торфов от 100 до 450°С в среде собственных газов разложения и тока азота при скорости подачи 250–300 мл/мин.

Как известно, в процессе нагрева торфа разложению подвергаются все фрагменты ГК, происходит разрыв С–О, С–Н связей в боковых цепях макромолекулы ГК, протекают реакции дегидратации и декарбоксилирования. Хотя термодеструкция сырья и сопровождается выделением диоксида углерода и пирогенетической воды, но тем не менее полученные из твердых остатков термолиза ГК обогащаются кислородсодержащими группами (табл.). Так, для пушицево-сфагнового торфа при термообработке до 450°С в инертной атмосфере суммарное содержание активных кислых групп увеличивается на 47% , а в среде газов разложения – на 44% по сравнению с содержанием этих групп в ГК, полученных из исходного сырья. Для ГК осокового торфа по результатам функционального анализа наблюдается аналогичное увеличение кислородсодержащих групп на 28 и 19% соответственно. Наряду с увеличением содержания СООН и ОН группировок в ГК при термической модификации торфа происходит увеличение конденсированности ароматической части макромолекулы ГК, что отражено в данных элементного состава по количеству углерода. Оно монотонно возрастает при увеличении температуры нагрева сырья. Так, процентное содержание углерода для ГК пушицево-сфагнового торфа (термолиз в токе азота) увеличивается от 59,00 до 63,21% и до 63,21%

(термолиз в среде собственных газов разложения). Для ГК осокового торфа данный показатель получен только при условиях в среде собственных газов разложения: содержание углерода возрастает от 59,24 до 63,01%. Для концентрации водорода и кислорода наблюдается обратная картина: их содержание в ГК при увеличении температуры термообработки торфа монотонно падает.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о закономерном изменении элементного и функционального химического состава ГК, а следовательно, и свойств препаратов получаемых на их основе.

ВЛИЯНИЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОДЕЛИ ЛИПОФИЛЬНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ БИОСИСТЕМЫ

Н.Б. Мельникова, И.Д. Иоффе, А.Ю. Лапин, П.Б. Кисилев

Нижегородский государственный технический университет, ул. Минина, 24, Н. Новгород, 603600 (Россия)
e-mail: melnikov@nntu.sci-nnov.ru

ООО «Росбиопром», ул. Куйбышева, 11, оф. 11, Саров, Нижегородская область, 607190 (Россия)
e-mail: rbp@medservice.sar.nnov.ru

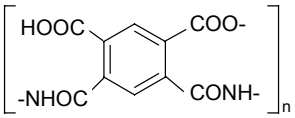
Дигидрокверцетин (ДГК) – основной компонент биологически-активной добавки «Биоскан» (ООО «Росбиопром», Саров, Нижегородская обл.), является ценным оптически активным антиоксидантом растительного происхождения. Область использования этого соединения в пищевой, косметической, фармацевтической промышленности постоянно расширяется.

Свойства ДГК как компонента лекарственных и косметических средств во многом определяются его первичным действием на поверхность клеток – адсорбцией на поверхность, проницаемостью через мембраны, водоудерживанием (например, на поверхности кожи, волосах человека). Именно названные первичные процессы

обусловливают путь доставки лекарственного компонента через мембрану клетки и, соответственно, определяют механизм действия ДГК в организме. Знание воздействия ДГК на поверхность мембраны позволит прогнозировать и фармакологические свойства препаратов на основе ДГК.

В настоящей работе воздействие ДГК на поверхность мембраны было изучено на моделях липофильных и гидрофильных фрагментов биосистем.

В качестве модели гидрофильного полярного белкового фрагмента нами была использована поверхность полиамидокислоты. Структурное звено полиамидокислоты (ПАК) содержит фрагменты карбоксильной, карбоксилатной и амидной групп, представляющих полярную часть белка:



Структурное звено ПАК

Моделью липофильной части биомембраны служили бислойные везикулы лецитина на стеклянной подложке, сформированные из хлороформно-метального раствора. Структура ассоциатов лецитиновых мембран была изучена по изотермам смачивания. Термодинамически стабильные, самопроизвольно образующиеся структуры выбирали по области "плато" на изотермах смачивания $\theta = f(C_{лец})$ (рис. 1).

Модифицирующее действие адсорбционных слоев ДГК на поверхности ПАК оценивали по кинетическим закономерностям смачивания и растекания капли воды. Нами установлено, что ДГК адсорбируется на поверхности ПАК из водного раствора. Расчет адсорбции $\Gamma_{ДГК}$ по данным УФ-спектрального анализа (λ_{max} = 290 нм) и по прямому анализу ДГК с помощью цианидинхлоридной пробы показывает значение $\Gamma_{ДГК} = 1 \div 10 \cdot 10^{-9}$ моль/см^2 в расчете на геометрическую поверхность без учета пористости в интервале концентраций ДГК в растворе 0,1–1,5 г/л.

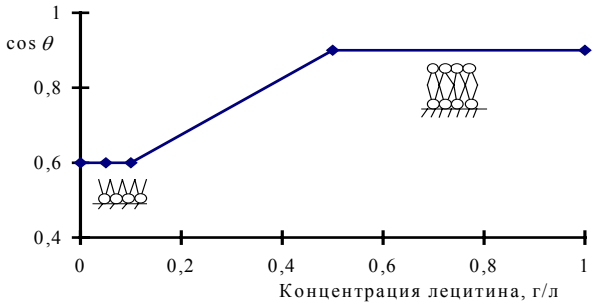


Рис. 1. Изотерма смачивания лецитина каплей воды в координатах $\cos\theta = f(C_{лец})$

Величина адсорбции $\Gamma_{ДГК}$ увеличивается в присутствии солей одновалентных металлов типа NaCl, ПАВ (полипропиленгликоли, поливинилпирролидон, сапонины и др.). Величина адсорбции $\Gamma_{ДГК}$ является значительной и свидетельствует об образовании плотных адсорбционных слоев ДГК на поверхности ПАК.

Анализ кинетических кривых на поверхностях лецитина в интервале концентраций ДГК 0,25–1 г/л в течение 30 мин, свидетельствует об эффективной проницаемости ДГК через липофильную часть мембраны.

При впитывании высота капли смачивающей жидкости h должна изменяться значительно быстрее, чем длина хорды капли l. Скорость изменения $dh/d\tau$ характеризует проницаемость водного раствора в модель биосистемы и, соответственно, массоперенос ДГК через мембрану (рис. 2 а, б).

Расчет работы адгезии $W_{адг}$ в соответствии с формулой Дюпре-Юнга:

$W_{адг} = \gamma_{H_2O}\ (1+\cos\theta)$, где γ_{H_2O} – поверхностное натяжение воды смачивающей жидкости, показывает, что в интервале концентраций ДГК 0,25 –1 г/л $W_{адг}$ изменяется от 111 до 116 мДж/м^2 и от 130 до 138 мДж/м^2 для гидрофильной поверхности ПАК и липофильной лецитиновой мембраны соответственно.

Полученные данные характеризуют дигидрокверцетин как вещество, обладающее кроме высокой антиоксидантной активности высокой проницаемостью как через гидрофильную (ионные каналы, белковые включения), так и липофильную часть мембраны.

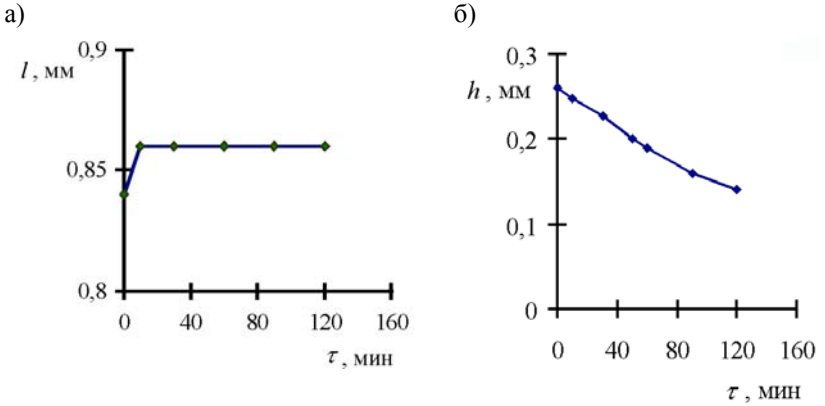


Рис. 2. Кинетические кривые $h = f(\tau)$ и $l = f(\tau)$ капли ДГК ($C_{ДГК}$ = 1г/л) на поверхности лецитина

ПЕКТИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА *GALEGA ORIENTALIS*

Ю.А. Зевахина, Е.Н. Офицеров

Ульяновский государственный университет, Л. Толстого, 42, Ульяновск, 432700 (Россия)

Козлятник – многолетнее травянистое растение из семейства бобовых. Наибольшее распространение при интродукции получили *Galega oficinalis* и *G. orientalis*. Известно, что с XVIII в. растение уже использовалось в народной медицине как потогонное и противоглистное средство. А латинское название *Galega* произошло от греческого *гала* – молоко, *агейн* – действовать, что указывает на способность повышать лактацию. Позднее был выделен алкалоид галегин, который, как выяснилось, и является основным действующим компонентом. Он подобно инсулину понижает уровень сахара в крови. Известно также, что препараты козлятника улучшают работу сердца, снижают кровяное давление, помогают в лечении геморроя и болезней

гортани, ожирения, обладают мочегонным и потогонным эффектом. Такое разнообразие фармакологического действия обусловлено особым химическим составом растения. Однако в литературе отсутствуют данные о содержании пектиновых веществ, которые представляют большой интерес с практической точки зрения.

В ходе проведенных исследований нами установлено, что в листьях козлятника содержится до 5% пектиновых веществ (на сухую массу). Для определения количества пектина использовался колориметрический карбазольный метод с применением фотометра КФК-3. В качестве экстрагентов использовались щавелевая кислота, щавелевокислый аммоний монозамещенный, щавелевокислый аммоний дизамещенный, 0,13 н HCl, оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), вода. Было замечено, что наибольшее количество пектина извлекается щавелевокислым аммонием дизамещенным, в то время как щавелевая кислота – общепринятый экстрагент, не дает такого эффекта (рис. 1). Экстрагирующие вещества брались в виде растворов с концентрацией 0,25, 0,5, 1,0 и 2,0%. Максимальный выход пектина для всех экстрагентов наблюдался при 1% концентрации. Дальнейшее ее увеличение приводит к незначительному понижению выхода пектина.

В ходе эксперимента в каждом случае фиксировалось изменение pH среды в зависимости от соотношения массы травы и массы экстрагента.



Рис. l. Зависимость выхода пектина от концентрации экстракта. —Δ— оксалат аммония дизамещенный; —□— щавелевая кислота; —×— оксалат аммония монозамещенный

Как видно из рисунка 2, pH среды меняется с изменением соотношения массы травы и кислоты при гидромодуле 1 : 40. При увеличении соотношения трава/экстрагент от 0 до 2,5 pH растворов с использованием ОЭДФ и щавелевой кислот резко увеличивается с 2,80 и 2,74 до 4,87 и 4,19, соответственно, в то время как pH среды с использованием щавелевокислого аммония снижается с 8,00 до 6,32. При дальнейшем увеличении соотношения с 2,5 до 10 pH меняется незначительно. Это позволяет предположить, что использование соотношения травы и экстрагента 2,5 дает наиболее оптимальный результат и дальнейшее увеличение массы травы не целесообразно.

В процессе экспериментальных исследований также была установлена зависимость степени экстракции пектина от времени выдержки и температуры, при которой проводилась экстракция. В качестве экстрагирующего вещества был выбран оксалат аммония дизамещенный как наиболее эффективный. Температура, при которой проводилась экстракция, была выбрана исходя из литературных данных. Наиболее часто встречающиеся показатели – это 45 и 70°С.

Однако было обнаружено, что при 70°С количество извлекаемого пектина заметно снижается, по сравнению с 45°С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению концентрации. Понижение температуры до 30°С также способствовало понижению выхода пектина (рис. 3).

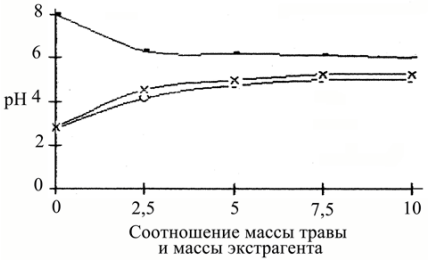


Рис. 2. Зависимость изменения pH среды от соотношения массы травы и массы экстрагента. —○— щавелевая кислота; —×— ОЭДФ; —●— щавелевокислый аммоний

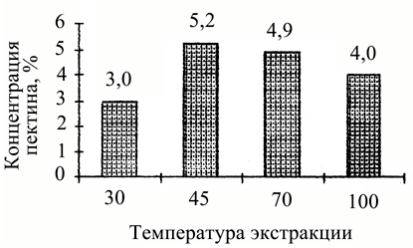


Рис. 3. Зависимость выхода пектина от температуры экстракции

Исследование зависимости выхода пектина от времени экстракции было проведено не случайно, так как в литературе наблюдается большой разброс в этих показателях. Так, например, Анулов предлагает проводить экстракцию в течение 4 ч, Сапожникова – в течение 30 мин, Шелухина – в течение 2 ч. В результате нами было установлено, что наибольшее количество пектина выделялось после двухчасовой обработки, тогда как увеличение или уменьшение времени выдержки приводило к снижению выхода пектина для всех экстрагентов.

Следует отметить, что экстракция кислотами и щавелевокислым аммонием проводилась после извлечения водорастворимых пектинов. Количество водорастворимого пектина варьировалось в пределах от 0,4 до 0,8% в зависимости от времени и температуры экстракции. Наибольшее количество растворимого пектина выделялось при 45°С. Экстракция проводилась в течение 30 мин дистиллированной водой, предварительно нагретой до необходимой температуры.

Таким образом, в ходе проведенных исследований было установлено, что наибольшее количество пектиновых веществ из травы козлятника выделяется с помощью щавелевокислого аммония дизамещенного. Компоненты берутся в соотношении 2,5 при гидромодуле 1 : 40. Экстракция проводится в течение 2 ч при температуре 45°С с предварительным извлечением водорастворимого пектина горячей водой в течение 30 мин при 45°С.

ПРИРОДНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ В ЛИПИДАХ ОЗЕРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

С.И. Писарева

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 3, Томск (Россия) e-mail: lrn@ipc.tsc.ru

Антиоксиданты (АО) содержатся во всех живых организмах, выполняют защитную функцию, ингибируя перекисное окисление липидов в клеточных мембранах. После отмирания живых организмов АО наследуются осадочным органическим веществом, тормозя развитие радикально-цепных реакций окисления в процессе его

биогеохимической трансформации [1]. Многочисленные исследования свидетельствуют о присутствии АО во всех геоорганических объектах: современных озерных отложениях, торфах, горючих сланцах, углях, природных асфальтитах и нефти.

Наиболее распространенными АО в живой природе являются фенольные, полифенольные соединения и токоферолы – соединения, содержащие в своем составе функциональную группу с подвижным атомом водорода. С точки зрения проявления антиоксидантных свойств определенный интерес вызывают также каротиноидные пигменты. Все соединения этого класса обладают близкой структурой, основанной на сопряженном полиеновом хромофоре и, кроме того, содержат в своем составе практически весь набор кислородсодержащих функциональных групп, определяющих различные химические свойства отдельных представителей. В органическом веществе озерных отложений каротиноиды унаследованы от живых организмов, в которых они выполняют защитную и фотосинсинтетическую функцию [2].

Целью настоящей работы явилось исследование природных антиоксидантов в липидах современных озерных отложений с помощью кинетического метода анализа.

Метод основан на изучении кинетики инициированного окисления кумола в присутствии анализируемого образца и реализуется на разработанной нами автоматизированной газометрической установке, совмещенной с компьютером [3, 4]. Зависимость количества поглощенного кислорода от времени реакции обрабатывается ЭВМ и выводится на экран монитора в виде кинетической кривой, ее производной и полулогарифмической анаморфозы. Программное обеспечение позволяет проводить паралелельную обработку нформации и находить значения следующих кинетических параметров: периода индукции, содержания ингибиторов окисления, константы скорости ингибирования и скорости окисления в неингибированном режиме (после расходования АО).

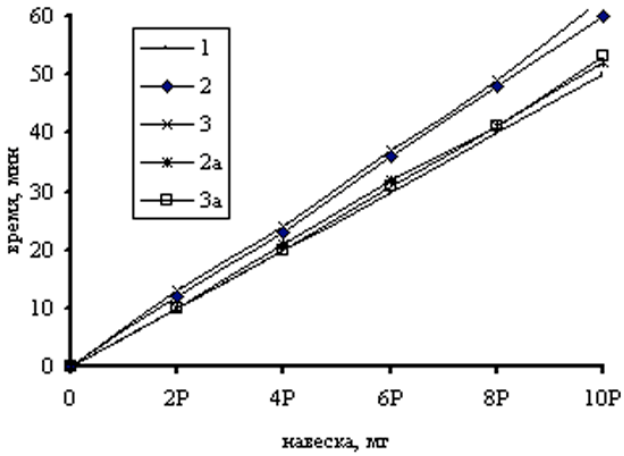
В качестве объектов исследования использовались лечебные грязи: сапропель оз. Карасевого (Томская обл., курорт Чажемто) и илово-сульфидная оз. Тухлого (Новосибирская обл.) Образцы липидов для анализа получали непосредственно перед экспериментом по стандартной методике [5]. В качестве стандартов использовали ионол (2,6–дитретбутил-4-метил-фенол), витамин Е (α-токоферол) и β-каротин. Эксперименты проводились при 60°С; объем реакционной смеси – 10 мл; навеска анализируемого образца – 0,02–10 мг; скорость инициирования $6.8 \cdot 10^{-8}$, моль/л.с. Результаты анализа приведены в таблице.

Кинетические параметры природных и модельных антиоксидантов

Объект исследования	Содержание антиоксидантов, моль/кг	Константа скорости игибирования, 10^4 л/моль с		*Скорость окисления, мм^3/мин
		$^1k_7$	$^2k_7$	
Липиды сапропеля:				
исходные	0,21	3,4	0,7	80
обработанные	0,30	3,0	0,5	110
Липиды илово-сульфидной грязи:				
исходные	0,27	6,4	0,8	70
обработанные	0,45	5,8	0,7	105
Ионол	9,1	2,2	-	110
α-токоферол	4,6	10,0	-	110
β-каротин	4,1	0,4	-	105

* Скорость инициированного окисления кумола (фон) - 110 мм^3/мин.

Антиоксиданты в липидах представлены смесью соединений, которые по активности можно условно разделить на две группы. Анализ таблицы и рисунка свидетельствует, что поведение природных антиоксидантов в реакции инициированного окисления кумола отличается от поведения индивидуальных антиоксидантов. Для них характерно снижение скорости окисления кумола после расходования антиоксидантов (Wок .= 80 мм^3/мин), а также неаддитивный рост периода индукции при увеличении концентрации анализируемого образца. На рисунке 1 приведены экспериментальные зависимости периода индукции от навески вещества, полученные для липидов и индивидуальных антиоксидантов. Эти факты наводят на предположение, что природные АО в липидах озерных отложений связаны с другими соединениями, в результате чего их ингибирующий потенциал реализуется не полностью. В таком случае жесткая механическая обработка нативных образцов грязи должна привести к разрыву связей и увеличению содержания АО в липидах выделенных из них и более полному выходу реакции на неингибированный режим. Образцы осадков пропускали через истератель дисковый ИД-10 с тонкой регулировкой зазора между дисками (W = 2,8 кВт, V = 1500 об/мин). Как показывают эксперименты, содержание ингибиторов окисления в липидах из обработанной грязи возрастает, реакционная активность их несколько снижается, конечная скорость окисления близка к фоновой, а зависимость периода индукции прямо пропорциональна от навески анализируемой пробы.



Зависимость периода индукции от навески анализируемой пробы: 1 – ионол (P=0,02 мг); 2, 2а – сапропель исх. (P=0,5 мг); обраб. (P=0,35 мг); 3, 3а – иловосульфиная грязь исх. (P=0,4 мг), обраб. (P=0.27 мг)

Таким образом, анализ природных антиоксидантов с помощью кинетического метода на основе модельной реакции инициированного окисления кумола свидетельствует, что ингибиторы окисления в липидах озерных отложений находятся в связанном состоянии и их антиокислительный потенциал может быть увеличен на 40-30% за счет жесткой механической переработки нативных озерных осадков.

Список литературы

1. Большаков Г.Ф., Буркова В.Н., Писарева С.И., Сидоренко А.А. Биогеохимия природных антиоксидантов // ДАН СССР. 1991. Т. 316. №5. С. 1205–1208.
2. Матис Е.Я., Кураколова Е.А., Туров Ю.П., Буркова В.Н. Каротиноидные пигменты в осадочных породах Восточной Сибири // Геохимия. 1989. №1. С. 143–147.
3. Эммануэль Н.М., Гладышев Г.П., Денисов Е.Т. и др. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов: Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1976. 35 с.
4. Патент №1723445. Газометрическая установка / В.И. Пынченков, С.И. Писарева и др. // Открытия. Изобретения. 1992. №12.
5. Матис Е.Я., Буркова В.Н., Кураколова Е.А. Сравнительная оценка способов выделения липидов (битумоида А) из слаболитифицированных осадков // Геохимия. 1986. №9. С. 1366–1369.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СМОЛЫ НЕЙТРАЛЬНОЙ ЛИСТВЕННИЧНОЙ И НАПРАВЛЕНИЯ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Б.А. Радбиль[1], С.Р. Кушнир[1], Э.Н. Шмидт[2], А.Б. Радбиль [3], Б.А. Золин[3]

[1]ООО «Научно-внедренческая фирма Лесма», Московское шоссе, 85, оф. 101, Нижний Новгород, 603950 (Россия) e-mail: radlesma@sandy.ru

[2]Институт органической химии СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

[3]ОАО «Лесосибирский канифольно-экстракционный завод», Привокзальная, 2, Лесосибирск-4, Красноярский край, 663131 (Россия)

Смола нейтральная лиственничная (СНЛ) является новым биологически активным экологически чистым продуктом растительного происхождения, не имеющим аналогов в РФ и за рубежом. Ее получают из смолистых веществ (живицы), продуцируемых лиственницей даурской (*Larix dahurica*) и лиственницей сибирской (*Larix sibirica*), которые, как известно, являются основной лесообразующей породой Сибири и Дальнего Востока. Для получения СНЛ живицу очищают от воды и сора общепринятым способом, после чего ведут экстрактивное омыление, отделение водных растворов солей (Na или K) дитерпеновых кислот и разделение выделенных нейтральных веществ на летучую часть (скипидар, обогащенный β-пиненом) и тяжелокипящие нейтральные дитерпеноиды (смола нейтральная лиственничная). Разработанная экологически чистая практически безотходная комплексная переработка лиственничной живицы благодаря ее особенностям обеспечивает получение СНЛ с выходом до 10%. При этом в ее состав входят практически в неизменом виде все нейтральные дитерпеноиды смол, которые продуцируют *Larix dahurica* и *Larix sibirica*.

СНЛ представляет собой прозрачную густую малоподвижную массу от янтарного до светло-коричневого цвета с температурой каплепадения 18–25°С, кислотным числом не более 4 мг КОН/г,

массовой долей воды не более 0.2% и механических примесей не более 0,02%.

Химический состав СНЛ, обусловливающий комплекс ее интересных и очень важных свойств, уникален, а составляющие его дитерпеноиды нейтрального характера практически недоступны для получения синтетическим путем из нефтехимического и других видов невозобновляемого сырья.

Групповой состав определяли методом адсорбционной хроматографии с идентификацией хроматомасс-, ЯМР-, ПМР-, ИК- и УФ-спектрометрически, а индивидуальный состав соединений внутри групп – методом ГЖХ. Кроме того, многие соединения выделены индивидуально и идентифицированы общепринятыми методами.

Доля углеводородов в СНЛ составляет 10–15% (ее можно регулировать режимом «уваривания» смолы по требованиям потребителя). Среди них доля сесквитерпеновых углеводородов составляет 5–10%, остальное – дитерпены известного гидрофенантренового ряда, основным компонентом их которых выделен и идентифицирован дегидроабиетадиен.

Группа карбонильных соединений составляет 30–35%, среди которых выделены и охарактеризованы пимариналь ($T_{пл}$ = 43–45°C, α_D в спирте – +94°), дегидроабиетиналь ($T_{пл}$ = 53–55°C, α_D в спирте – +52°), а также изопимариналь.

Отличительной особенностью СНЛ, которая обусловливает ее химические и потребительские свойства, является присутствие бициклических лабдановых спиртов и их эфиров, а также первичных дитерпеновых спиртов. Доля эпиманоола в смоле составляет 18–25%, эпитурулозола – 12–15%, а доля первичных спиртов – 22–25%. Среди первичных спиртов основными компонентами являются дегидроабиетинол и изопимаринол.

Кроме вышеназванных, в СНЛ присутствуют до 5% полифункциональных дитерпеноидов, а также микроэлементы.

Благодаря уникальности химического состава СНЛ обладает рядом ценных для изготовления косметических изделий свойств: она обладает противовоспалительным и антимикробным действием, пленкообразующими и адгезионными свойствами, биоразлагаема и нетоксична. Смола хорошо совмещается практически со всеми

традиционно применяемыми в косметических средствах компонентами (жировые основы, эмульгаторы и т.д.).

Выполненные исследования, а также накопленный опыт работы показали, что СНЛ создает возможность выпускать изделия декоративной косметики улучшенного качества профилактического назначения. В частности, фотозащитные кремы предохраняют кожу от вредного воздействия УФ-лучей; тональные кремы улучшают эстетический вид кожи, хорошо смачивают ее, устраняют шелушение, защищают от неблагоприятных атмосферных явлений; тушь придает эластичность ресницам, не оказывает раздражающего действия на кожу век и, главное, на глаза; блески для губ или губные помады оказывают не только декоративный эффект, но и заживляют раны и ссадины на губах, предохраняют от раздражения и т.д.

Проведенный комплекс исследовательских работ показал также возможность эффективного использования СНЛ в составах зубных паст для профилактики полости рта.

Кроме того, на основе СНЛ было получено новое душистое вещество (рабочее название «Ларикс-Аром») амбрового типа со смолистым оттенком (заменитель натуральной амбры животного происхождения), которое на Дегустационном совете «Союзпарфюмерпрома» получило оценку 4,8 балла (по пятибальной шкале).

Перспективным направлением использования является выделение из СНЛ индивидуальных дитерпеноидов, которые практически невозможно получить синтетическим путем из других видов сырья.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАМФЕНА СО СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.Б. Радбиль[1], Б.А. Золин [1], Ю.А. Шкапова [2], Б.А. Радбиль[2]

[1]ОАО «Лесосибирский канифольно-экстракционный завод», Привокзальная, 2, Лесосибирск-4, Красноярский край, 663131 (Россия)

[2]ООО «Научно-внедренческая фирма Лесма», Московское шоссе, 85, оф. 101, Нижний Новгород, 603950 (Россия)
e-mail: radlesma@sandy.ru

Монотерпеноиды, извлекаемые из деревьев хвойных пород, являются уникальным возобновляемым растительным сырьем для получения самых разнообразных экологически чистых биологически активных продуктов.

Важным представителем непредельных монотерпеновых углеводородов является камфен, который, обладая мостиковой циклической структурой с двойной связью, сравнительно легко вступает в реакции присоединения, алкилирования, изомеризации, полимеризации и др., что широко используется в разнообразных практически значимых процессах. В частности, известно, что кислотно-каталитическая реакция камфена со спиртами положена в основу получения простых алкилизоборниловых эфиров, которые применяются и в качестве отдушек в составах парфюмерно-косметических средств, и как промежуточные соединения для синтеза средств защиты растений, пестицидов и лекарственных препаратов.

В настоящей работе проведено исследование кислотно-каталитической реакции камфена с одноатомными спиртами, имеющими самую различную структуру: алифатическую ациклическую с различной длиной и разветвленностью углеводородной цепочки – метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, вторичный бутанол, третичный бутанол, гексанол, гептанол, деканол; алифатическую циклическую – циклопентанол и циклогексанол.

В качестве катализаторов процесса изучены минеральные кислоты H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$ и гетерополикислоты (ГПК) $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$.

В результате проведенных исследований установлено, что во всех случаях в результате взаимодействия камфена со спиртами практически единственным продуктом реакции является соответствующий простой алкилизоборниловый эфир. Причем выход и селективность продукта реакции зависят не только от таких факторов, как температура и продолжительность процесса, концентрация катализатора и соотношение реагентов, но и, как следовало ожидать, в значительной степени от природы спирта и катализатора.

Так, при взаимодействии камфена с первичными алифатическими ациклическими спиртами в присутствии ГПК, H_2SO_4 и $HClO_4$ независимо от длины углеводородной цепочки с высокими выходами 86–94% и селективностью 98–99% образуются соответствующие алкилизоборниловые эфиры. Причем ГПК, как катализаторы, более эффективны, чем H_2SO_4 и $HClO_4$ – одинаковый выход эфиров в сопоставимых условиях достигается при концентрации ГПК, которая в 17 и 10 раз ниже, чем концентрация H_2SO_4 и $HClO_4$ соответственно. Применение H_3PO_4 в качестве катализатора не дало удовлетворительных результатов: конверсия камфена, например, при взаимодействии с этанолом не превышала 3%. Таким образом, в ряду минеральных кислот $HClO_4$ проявляет большую каталитическую активность в исследуемой реакции, чем H_2SO_4 и, особенно, H_3PO_4 . Особенность такого действия $HClO_4$ уже отмечалась нами и ранее.

Реакция камфена со вторичными алифатическими ациклическими спиртами – изопропанолом и вторичным бутанолом также приводит к образованию исключительно соответствующих алкилизоборниловых эфиров, однако выход последних в присутствии ГПК составляет 78–80%, что значительно выше, чем в процессе с H_2SO_4 и $HClO_4$ (60–62%).

Различие в каталитических свойствах между ГПК и минеральными кислотами особенно ярко проявляется в реакции камфена с трет-бутиловым спиртом. Если в присутствии ГПК эфир образуется с умеренными выходами (50–52%), то при катализе H_2SO_4 и $HClO_4$ в сравнимых условиях эфир вообще не образуется.

При переходе от спиртов с ациклической структурой к первичным циклическим спиртам – циклогексанолу и циклопентанолу – выход циклоалкилизоборниловых эфиров в сопоставимых с первичными

ациклическими спиртами условиях реакции существенно уменьшается. Причем и в этом случае ГПК проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с минеральными кислотами. Так, если в результате взаимодействия камфена с циклогексанолом в присутствии ГПК эфир получается с выходом 7%, то при катализе H_2SO_4 выход продукта крайне мал и составляет лишь 1,5%. Существенных выходов циклоалкилизоборниловых эфиров (до 70%) можно достигнуть при ведении процесса алкоксилирования в более жестких условиях. Причем полученный циклопентилизоборниловый эфир обладает приятным фруктовым запахом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радбиль А.Б., Золин Б.А., Радбиль Б.А. и др. Влияние природы кислотного катализатора на селективность и кинетические характеристики гидратации камфена // Химия растительного сырья. 2001. №3. С. 49–58.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ТАЛЛОВОГО ПЕКА

Р.М. Исмагилов[1], Б.А. Радбиль[2], А.Б. Радбиль [2]

[1]ГОУП «Нейво-Рудянский лесохимический завод», ул. Заводская, 4, п.р.т. Нейво-Рудянка, Свердловская обл., 624152, (Россия)

[2]ООО «Научно-внедренческая фирма Лесма», Московское шоссе, 85, оф. 101, Нижний Новгород, 603950 (Россия)
e-mail: radlesma@sandy.ru

Талловый пек – плавкий остаток от ректификации таллового масла – является побочным продуктом целлюлозно-бумажных предприятий (объем производства таллового пека составляет 12–15 тыс.т/год). По химическому составу представляет собой смесь смоляных и жирных кислот, дитерпеновых спиртов, эфиров и других нейтральных дитерпеноидов. Однако, будучи доступным и дешевым сырьем растительного происхождения, талловый пек зачастую не имеет квалифицированного применения.

Нами установлено, что смесь таллового пека и органического растворителя может использоваться в литейном производстве в качестве связующего в составах смесей для изготовления литейных стержней и форм, отверждающихся при тепловой обработке, при литье чугунных и стальных заготовок. Температура сушки – 270–280°С; продолжительность – 2–2,5 часа. Прочность форм: в сыром состоянии – 0,06–0,1 кг/см^2; в сухом состоянии – 12–25 кг/см^2 при легкой выбиваемости.

В настоящее время литейное связующее на основе таллового пека (ТОП) успешно применяется в литейном производстве вместо известных крепителей КО, УСК-11, КОЭ и др.

Другим перспективным продуктом на основе таллового пека является битумно-пековый лак (БПЛ), представляющий собой раствор окисленного таллового пека и битума в органических растворителях.

БПЛ обладает высокой адгезией к металлу, антикоррозионными, водостойкими и электроизоляционными свойствами. При этом не требуется специальной подготовки поверхности. Может наноситься и на горячую поверхность с температурой до 80°С. Время высыхания при температуре 20°С – не менее 1,5 ч. После высыхания образует черную глянцевую блестящую пленку. Покрытие выдерживает эксплуатацию до температуры 150°С.

БПЛ эффективно используется для защиты от подземной коррозии стальных труб, используемых при строительстве газовых и водопроводных сетей, нефтепроводов, емкостей для хранения сжиженного газа, прокладываемых и устанавливаемых в земле в пределах территории города, других населенных пунктов и промышленных предприятий, а также для защиты от подземной и атмосферной коррозии строительных конструкций.

В быту – для покрытия металлических дверей, теплиц, оград, наружных поверхностей бочек, окраска канализационных труб и т.д.

Перспективным направлением квалифицированного использования таллового пека является получение на его основе модифицированных канифольно-пековых смол, которые могут применяться в качестве пластифицирующих добавок при производстве шин и резинотехнических изделий взамен дорогостоящей и дефицитной сосновой канифоли. При этом, как показали опытно-промышленные испытания, технологические свойства опытных

резиновых смесей всех видов при смешении, каландровании, шприцевании и других операциях были удовлетворительными и на уровне аналогичных серийных смесей с использованием в качестве ингредиента сосновой канифоли. По комплексу пластоэластических, физико-механических свойств, тепловому старению, сопротивлению истиранию, другим показателям опытные резины с канифольно-пековой смолой равнозначны резинам с канифолью сосновой. Готовые изделия отвечали требованиям НТД и по качеству не отличались от серийных.

В настоящее время на ГОУП «Нейво-Рудянский ЛХЗ» организовано промышленное производство всех вышеуказанных продуктов на основе таллового пека: литейного связующего ТОП, битумно-пекового лака и модифицированной канифольно-пековой смолы (канифоль ТПМ).

18-СУКЦИНОИЛОКСИДЕГИДРОАБИЕТАН – НОВЫЙ КОМПОНЕНТ КИСЛОЙ ЧАСТИ ЭКСТРАКТА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ

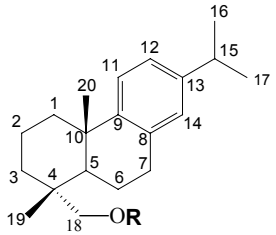
В.А. Ралдугин, А.Г. Друганов, Т.П. Кукина, Г.А. Толстиков

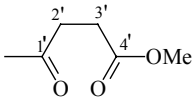
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, 630090 (Россия)
e-mail: raldugin@nioch.nsc.ru

Кислая часть экстракта древесной зелени пихты известна [1] как исходное сырье для приготовления высокоэффективного стимулятора роста растений (СИЛК, НОВОСИЛ), используемого в растениеводстве. Ее биологическая активность обусловлена тритерпеновыми кислотами, находящимися преимущественно в хвое [2]. В обесхвоенных побегах были найдены нейтральные ланостановые лактоны [3] и некоторые тритерпеновые кислоты [4] из числа тех, которые находятся в хвое.

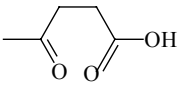
Мы обнаружили, что кислые части эфирных экстрактов древесной зелени и обесхвоенных побегов содержат компонент, которого нет в экстракте самой пихтовой хвои. Этот компонент по ТСХ полярнее обычных смоляных кислот (абиетиновой, изопимаровой и др.), но он

менее полярен, чем тритерпеновые кислоты хвои. При обработке кислой части экстракта древесной зелени эфирным раствором диазометана и последующей хроматографией продукта на силикагеле метиловый эфир нового компонента выделен в виде бесцветного масла.. На основании данных спектров ПМР и ЯМР ^{13}C этому эфиру предложена структура метилового эфира 18-*О*-сукциноилокси-дегидроабиетана (**1**), подтвержденная наблюдением ожидаемым для него пика ионов состава $C_{25}H_{36}O_4$ в масс-спектре высокого разрешения, а также частичным синтезом из дегидроабиетинола (**2**) и янтарного ангидрида по методике, описанной ранее [5] для подобного дитерпенового эфира. При этом в качестве промежуточного соединения получена кислота **3**, тождественная по ТСХ и ВЭЖХ природной кислоте. В водном растворе бикарбоната натрия при комнатной температуре через 12 часов кислота **3** нацело гидролизуется до спирта **2** (контроль по ТСХ).



1. **R** = 

2. **R** = H

3. **R** = 

Интерпретация спектра ЯМР ^{13}C соединений **1** и **3** проведена на основании данных двумерных спектров ПМР (COSY) и ЯМР ^{13}C-^{1}H (COLOC) для эфира **1**. Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C спирта **2**, приведенное в работе [5], неполное, поскольку авторы не смогли различить сигналы для пар атомов: С-2и С-6, С-4 и С-10. Отнесение сигналов для указанных атомов молекулы **1** сделано на основании наличия кросс-пиков С-4 / Н-18b, 3Н-19 и С-6 / Н-7а в двумерном спектре ЯМР ^{13}C-^{1}H (COLOC), а для кислоты **3** – сравнением со спектром ее метилового эфира **1**.

Синтез соединения **3** проведен следующим образом: к раствору 0,80 г спирта **2** в 10 мл ДМФА добавили 0,035 г янтарного ангидрида и 0,050 г 4-(диметиламино)-пиридина. Смесь перемешивали 5 ч при 40–45°С, после чего ее охладили до комнатной температуры, добавили к

ней 50 мл насыщенного водного раствора $NaHCO_3$ и экстрагировали диэтиловым эфиром (ДЭ) (2×50 мл) непрореагировавший спирт **2**. Целевую кислоту **3** выделили в количестве 0.15 г после подкисления водного раствора до pH = 2 и экстракции ДЭ.

Если описаный выше водно-бикарбонатный раствор кислоты **3** оставить при комнатной температуре на 12 ч, то нацело происходит гидролиз этой кислоты до спирта **2** с $[\alpha]^{20}_{580}$ + 48 (с 0.20; $CHCl_3$) (литературные данные [6]: $[\alpha]^{21}_{D}$ + 46.9 ($CHCl_3$)), идентифицированного по ПМР-спектру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ралдугин В.А., Друганов А.Г., Климов В.П., Шубин А.Н., Чекуров В.М., Патент РФ 2108803 (1998).
2. Ралдугин В.А., Шевцов С.А. // Химия природных соединений, 443 (1990).
3. Кукина Т.П., Шакиров М.М., Ралдугин В.А. // Изв. АН, Сер.
4. хим., 2064 (1998).
5. Рощин В.И., Колодынская Л.А., Баранова Р.А., Нагибина Н.Ю. // Химия древесины, 96 (1989).
6. Гришко В.В., Ралдугин В.А., Шевцов С.А., Шакиров М.М. // Сибирский химический журнал, Вып. 2, 98 (1991).
7. Nishida T., Wahlberg I., Enzell C.R., Org. Magn. Reson., **9**, 203 (1977).
8. Ралдугин В.А., Каштанова Н.К., Пентегова В.А. // Химия природных соединений, 481 (1970).

РАСПОЛОЖЕНИЕ РУТИНА И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЯХ ДИКОРАСТУЩЕГО *HYPERICUM PERFORATUM L.* УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

А.В. Растяпин

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 35, Екатеринбург (Россия)
e-mail: facon@mail.ur.ru

В качестве объекта исследования был выбран широко применяемый в народной и научной медицине, а также пищевой

промышленности дикорастущий представитель семейства *Hypericaceae* (зверобойные) – *Hypericum perforatum L.* (зверобой обыкновенный).

Известно, что противоатеросклеротическое, спазмолитическое, гипотензивное, сосудоукрепляющее действие препаратов, полученных из травы зверобоя обыкновенного (здесь и далее – зверобоя), обусловлено присутствием в данном растении флавоноида рутина. Рутин (3-рутинозид кверцетина) в чистом виде представляет собой зеленовато-желтый порошок, без вкуса и запаха, практически нерастворимый в воде и растворимый в водных растворах этилового спирта и гидроксидов щелочных металлов. Вследствие благоприятного влияния на организм человека препаратов травы зверобоя, содержащих рутин, их получение представляет определенный интерес. Одним из известных способов, позволяющих получать указанные препараты, является экстрагирование высушенной травы зверобоя водными растворами этилового спирта.

Вследствие коагуляции субстратов протоплазмы клеток в ходе сушки высушенное растительное сырье обладает развитой системой пор и капилляров. Известно, что на процесс экстрагирования извлекаемого компонента из высушенного растительного сырья влияет множество факторов: в частности, размер частиц сырья; общая площадь поверхности, длина, диаметр и диффузионная проводимость капилляров; температура и гидродинамический режим процесса экстрагирования.

Кроме того, существенное влияние на интенсивность перехода в фазу экстракта целевого компонента также оказывает взаимное расположение молекул извлекаемого компонента и молекул других веществ, растворимых (нерастворимых) в данном экстрагенте.

Исследование влияния взаимного расположения молекул рутина и молекул водорастворимых экстрактивных веществ на процесс извлечения рутина из измельченной травы зверобоя проводилось нами следующим образом.

Три навески, отобранные из средней пробы измельченной травы зверобоя (по ГОСТ 15161-69), с известным количественным содержанием рутина), в условиях кипячения и перемешивания экстракционной смеси и гидромодуле, равном 100, экстрагировались различными экстрагентами – водными растворами этилового спирта концентрацией соответственно 50, 70 и 96%об. в течение 60 мин под атмосферным давлением. По окончании процесса экстрагирования в

экстрактах, полученных с применением различных экстрагентов, по стандартной методике, приведенной в Государственной фармакопее СССР, определялось количественное содержание рутина, после чего в каждом случае рассчитывалась степень извлечения указанного компонента из сырья.

В соответствии с результатами экспериментов, увеличение концентрации этилового спирта в экстрагенте отрицательно повлияло на степень извлечения рутина из сырья, несмотря на то, что рутин практически нерастворим в воде и хорошо растворяется в этиловом спирте.

Результаты экспериментов дают основания предполагать, что в растительных тканях травы зверобоя молекулы рутина окружены молекулами водорастворимых веществ (здесь и далее называемые экранирующими веществами), содержащихся в межклетниках, клеточных стенках и протоплазме растительных клеток, либо образующихся при коагуляции их субстратов в процессе высушивания сырья. Таким образом, молекулы рутина окружены экранирующим слоем, при этом их переходу в фазу экстракта предшествует растворение в экстрагенте определенного количества молекул экранирующего слоя. В роли экранирующих веществ могут выступать, например, промежуточные продукты биосинтеза (деструкции) углеводов (гемицеллюлоз, пектиновых веществ), белков, лигнина.

При повышении концентрации этилового спирта в экстрагенте количество воды, вносимое в систему с экстрагентом, сокращается. Поэтому растворения экранирующего слоя, окружающего молекулы рутина и препятствующего их переходу в растворенное состояние, в необходимой мере не происходит. Таким образом, ясно, что при содержании этилового спирта в экстрагенте 96%об. экстрагирование из сырья рутина в значительной степени затруднено наличием вокруг его молекул нерастворенного экранирующего слоя, что по существу обусловлено недостаточным содержанием воды в экстрагенте. Следует отметить, что для экспериментов, в которых для экстрагирования травы зверобоя применяется водный раствор этилового спирта концентрацией 70%об., описанная тенденция характерна в меньшей степени, так как большее содержание воды в экстрагенте обеспечивает растворение большего количества молекул экранирующих веществ. Это обусловливает переход в фазу экстракта большего количества

рутина и в итоге выражается в больших значениях степеней извлечения этого компонента из растительного сырья.

В практическом смысле данный вывод позволяет осуществить корректный выбор экстрагента для селективного извлечения того или иного компонента из растительного сырья. В частности, несмотря на то, что рутин хорошо растворяется в этиловом спирте и практически не растворяется в нейтральной воде, из трех использованных для селективного извлечения указанного вещества из травы зверобоя экстрагентов предпочтительно применение растворителя с наименьшей (50%об.) концентрацией этилового спирта.

О НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИМОНОВ СОРТА «ЯЛОНГОЧ»

Л.Н. Семенова, Д.А. Мирсагатова, Н.Л. Воропаева, И.Н. Рубан, С.Ш. Рашидова

Институт физики и химии полимеров Академии наук Республики Узбекистан, ул. Абдулла Кодирий, 7б, Ташкент (Республика Узбекистан) e-mail: polymer@online.ru

Характеристика лимонов сорта «Ялонгоч»

Технический сорт лимонов сорта «Ялонгоч» местной селекции представляет собой крупные плоды весом, в среднем 400–600 г, с содержанием кожуры – 37,2%, семян – 2,6%, серединных перегородок – 13,6%, лимонного сока – 46,6 %.

Химический анализ кожуры лимонов сорта «Ялонгоч» приведен ниже и одновременно для сравнения приведен химический состав по основным показателям тонкокорых лимонов, известным из литературы (табл. 1).

Как видно из приведенных данных, по основным показателям химического состава оба сорта лимонов близки. Значительные расхождения приходятся на содержание пектиновых веществ, что, по-видимому, связано с особенностями нового сорта – строением и составом кожуры. При измельчении кожуры химический состав несколько изменяется, что связано, с одной стороны, с удалением из

кожуры клеточного сока, и с другой – со значительным разрушением макромолекул протопектина при резке и сдавливании растительного материала. В таблице 2 приведены результаты анализа химического состава измельченной (выжимки) лимонной кожуры и клеточного сока.

Как видно из приведенных данных, при измельчении кожуры содержание эфирных масел, общих сахаров и пектиновых веществ несколько уменьшается в результате перехода их в клеточный сок.

Характеристика эфирных масел лимонов сорта «Ялонгоч»

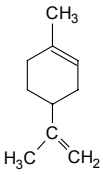
Эфирные масла – летучие жидкие смеси органических веществ, вырабатываемые растениями и обусловливающие их запах, образуются во всех частях растения, но количественное их распределение по частям растений не одинаково. Местами наибольшего содержания эфирного масла у цитрусовых являются цветы, листья и плоды (кожура). Цитрусовые эфирные масла содержат в качестве главного компонента углеводороды (схема). Содержание и состав эфирного масла зависят от срока вегетации растения, достигая максимума в период цветения и созревания семян, а также от состава почв, климатических условий, времени года, влажности, времени уборки, возраста растения.

Таблица 1. Химический состав кожуры лимонов

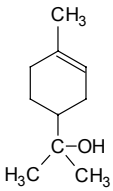
Содержание, %									
Сух. в-в	Пекти-новых в-в	Редуци-рующих сахаров	Общих сахаров	Витамина С, мг/%	Витамина РР	Дубиль-ных в-в	Краси-телей	Эфир-ных масел	H_2O, %
Кожура лимона сорта "Ялонгоч"									
21,4	17,6	21,7	24,8	110,0	1,78	2,17	0,72	2,2	31,1
Кожура тонкокорых лимонов									
24,6	12,2	22,44	26,48	90,10	1,69	1,98	0,69	2,0	32,0

Таблица 2. Химический состав измельченной кожуры (выжимки) и клеточного сока

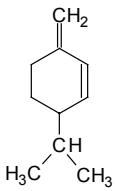
Вид сырья	Содержание, %					
	сухих в-в	пектино–вых в-в	общих сахаров	красителей	эфирных масел	золы
Выжимки кожуры	28,6	16,0	16,0	0,70	1,98	4,32
Клеточный сок	12,06	0,21	31,2	0,42	2,77	0,26



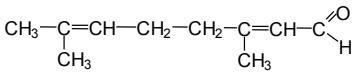
Лимонен



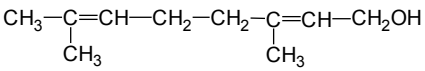
Терпинеол



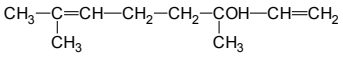
β-феландрен



Цитраль



Гераниол



Линалоол

Компоненты эфирных масел кожуры цитрусовых

Присутствующий в значительных количествах в цитрусовых маслах лимонен не является ароматическим веществом, а лишь придает маслу свежесть и подчеркивает специфический аромат отдельных его компонентов. В наилучшем ароматизаторе содержание лимонена варьируется в пределах 50–70%. Цитрусовые эфирные масла получают двумя основными способами – холодным прессованием и перегонкой с водяным паром (гидродистилляцией).

Масло, полученное отжиманием из корок лимона *Citrus limon Burm.*, светло-зеленого цвета с приятным запахом лимона и острым вкусом. Его содержание в кожуре составляет 0,6%. Более 90% в эфирном масле лимона составляет лимонен; носителем лимонного запаха является цитраль (3–4,5%). Лимонное масло применяют в парфюмерии, мыловарении и пищевой промышленности (кондитерское производство), в литературе есть сведения об использовании лимонена в качестве противоракового препарата. Физико-химическая характеристика суммы эфирных масел, выделенных из кожуры лимонов сорта «Ялонгоч», приведена в таблице 3

Таблица 3. Физико-химические показатели эфирных масел, выделенных из кожуры лимонов сорта «Ялонгоч»

Лимонное масло	$T_{кип.}$, °C	n^{20}_D	D^{20}, г/см^3	Внешний вид	Сухой остаток	Зольные элементы, %
Эфирные масла (кожура лимона)	178–179	1,4771	0,8419	Вязкая прозрачная жидкость	0,2141	Отсут-ствуют

Таблица 4. Фракционный состав эфирных масел (э.м.) (кол-во э.м. – 5 г)

№	Кол-во эфирных масел, г	$T_{кип.}$, °С	n^{20}_D	D^{203C}, г/см^3	Внешний вид	Сухой остаток, г
1	2,7782	174–176	1,4732	0,8435	Бесцветная прозрачная вязкая жидкость	–
2	1,7912	175–178	1,4719	0,8417	- " -	–
3	0,1062	225	1,4751	0,8865	- " -	0,3214

Фракционирование эфирных масел, выделенных из кожуры лимонов (табл. 4), свидетельствует о сложном химическом составе лимонных масел, главным компонентом которого является лимонен и его изомеры.

Содержание эфирных масел в кожуре лимонов сорта «Ялонгоч» колеблется в пределах 2–2,5% в зависимости от сроков вегетации.

Основным компонентом кожуры лимонов являются пектиновые вещества, представляющие собой сополимер галактуроновой кислоты с ее метиловым эфиром, выделение которых проводится гидролизом-экстракцией с последующими стадиями фильтрации, вакуум-концентрирования и распылительной сушкой концентрата. Производство пектиновых веществ осуществляется в лабораторных условиях и в мини-цехе.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности промышленной переработки лимонов с получением целого комплекса ценных продуктов.

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЦЕПИ ПАВ НА ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ МАКУЛАТУРЫ

А.В. Синчук, М.А. Агеев

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия)

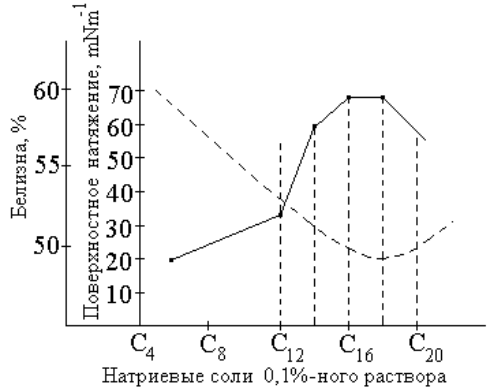
В лаборатории кафедры ХД и ТЦБП УГЛТУ были проведены исследования по изучению влияния длины углеводородной цепи жирных кислот на процесс облагораживания макулатуры.

Для исследования брали натриевые соли масляной, лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой и арахиновой кислот с концентрацией 0,1% водного раствора. Исследовали изменение поверхностного натяжения и белизны отливок из облагороженной макулатуры в зависимости от длины углеводородной цепи.

В таблице представлено изменение поверхностного натяжения растворов, а на рисунке зависимость между белизной, поверхностным натяжением и длиной углеводородной цепочки.

Анализ таблицы и рисунка показывает, что максимальная белизна отливок достигается при C_{14}, C_{16}, C_{18}.

Результаты эксперимента согласуются с известными положениями о роли гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) коллоидных ПАВ.



Влияние длины углеводородной цепи ПАВ на эффект флотации: ----- поверхностное натяжение; — – белизна

Таблица.

0,1%-ная натриевая соль кислот	Число углеродных атомов в цепи радикала	Поверхностное натяжение, σ	Δσ, %
Масляная	4	70	2,8
Лауриновая	12	57,6	20
Миристиновая	14	38,9	46
Пальмитиновая	16	36	50
Стеариновая	18	33,2	54
Арахиновая	20	35	51

Оптимальный гидрофильно-липофильный баланс в ряду мыл жирных кислот достигается, если в цепи 15–18 углеродных атомов. Он проявляется в высокой поверхностной активности и мицеллообразующей способности соответствующих гомологов, в резком усилении их моющих, стабилизирующих и флотирующих свойств.

МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В СБОРЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

А.С. Тодожокова

Горно-Алтайский государственный университет, ул. Ленкина, 1, Горно-Алтайск, Республика Алтай, 649000 (Россия) e-mail: root@gagu.gorny.ru

В настоящее время в мировой практике наметилась устойчивая тенденция к разработке лекарственных средств и пищевых добавок на основе натуральных биологически активных веществ, полученных из растительного сырья и имеющих узкоспециализированную направленность или общеукрепляющее действие: витаминное, иммуностимулирующее, адаптогенное, антоксидантное, противовирусное и противоопухолевое.

Горный Алтай является жемчужиной Западной Сибири, обладает уникальными природными ресурсами, особенно лекарственными растениями. Лекарственные растения Алтая – это «золотой» фонд,

правильное использование которого может приносить Республике значительные доходы.

В литературе имеются данные о использовании лекарственных растений в виде различных фитопрепаратов и биологически активных добавок: бальзамов, сиропов, чаев и пищевых добавк, но полностью отсутствуют теоретические основы их подбора и составления соответствующих сборов.

Мы предлагаем матричную (компьютерную) основу для моделирования многокомпонентных химически сбалансированных сборов. При моделировании состава сбора учитываются совместимость различных химических компонентов; возможность накопления отдельных биологически активных веществ; увеличение доли витаминов, особенно группы В, Р, С и Е, а также микроэлементов. В компьютерную программу входит база данных на 271 растение растущих в Горном Алтае, включающая ботаническое описание, химический состав (органический и неорганический), терапевтические, фармакопейные, требования и методика составления сборов с определенным составом биологически активных веществ, методика составления индивидуальных рецептов по различным заболеваниям.

Если совместить этот компьютерный подбор сбора с ультразвуковой экстракцией биологически активных веществ из лекарственных растений, то получим целенаправленный набор БАВ, сохраним все термолабильные вещества, уменьшим время экстракции и увеличим долю выхода БАВ. Этот путь получения нового поколения лечебного и пищевого продукта с экологически чистым производством является актуальным.

Из выделенного с определенным набором БАВ клеточного сока можно получить продукт с заданнымм органолептическими, вкусовыми и терапевтическими свойствами. Например, из многокомпонентных экстрактов можно приготовить как алкогольные продукты: настойки, ликеры, бальзамы, так и безалкогольные напитки. Интересным, на наш взгляд, является создание безалкогольного напитка «Антибахус», который проявляет антипохмельное действие, восстанавливает кислотно-щелочное равновесие, увеличивает содержание калия, магния, кальция, витаминов С, B_1, B_2, B_6, Р, Е, бета-каротин и глютаминовую кислоту. Обладает сосудорасширяющим, обезболивающим, успокаивающим, антитоксическим, кардиотоническим, и мочегонным действиями. Напитк не вызывает побочных

эффектов: тошноты или диареи, восстанавливает электролитный баланс, увеличивает выделение желудочного сока и, соответственно, улучшается аппетит, ускоряется выведение из организма токсических метаболитов окисления этанола, что улучшает самочувствие и восстанавливает работоспособность уже через 30–40 мин.

В последнее время появились новые болезни, связанные с антропогенным воздействием на окружающую среду человека: загрязнение питьевых вод, пищевых продуктов тяжелыми металлами и радионуклидами. Вследствие этого наблюдается снижение иммунитета человека. Получение иммуностимулирующего сбора, содержащего в своем составе: незаменимые жирные кислоты, витамин F, линолевую, линоленовую и олеиновую кислоты, способствует биосинтезу «хороших» простагландинов, которые повышают иммунную систему. Они содержатся в: *боярышнике кроваво-красном, истоде узколистном, калине, рябине сибирской, хмеле и шиповнике коричном;* витамин Е –в *барбарисе обыкновенном, рябине сибирской, шиповнике коричном.* Витамин Е совместно с витамином F способствуют образованию простагландинов. Бета–каротин содержится в *барбарисе обыкновенном, боярышнике кроваво-красном, калине, мяте длиннолистной, полыни обыкновенной, рябине сибирской, шиповнике коричном*. Содержание каротина в организме повышает активность иммунной системы к проникновению инородных белков. Витамины группы В (В 1, В 2, В 6) – содержатся в *боярышнике кроваво-красном, полыни обыкновеннй, рябине сибирской, хмеле, шиповнике коричном.* Они способствуют синтезу антител, особенно в период болезни или стрессов. Фолиевая кислота содержится в рябине сибирской и шиповнике коричном. Она способствует биосинтезу антител при борьбе с инфекциями. Пантотеновая кислота или В3 содержится в *хмеле* и способствует к выработке антител для борьбы с инфекциями. Содержание витаминов С+, Е+, селен способствует выработке глутатионпероксидазы – нейтрализирующей свободные радикалы в организме человека, и является натуральным антиоксидантом.

А содержание макро- и микроэлементов: калия – 188,8 мг/г, магния – 18,2 мг/г, марганца – 485,2 мкг/г, меди – 41,8 мкг/г, цинка – 203,13 мкг/г способствуют протеканию всех ферментативных реакции в организме

Республика Алтай, в которой произростают экологически чистые лекарственные растения, является перспективным регионом для развития новых технологий получения биологически активных веществ.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ ЛИПИДОВ ИЗ СЕМЯН СОСНЫ СИБИРСКОЙ

А.Г. Хантургаев, В.Г. Ширеторова, Б.В. Бадмацыренов

ВСГТУ, БИП СО РАН (Россия), e-mail: techmin@binm.baikal.net

Ценным сырьем для получения пищевого высокопитательного растительного масла являются семена сосны сибирской (*Pinus Sibirica Du Tour*). Содержание липидов в ядрах семян сосны сибирской составляет 55–65%.

Нами проведены исследования по экстракции кедрового масла из семян сосны сибирской пищевым этиловым спиртом под воздействием электромагнитного поля сверхвысокой частоты (ЭМП СВЧ), исследован жирнокислотный состав полученного кедрового масла и разработана технологическая схема комплексной переработки семян сосны сибирской.

ЭМП СВЧ – электромагнитное излучение низкой энергии, примерно соответствующей вращательной энергии молекул и недостаточной для разрыва химических связей. Излучение взаимодействует с компонентами системы и растворителем по механизмам дипольного вращения и ионной проводимости. В результате такого взаимодействия в системе протекают кооперативные процессы.

Для оценки влияния технологических параметров на выход липидов и оптимизации процесса экстракции проведены факторные эксперименты. Основными факторами, влияющими на процесс экстракции в ЭМП СВЧ, являются удельная мощность, определяемая из отношения колебательной мощности СВЧ-генератора к массе продукта, продолжительность и соотношение массы растворителя к массе измельченных ядер (гидромодуль). На основании экспериментальных данных и факторного эксперимента были выбраны оптимальные значения технологических параметров: удельная мощность излучения 2000–2500 Вт/кг, продолжительность – 3–4 мин., гидромодуль 1,25–1,5, при которых выход кедрового масла составил 63–64% от абсолютно сухого вещества.

Экспериментальные исследования показали, что использование ЭМП СВЧ значительно интенсифицирует процесс экстракции. Нагрев

измельченного сырья происходит достаточно быстро. Внутри обрабатываемого материала возникает градиент общего давления Δp, что интенсифицирует циркуляционные потоки в капиллярах, при этом происходит разрушение сферосом и образование супермакропор, липиды высвобождаются из окружающих их оболочек и растворяются в этиловом спирте.

Полученное кедровое масло имеет светло-желтый цвет, прозрачно, обладает приятным нежным вкусом и слабым ароматом кедровых ядер.

Данные физико-химического анализа показали, что масло, полученное экстракцией этиловым спиртом в ЭМП СВЧ по сравнению с кедровым маслом, полученным экстракцией гексаном в обычных условиях [1, 2] имеет более высокое значение коэффициента рефракции и йодного числа, что указывает на большое содержание в нем ненасыщенных жирных кислот. Низкое значение кислотного числа (0,51) свидетельствует о высоком качестве полученного кедрового масла. Массовая доля нежировых примесей составляет 0,05%.

Такое различие в физико-химических показателях указанных масел, объясняется, возможно, кратковременностью нагрева при СВЧ-экстракции, в то время как экстракция гексаном в аппарате Сокслета протекает в течение 4–6 ч. Кроме того, в этиловый спирт извлекаются фосфорсодержащие, красящие и другие вещества, которые при разделении масла от спирта при комнатной температуре остаются в спиртовой фракции.

Сравнительный анализ с литературными данными свидетельствует о том, что полученное кедровое масло по всем нормируемым показателям соответствует пищевому растительному маслу [3].

Исследование фракционного состава полученного кедрового масла проводили методом тонкослойной хроматографии. Установлено, что 99% масла составляют триацилглицерины. Свободные жирные кислоты, фосфолипиды содержатся в незначительных количествах.

Методом газожидкостной хроматографии исследован состав жирных кислот в полученном кедровом масле. Установлено, что на долю насыщенных жирных кислот в кедровом масле приходится 11%, мононенасыщенных – 28%, полиненасыщенных – 61%; содержание олеиновой кислоты (от суммы ненасыщенных кислот) составляет 29,9%, линолевой – 45,5 %, линоленовой – 22,1%.

Исследована возможность многократного использования этилового спирта для экстракции липидов и установлено, что он может быть многократно использован в СВЧ-экстракции, т.е. до тех пор, пока его концентрация не снизится до 85%.

Разработана технологическая схема комплексной переработки семян сосны сибирской с получением кедрового масла, высококачественного белкового концентрата, таннидов, фосфатидного концентрата и сахаров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедева О.И., Рубчевская Л.П., Ушанова В.М., Репях С.М. Об экстракции липидных компонентов из семян сосны сибирской // Химия растительного сырья. 1998. №2. С. 25–29.
2. Патент РФ № 2096443. Способ получения кедрового масла / Рубчевская Л.П., Лебедева О.И., Ушанова В.М., Репях С.М., Лобадина М.Н. Опубл.20.11.97. Бюл. №32.
3. Химический состав пищевых продуктов // Под ред. И.М. Скурихина. М., 1987. Кн. 2. С. 12–16.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ХИТИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

В.В. Шикера, А.Л. Верещагин, Н.В. Бычин, З.В. Татарникова, Е.А. Кузнецова

БТИ АлтГТУ, ул. Трофимова, 27, Бийск, 659305 (Россия)
e-mail: val@bti.secna.ru

Одним из важнейших химических компонентов растительных и животных клеток являются полисахариды – высокомолекулярные соединения, построенные из остатков моносахаридов, соединенных между собой гликозидными связями. Этот класс биополимеров относится к числу наиболее распространенных в природе органических соединений [1]. Основным структурным материалом растений является целлюлоза. Вторым после нее наиболее важным представителем класса полисахаридов является хитин, структурный компонент панцирей

ракообразных животных, скелетов различных насекомых, микрофауны и планктона. Основным промышленным сырьем для производства хитина служат панцири ракообразных, содержащие от 10 до 20% хитина [2].

Процесс выделения хитозана из панциря обычно состоит из двух стадий. Первая заключается в обработке измельченного сырья разбавленным раствором соляной кислоты, а затем – слабым раствором гидроксида натрия. Во второй стадии выделенный хитин превращают в хитозан [3]. Заместители второго и третьего атомов углерода в элементарном звене макромолекулы хитина (ацетамидной и гидроксильной группы) обусловливают гидролитическую устойчивость ацетамидных групп к щелочному гидролизу. Поэтому отщепление 2-ацетиламино-группы осуществляется в сравнительно жестких условиях: обработкой 45–50%-ным раствором щелочи при температуре 110–140ºС в течение 4...6 ч [4].

Цель данной работы – оценка биологической активности хитозановых препаратов, полученных в мягких условиях при комнатной температуре. Для получения хитиновых препаратов использовался безотходный процесс, сочетающий в себе стадии депротеинизации и деацетилирования.

Для этого обработка хитинсодержащего сырья (рачок бокоплав *Gammarus pulex*) производилась 45%-ным водным раствором NaOH при комнатной температуре в течение 15 суток. Для нейтрализации и декальцирования смесь обрабатывали концентрированными минеральными кислотами: фосфорной, серной и азотной и в результате получили соответственно препараты: Пх фосфорнокислый, Пх сернокислый и Пх азотнокислый. Ежедневно в течение 15 суток велся отбор проб и проводилась оценка биологической активности препаратов по относительной всхожести семян льна (рис. 1). По всем вариантам опытов всхожесть семян, замоченных в растворах исследуемых препаратов, сравнивалась со всхожестью семян контрольных растений, замоченных в водопроводной воде.

Исследуя биологическую активность препаратов в зависимости от степени деацетилирования, было установлено, что их активность не пропорциональна времени деацетилирования. Как видно из рисунка 1, наибольшую биологическую активность растворы препаратов Пх фосфорнокислого и Пх сернокислого проявляли на 7-й день, а Пх азотнокислого – на 6-й день деацетилирования.

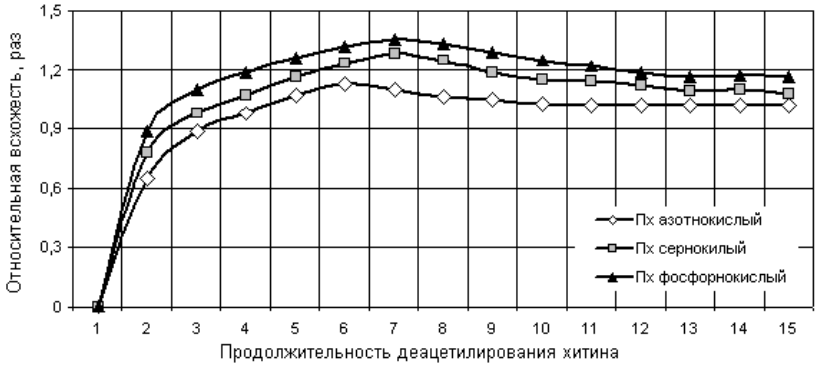


Рис. 1. Зависимость относительной всхожести льна от продолжительности деацетилирования хитинсодержащего препарата



Рис. 2. Фотографии частиц Пх препаратов на 1-й, 7-й и 15-й день деацетилирования (слева направо).

На сканирующем электронном микроскопе JSM 840 была изучена морфология частиц хитинсодержащих препаратов (Пх) с разной степенью деацетилирования.

Как видно из рисунка 2, на первый день деацетилирования препараты представляли собой частицы неправильной формы размером до 1 мкм. На период максимальной биологической активности препараты имели вытянутые продолговатые кристаллы длиной 1…2 мкм и толщиной 0,5 мкм. На 15-й день деацетилирования изменилась морфология частиц, и они стали представлять собой частицы круглой формы диаметром 1,5…3 мкм.

Повышенную биологическую активность препаратов на 5–7 день деацетилирования можно связать с доступностью поверхностных аминогрупп при максимальной величине удельной поверхности препаратов на 6–7 день деацетилирования, как видно из представленной зависимости (рис. 3) и электронно-микроскопических данных (рис. 2).

Изменение концентрации поверхностных аминогрупп в процессе деацетилирования определяли методом потенциометрического титрования хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте. Результаты представлены на рисунке 3.

Таким образом, установлено, что в процессе деацетилирования хитинсодержащего препарата наблюдаются изменения морфологии частиц и биологическая активность полученных препаратов определяется доступностью его аминогрупп на поверхности частиц.

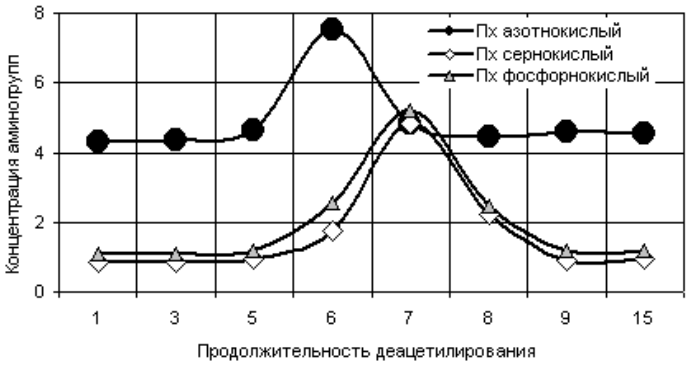


Рис. 3. Зависимость концентрации аминогрупп от продолжительности деацетилирования хитинсодержащего препарата

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов Г.М., Коржавин Л.Н. Синтез, структура и свойства полимеров. Л., 1989. С. 48–58.
2. Chitin and chitosan; sources, chemistry, physical, properties and applications / Eds. Skjak G., Anthonsen B.T., Sandforrd P. Amsterdam: Elsevier Applied Science, 1988. P. 119–138.
3. Иванов А.В., Гартман О.Р., Цветкова А.В., Полторацкая Е.Б. Способ получения хитозана // Патент РФ № 2117673 от 20.08.1998.
4. Немцев С.В., Ильина А.В. Получение низкомолекулярного водорастворимого хитозана // Биотехнология. 2001. №6. С. 37–42.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ТОРФА

Н.В. Юдина[1], А.В. Зверева[1], О.И. Ломовский[2]

[1]Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 3, Томск (Россия) e-mail: natal@ipc.tsc.ru

[2]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск (Россия)

Основными носителями биологической активности в торфе являются гуминовые кислоты. Сами по себе, являясь высокомолекулярными полимерными соединениями, они нерастворимы в воде и малоподвижны. Для использования в растениеводстве и животноводстве необходимо максимально перевести гуминовые препараты в растворимое состояние, уменьшить молекулярную массу, повысить реакционную активность, что можно достичь различными химическими, физическими и механическими способами воздействия на органическое вещество торфа.

Известные способы получения гуматов щелочным гидролизом, тепловой обработкой торфа и разбавленными растворами минеральной кислоты, щелочи, окислением водно-щелочной суспензии основаны на процессе гидролиза органической массы торфа в присутствии значительного количества щелочи. Исходное сырье экстрагируют в щелочной среде при соотношении торф : щелочь 1 : 0,5–1 (50–100% мас.) при pH 10–12. Препараты с высокой щелочностью оказывают

вредное влияние на физиологию растений и животных, вызывая язвенную болезнь желудка у последних. Поэтому гуматы, полученные этими способами, требуют использования в разбавленном виде.

Цель данной работы – повышение выхода водорастворимых компонентов из торфа при уменьшении расхода щелочи на его обработку, увеличение их реакционной активности.

Результат достигается тем, что обработку торфа сухой щелочью ведут в проточной виброцентробежной мельнице, осуществляя реакцию получения гуматов и водорастворимых компонентов в твердой фазе. Используются виброцентробежные мельницы-активаторы ВЦМ-10 (разработка Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск) с обрабатывающими телами в виде стальных шаров диаметром 8–12 мм, ускорение которых достигало 200 м/с^2, время пребывания смеси в реакторе – 2–5 мин. Производительность установки – 15–100 кг продукта в час. В виброцентробежную мельницу подается торф с влажностью 20–30% мас. Условия обработки следующие: 1 – диспергирование, 2 – механообработка торфа с 2% щелочи и песка, 3 – механообработка с 3% щелочи и песка, 4 – механообработка с 10% щелочи и песка.

Объектами исследования служили два вида торфа: верховой, сфагновый, Темного месторождения со степенью разложения 5% мас., зольностью 3,7%мас. и низинный, древесный Таганского месторождения со степенью разложения 30%мас., зольностью 25,5%мас.

Из исходных и обработанных торфов выделены липиды, водорастворимые вещества (ВР), легкогидролизуемые вещества и гуминовые кислоты (ГК). Гель-хроматографией на сефадексе G-75 определено молекулярно-массовое распределение гуминовых кислот. Изменения в химическом составе выделенных фракций оценивали по данным элементного состава и ИК-спектроскопии. Содержание металлов устанавливали рентгенофлюоресцентным методом.

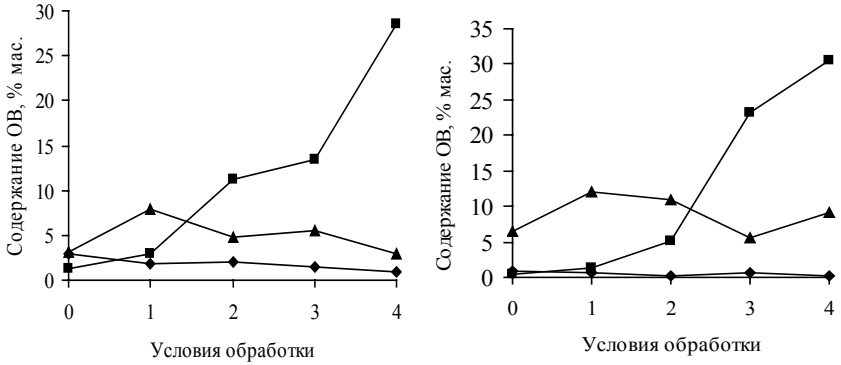
Механическое воздействие в виброцентробежной мельнице в присутствии щелочи изменяет как количественное содержание, так и физические, химические свойства и реакционную активность основных компонентов торфов. Степень и направленность наблюдаемых превращений зависят от ботанического типа торфа и условий механоактивации. Анализ группового состава исходных и механообработанных торфов показал, что независимо от вида торфа и

условий механоактивации содержание липидов в них снижается. Одинаковая направленность отмечена в изменении выхода ГК для разных типов торфов: диспергирование увеличило, реакция со щелочью снизила содержание ГК. Для сфагнового торфа прирост выхода ГК возможен за счет деструкции трудногидролизуемых веществ, так как даже в условиях щелочной обработки выход ГК выше, чем в исходном торфе. В древесном торфе в щелочной среде происходит снижение количества ГК за счет образования водорастворимых гуматов.

Количество ВР веществ в обоих типах торфов после механообработки выше в 6–15 раз, чем исходных. Характер изменения выхода ВР от условий обработки для разных типов торфов одинаков. В водорастворимых фракциях обнаружены гуминовые вещества в количестве 3,3–15,9% мас. на ОВ. Выход легкогидролизуемых веществ в обоих торфах повышается на 20–30% мас.

Методом гель-хроматографии получены результаты, свидетельствующие о механохимических преобразованиях биохимически устойчивых ГК. Процесс набухания и растворения механоактивированных ГК в щелочном растворе значительно сокращается по времени, что свидетельствует о снижении их молекулярной массы.

а) б)



Зависимость выхода липидов (◆), водорастворимых веществ (■), гуминовых кислот (▲) от условий механохимической активации верхового (а) и низинного(б) торфов

По кривым элюирования ГК характеризуются полимодальным распределением молекул по размерам. В ГК исходных торфов преобладающей является высокомолекулярная фракция. После механоактивации торфов пик распределения смещается в область более низких молекулярных масс. На кривых молекулярно-массового распределения ГК, выделенных из верхового торфа, после механоактивации появляются 2–3 пика, свидетельствующие об увеличении полидисперсности.

Таким образом, показана возможность осуществления твердофазных механохимических реакций в торфах, приводящих к уменьшению размера частиц и образованию микрокомпозитов. Особенностью твердофазного процесса с пониженным количеством щелочи является получение в ходе механохимической обработки микрокомпозита «частицы торфа–частицы щелочи» с развитой поверхностью контакта фаз компонентов. Добавление воды к такому композиту приводит к преимущественному растворению низкомолекулярной фракции и повышенной активности препарата. Полученный в результате твердофазного процесса препарат может рассматриваться как готовая сухая форма гуматного продукта, обладающая улучшенным биологическим эффектом и потребительскими свойствами

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЭКСТРАКТА КОРНЯ МЫЛЬНЯНКИ

Т.П. Юдина, Н.П. Мищенко, Е.И. Цыбулько, Т.А. Ершова, Е.И. Черевач

Дальневосточная государственная академия экономики и управления, Океанский проспект, 19, Владивосток (Россия)
e-mail: buv@ fecaem.ru

В Дальневосточной государственной академии экономики и управления (ДВГАЭУ) разработан способ производства майонеза с использованием растительного эмульгатора – экстракта корня мыльнянки лекарственной (*Saponaria Officinalis L.*), что позволяет заменить эмульгаторы животного происхождения, снизить содержание жира до 35-45%, обогатить биологически активными веществами с широким спектром физиологического действия.

Известно, что в растительных экстрактах содержатся флавоноидные соединения, обладающие антиоксидантным эффектом.

В связи с этим представлял интерес поиск веществ, обладающих антиокислительными свойствами в экстракте корня мыльнянки (ЭКМ).

Для характеристики антиоксидантных свойств экстрактов мыльнянки предстояло обнаружить в них фенольные соединения, которые чаще всего ответственны за антиоксидантную активность. До настоящей работы было известно очень мало сведений, указывающих на присутствие фенолов в экстрактах мыльнянки. Ранее лишь колориметрическим методом с реактивом Фолина-Дениса было показано, что экстракт мыльнянки практически не содержит фенольных гликозидов. Основными компонентами водных экстрактов мыльнянки являются сапонины – тритерпеновые гликозиды, в качестве агликона указывалась олеаноловая кислота.

Анализу на содержание компонентов фенольной природы подвергали водные экстракты мыльнянки лекарственной, заготовленной в Казахстане (экстракт 1) и собранной в Приморском крае (экстракт 2).

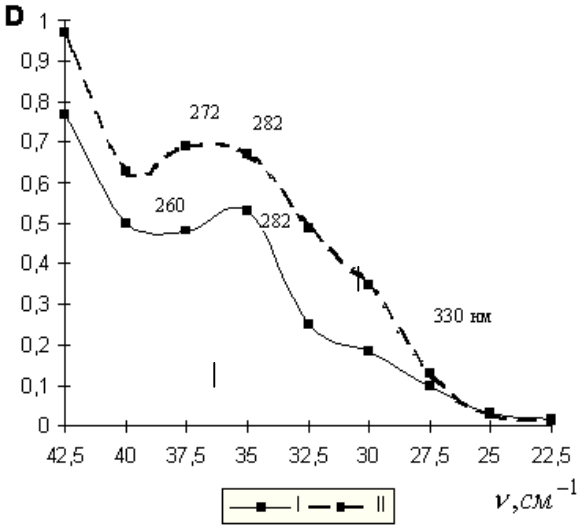
Так как содержание фенолов по сравнению с количеством сапонинов в водных экстрактах очень мало, применяли экстракцию водных растворов различными несмешивающимися с водой

растворителями: гексаном, хлороформом, этилацетатом. Наибольшее количество веществ переходило в этилацетатную вытяжку. После упаривания этилацетата остаток растворяли в этаноле и подвергали анализу двумя методами: спектральным и тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках силикагеля.

Спектры поглощения в области длин волн λ 240–400 нм (42–25 $см^{-1}$) приведены на рисунке.

Поглощение в этой области характерно для ароматических соединений с оксигруппами. Как видно из данных спектров, оба экстракта содержат одни и те же соединения с максимумами поглощения при длинах волн λ = 282 нм и λ = 260 нм. Кроме этого, в экстракте 2 присутствует значительное количество вещества с максимумом поглощения при λ = 272 нм и вещество с максимумом поглощения при λ = 330 нм. Отсюда следует, что экстракт 2 содержит большее количество компонентов фенольной природы.

Полученные данные дают основание продолжить исследования по установлению природы и антиокислительных свойств выявленных фенольных соединений ЭКМ.



Поглощение в ультрафиолетовой области спектра (этанол) этилацетатных вытяжек из экстракта 1 (I) и экстракта 2 (II).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ТРАВЕ ДИКОРАСТУЩИХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ СЕМЕЙСТВА *HYPERICACEAE* УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА В РАЗЛИЧНЫЕ ФАЗЫ ЦВЕТЕНИЯ

Ю.Л. Юрьев, А.В. Растяпин

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 35, Екатеринбург (Россия)
e-mail: facon@mail.ur.ru

В качестве объекта исследования использована высушенная и измельченная трава дикорастущего представителя семейства *Hypericaceae* (Зверобойные) – *Hypericum perforatum L.* (зверобоя обыкновенного), широко применяемой в народной и научной медицине, а также пищевой промышленности Уральского региона.

В навесках, взятых из средних проб измельченной травы *Hypericum perforatum L.,* собранной в Шалинском районе Свердловской области в различные периоды цветения, продолжавшегося в 1999 и 2000 гг. с начала июля до середины августа, исследовалось количественное содержание экстрактивных веществ, по методике, описанной в ГОСТ 15161-69.

В основе разделения фаз цветения авторами было положено количественное соотношение бутонов, цветков и плодов, определяемое подсчетом и усреднением результатов, полученных по 20 растениям. В связи с вышесказанным, авторами условно были выделены три основные фазы цветения *Hypericum perforatum L.*

Первая фаза, включавшая период в среднем со 2 по 11 июля, характеризовалась началом цветения растения; отношение количества цветков к количеству бутонов в среднем составляло 2 : 1. Содержание экстрактивных веществ составило 21,3%.

Вторая фаза, включавшая период в среднем с 13 июля по 5 августа, характеризовалась пиком цветения растения, соотношение количества цветков к количеству бутонов и плодов составляло в среднем соответственно 10 : 1 : 1. Содержание экстрактивных веществ составило 42,4%.

Третья фаза, включавшая период в среднем с 6 по 14 августа, характеризовалась окончанием цветения растения. Соотношение

количества цветков к количеству плодов составляло в среднем 3 : 2, встречались единичные бутоны. Содержание экстрактивных веществ составило 40,2%.

Экспериментально установлено, что в условиях Уральского региона фазой накопления максимального количества экстрактивных веществ в траве *Hypericum perforatum L.* является период, продолжающийся с середины июля до начала августа.

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА **a**

Л.А. Тулаева, Г.П. Потапов, И.Н. Шамшина

Сыктывкарский государственный университет,
Петрозаводская, 120, Сыктывкар, 167005 (Россия)
e-mail: kbhvms@ssu.komi.com

В настоящее время все возрастающий интерес проявляется к природным порфиринам, в частности, хлорофиллу. Это связано с тем, что в литературе описаны важные физиологические свойства хлорофилла и его производных. Эти соединения находят широкое применение в качестве лекарственных препаратов, полупроводников, фотосенсибилизаторов, красителей и т.д.

Выделение порфиринов из природных объектов может быть менее трудоемким и более экономичным, чем прямой синтез (порфирины группы хлорофилла, протопорфирина), кроме того, путем сравнительно несложных превращений можно получить их структурные аналоги.

Таким образом, целью настоящей работы является разработка методики получения метилового эфира феофорбида **a** из растительного сырья и синтез его медного комплекса.

В качестве исходного сырья для выделения хлорофилла и его производных нами использовались сухие листья крапивы (содержание хлорофиллов до 2%). Получение метилового эфира феофорбида **a** из крапивы можно представить в виде схемы, размещенной ниже.

Идентификацию полученного метилового эфира феофорбида **a** проводили с помощью следующих методов: ВЭЖХ, электронной спектроскопии, ИК-спектроскопии.

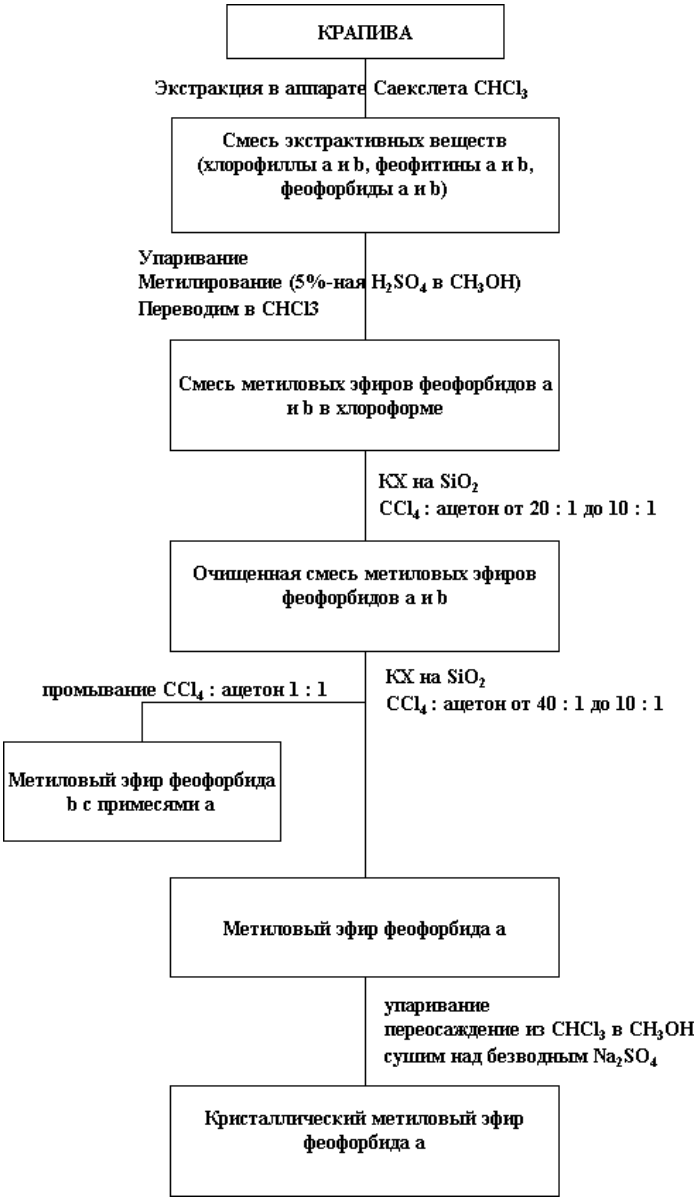


Схема получения метилового эфира феофорбида **a** из крапивы

Следующим этапом работы было получение медного комплекса метилового эфира феофорбида **а**. Синтез медного комплекса метилового эфира феофорбида **а** проводили по двум различным методикам. Первый метод заключался в следующем: метиловый эфир феофорбида **а** растворяли в хлороформе, а ацетат меди – в метаноле. Растворы смешивали и оставляли на 2 ч при комнатной температуре. По второму методу проводили нагревание порфирина с избытком ацетата меди в ледяной уксусной кислоте (при различных условиях). Таким образом, в результате реакции комплексообразования атом меди вводили в центр порфиринового макроцикла с получением медного комплекса метилового эфира феофорбида **а**.

Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ, выделенный продукт исследовали методами ВЭЖХ и электронной спектроскопии.

Таким образом, было установлено, что наряду с реакцией комплексообразования (с образованием медного комплекса метилового эфира феофорбида **а**) в данных условиях протекает ряд побочных процессов, в частности, окисление, изомеризация, гидролиз, что приводит к изменению структуры исходного лиганда и, как следствие, образуется большое число продуктов реакции комплексообразованя.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ МОНОТЕРПЕНОИДЫ В РЕАКЦИЯХ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ

Р.В. Палей, В.В. Племенков, Л.Е. Никитина, Н.П. Артемова

Казанский государственный медицинский университет, Бутлерова 49, Казань, 420012 (Россия) e-mail: paley@tbit.ru

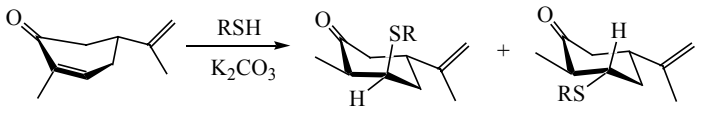
Монотерпеноиды являются наиболее перспективными изопреноидами в качестве исходных для получения как природных соединений более сложной структурной организации, так и различных их функциональных производных – своего рода полусинтетических терпеноидов.

В русле второго направления этой проблематики мы изучили возможности природного (–)-карвона, доступного из ряда природных

источников, и серии эпоксидов, полученных из монотерпеноидов (лимонена, 3-карена, камфена, β-пинена) в реакциях с простыми меркаптанами, функциональными тиолами и изотиурониевыми солями с целью получения полифункциональных производных указанных монотерпеноидов, содержащих сульфидную группу в качестве потенциальных биологически активных субстанций.

Взаимодействие карвона с простыми и бифункциональными тиолами давало хороший результат в условиях основного катализа, образуя продукты присоединения по C=C связи, сопряженной с карбонилом. Во всех случаях аддукты были получены в виде смеси двух диастериомеров в соизмеримых соотношениях (от 2 : 1 до 1 : 4):

Схема 1



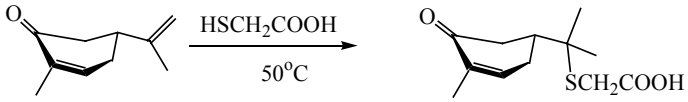
I II - VII VIII - XIII

R = i-Pr (II,VIII), $C_{16}H_{33}$ (III,IX), CH_2CH_2OH (IV,X),  CH_2(V,XI),

CH_2CH_2SH (VI,XII), $CH_2CH(NHCOCH_3)COOH$ (VII,XIII).

В случае реакции карвона с меркаптоуксусной кислотой в условиях автокатализа при 50°C в качестве основного (~90%) был получен продукт присоединения по экзоциклической двойной связи, что, очевидно, связано с электрофильным характером реакции:

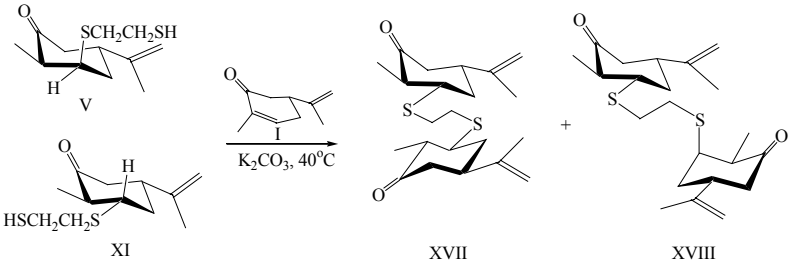
Схема 2



I XIV

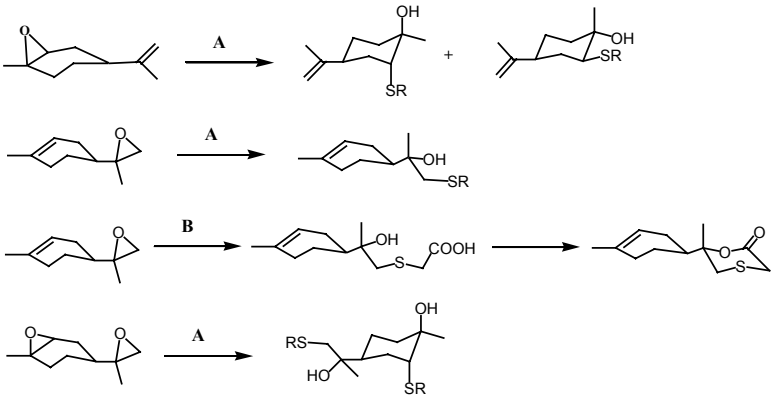
Карвон, таким образом, проявляет бифильность по своим олефиновым фрагментам, что открывает определенные синтетические перспективы.

Схема 3



Перспективными оказались и реакции карвона с бифункциональными тиолами, позволяющие получать сульфиды с одним или двумя терпеновыми фрагментами:

Схема 4
Реакции окисей лимонена с сульфидирующими реагентами



Вторая группа электрофильных терпенов представлена в наших исследованиях эпокисями соответствующих монотерпенов, которые реже встречаются в природных источниках, но весьма доступны синтетически и перспективны для последующей функционализации. Эпокиси были получены по известным методикам (через бромгидрины, действием органических надкислот или бензонитрил-пероксидом водорода) из лимонена, β-пинена, 3-карена, камфена. Разработан новый препаративно удобный метод синтеза транс-диокиси лимонена и экзо-эпокиси камфена. Введение сульфидной группы в молекулы указанных терпеноидов проводилось в условиях основного катализа, более

селективного по сравнению с кислотным, принципиально двумя способами – либо действием изотиурониевых солей (A = $RS(NH)CNH_2HCl$ + EtONa (EtOH)), либо действием соответствующего тиола, что удобнее в случае полифункциональных меркаптанов (B = R-SH + EtONa (EtOH)). Первый способ удобен в случае соединений соответствующих по радикалу летучим меркаптанам, а иногда и большей доступностью реагента.

Схема 5

Реакции окиси пинена с сульфидирующими реагентами

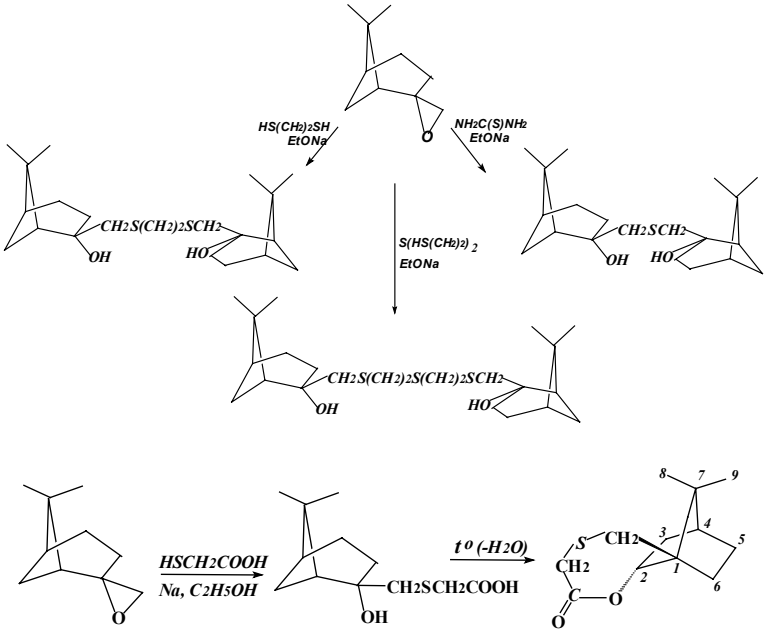
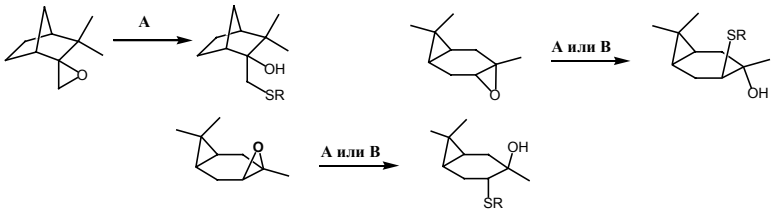


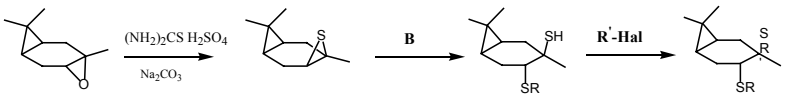
Схема 6

Реакции окисей камфена и 3-карена с сульфидирующими реагентами



Возможности эпокисей в синтезе серосодержащих терпеноидов были расширены преобразованием их в соответствующие тиоокиси, с которыми были проведены аналогичные реакции нуклеофильного присоединения сульфидирующих реагентов:

Схема 7



Работа выполнена при поддержке фонда INCO-Copernicus грант № IC 15CT98-0150.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО ФОСФОЛИПИДНОГО ПРОДУКТА В ЛЕЧЕНИИ САХАРНОГО ДИАБЕТА

И.П. Артеменко, Т.И. Тимофеенко, Н.Ф. Гринь, Д.А. Котельников, Е.Ю. Каширина

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар (Россия)

Диабет можно по праву считать «болезнью века»: все чаще болезнь поражает в молодом возрасте. Медицинскими исследованиями больных сахарным диабетом выявлена активация перекисного окисления на фоне выраженного дисбаланса в системе антиоксидантной защиты. Это проявляется в накоплении высокотоксичного малонового диальдегида, диеновых конъюгатов, изменении концентрации свободных жирных кислот. После традиционного лечения отмечается тенденция к улучшению этих показателей, которые, однако, не возвращаются к норме. Для коррекции выявленных нарушений в Институте питания РАМН (Москва) был испытан поликомпонентный фосфолипидный продукт, содержащий фосфолипиды, подсолнечное масло, а также витамин Е.

Наблюдаемые больные методом случайной выборки были разделены на две (экспериментальную и контрольную) близкие по возрасту, тяжести и длительности заболевания группы по 15 человек

каждая. В стационаре обе группы больных получали однотипное лечение традиционной диетой. Больным экспериментальной группы вместо рафинированного растительного масла в контрольной группе (30 г/день) в диету вводился фосфолипидный продукт в количестве 33 г/день. Таким образом, диета больных экспериментальной группы обогащалась фосфолипидами и витамином-антиоксидантом. Все больные хорошо переносили продукт (2 приема по 16,5 г утром и вечером во время еды).

Влияние продукта на перекисное окисление липидов в организме изучали, определяя содержание малонового диальдегида и диеновых коньюгатов в сыворотке крови, а физиологическое значение этих параметров – путем сопоставления перекисной устойчивости эритроцитов у больных экспериментальной и контрольной групп.

Проведенные исследования показали, что фосфолипидный продукт оказывает положительное воздействие на процессы липопероксидации и ферментарное звено антиоксидантной защиты, которое выражается в снижении содержания вторичного продукта липопероксидации – малонового диальдегида, а также в активации антиоксидантых ферментов. При оценке интегрального показателя - индекса, характеризующего взаимоотношение системы «перекисное окисление липидов – антиоксидантная защита организма» наблюдались позитивные тенденции, направленные на его снижение от исходно повышенного уровня, что отражает нормализующее воздействие продукта на состояние антиоксидантного потенциала организма наблюдаемых больных.

Одновременно возрастала устойчивость клеточных мембран к повреждающему действию продуктов пероксидации. Результаты определения перекисной устойчивости эритроцитов (о которой судили по проценту гемолиза под действием перекиси водорода) показали, что в контрольной группе больных уровень гемолиза эритроцитов в процессе лечения не изменился. У больных экспериментальной группы статистически достоверно снизился процент гемолиза эритроцитов, (в среднем по подгруппе на 48,7%) по сравнению с исходным уровнем, что свидетельствует об увеличении устойчивости эритроцитов к гемолизу. Полученные результаты свидетельствуют о снижении напряженности реакций свободнорадикального окисления.

Таким образом, констатированное в процессе проведения клинических испытаний благоприятное воздействие фосфолипидного

продукта на функциональное состояние организма, позволяет рассматривать его как перспективное средство для включения в лечебное питание при сахарном диабете с целью повышения антиокислительной активности диетотерапии.

ЛИПИДСОДЕРЖАЩИЙ ПРОДУКТ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ – АНТИДИАБЕТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА

И.П. Артеменко, Т.И. Тимофеенко, С.Н. Никонович, Н.Ф. Гринь, И.Н. Рязанцева

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар (Россия)

Успешное лечение больных сахарным диабетом невозможно без комплексной терапии, включающей коррекцию нарушений липидного и углеводного обмена. К настоящему времени предложено большое количество препаратов, оказывающих гиполипидемическое действие, однако, большинство из них вызывают побочные явления и поэтому их длительное применение часто бывает затруднено. В этой связи следует признать перспективными препараты, созданные на основе фосфолипидов растительного происхождения, которые лишены побочных эффектов и поэтому наиболее подходят для длительного лечения.

К этой группе относится новый фосфолипидный продукт, содержащий натуральный лецитин, подсолнечное масло и витамин Е, полученный по специальной технологии и рецептуре (патент РФ №2129799) учеными Кубанского государственного технологического университета. Исследованиями по изучению физиологических эффектов фосфолипидного продукта, проведенными Институтом питания РАМН, Москва (проф. М.М. Левачев и М.А. Самсонов) и Кубанской государственной медицинской академией, Краснодар (проф. В.В. Скибицкий, Ю.К. Чипизубов) установлено, что его терапевтические эффекты связаны со способностью снижать в сыворотке крови уровень общего холестерина и холестерина атерогенных классов липопротеидов и повышать содержание

холестерина липопротеидов высокой плотности, а также с наличием антиоксидантных свойств. Проведенные исследования выявили благоприятное влияние фосфолипидного продукта на липидный обмен больных инсулиннезависимым сахарным диабетом. Лечение приводило к снижению содержания в крови общего холестерина в среднем на 28,5±3,1%, бета-липопротеидов – на 10,4%, а также к повышению альфа-холестерина на 20±2,3%, что в свою очередь приводило к снижению индекса атерогенности на 20,1±2,3%. Одновременно наблюдалось уменьшение выраженности процессов перекисного окисления липидов на 27,0±2,9%, возрастание каталазной активности крови на 12,6±1,4% и устойчивости клеточных мембран к повреждающему действию продуктов пероксидации на 12,96±1,1%. Результаты проведенных клинических исследований позволяют сделать вывод, что использование в комплексном лечении больных инсулиннезависимым сахарным диабетом фосфолипидного продукта также способствует профилактике атеросклероза и сердечно-сосудистых заболеваний.

ФОСФОЛИПИДНЫЙ ПРОДУКТ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ ЗАЩИТНОЙ СИСТЕМЫ ОРГАНИЗМА

И.П. Артеменко, Н.Ф. Гринь, Т.А. Шахрай, К.В. Горохов, Д.А. Котельников

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар (Россия)

Одна из самых заметных функций печени - нейтрализация печеночных веществ.

Реальную помощь печеночным клеткам оказывают фосфолипиды. Не случайно в последние годы диетологи решили добавлять к пище не только витамины, но и фосфолипиды.

Продукт на основе подсолнечных фосфолипидов представляет собой фосфолипиды подсолнечного масла, диспергированные в этих же маслах.

В Институте питания РАМН были проведены санитарно-гигиенические и медико-биологические испытания этих продуктов с целью выяснения эффективности их как восстановителей структуры клеточных мембран при интоксикации микотоксинами, сильнейшими гепатотропными ядами. Опыты проводились на животных, которым в полноценные по всем незаменимым компонентам рационы вводили продукт на основе подсолнечных фосфолипиидов.

Т–2 микотоксикоз у животных вызывали введение им внутрь 0,1% Т–2 токсина в водном растворе этанола в течение 9 дней. Исследованы изменения активности лизосомальных ферментов печени, как показатели способности токсина взаимодействовать с цитомембранами и изменять их свойства.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что введение в полноценный рацион животных фосфолипидных продуктов вызывает значительное ослабление проявлений токсического действия Т–2 токсина.

Есть основания предполагать, что влияние добавленных в рацион в составе продукта фосфолипидов определяется их воздействием непосредственно на обмен клеточных фосфолипидов.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ПРОДУКТ НА ОСНОВЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Т.А. Шахрай, Т.И. Тимофеенко, С.Н. Никонович, О.В. Пломодьяло, П.В. Сафарян

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар (Россия)

В КубГТУ разработан новый функциональный пищевой продукт сложного сырьевого состава для детей школьного и дошкольного возраста, компонентами которого являются растительные пищевые фосфолипиды, пчелиный мед из экологически благоприятных районов Кубани, сгущенное молоко, ядра орехов и какао-порошок.

При разработке рецептуры нового продукта руководствовались нормами физиологических потребностей в пищевых веществах и энергии для детей.

Продукт удачно сочетает свойства:

- растительных фосфолипидов, полученных методом электромагнитной активации, обладающих антиоксидантным, радиопротекторным, гипохолестеринемическим действием и являющихся пластичным материалом для восстановления клеточных мембран, поврежденных патологическим процессом;
- орехов, введенных в продукт в качестве источника полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) и полноценных белков;
- цветочного меда: бактерицидное действие в отношении стафилококков, стрептококков и других простейших, нормализующее обмен в миокарде и оптимизирующее антитоксическую функцию печени, а также нормализующее показатели крови (уменьшение числа эритроцитов и содержания гемоглобина в единице объема крови).

Мед, какао-порошок и сгущенное молоко обеспечивает улучшенный вкус и аромат продукта и восполняет потребность детского организма в легкоусвояемых углеводах. Глюкоза и фруктоза меда быстро и почти на 100% усваиваются в организме ребенка, служат энергетическим материалом для поддержания в тонусе сердечной мышцы и других тканей.

Орехи и мед удовлетворяют потребность в минеральных веществах, которые необходимы для формирования скелета, мышечной и других тканей организма.

Таким образом, разработанный продукт сложного сырьевого состава представляет собой сбалансированный комплекс белков, жиров, углеводов, витаминов, эссенциальных полиненасыщенных жирных кислот, фосфолипидов и минеральных веществ, который легко усваивается и включается в жизненные

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

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Ю.А. Малков, С.Н. Медведева, Н.А. Онучина

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

Изучен химический состав этилацетатного экстракта ядровой древесины лиственницы. Экстрактивные вещества извлекаются из измельченной древесины горячим этилацетатом. После упаривания этилацетата экстракт обрабатывается горячей водой для удаления из него основного количества дигидрокверцетина (ДКВ). В результате этой операции получается субстанция, содержащая 92–94% основного вещества – ДКВ. Выделяемые вместе с ним сопутствующие флавоноиды – дигидрокемпферол (до 6%) и нарингенин (до 2%), обладают менее выраженной, но аналогичной биологической активностью: антиоксидантными и капилляропротекторными свойствами.

Такое распределение компонентов наблюдается только для лиственниц сибирских пород – даурской и сибирской. Биогенетическое родство, близость химического строения, физико-химических и фармакологических свойств биофлавоноидных компонентов лиственницы при явном преобладании ДКВ позволили получить по разработанному нами способу монокомпонентный фитопрепарат «Диквертин», содержащий более 90% ДКВ.

Смола лиственничная экстракционная (СЛЭ) – так названа фракция, представляющая собой сумму веществ, оставшихся в экстракте после удаления ДКВ. Предварительные испытания биологической активности этого продукта показали его перспективность для применения в сельском хозяйстве (регулятор роста растений) и медицине (бактерицидное и ранозаживляющее действие). Выход фракции СЛЭ от веса древесины около 3%. До 30% СЛЭ представлено полимерными производными ДКВ различной степени полимеризации.

Нами разработан принципиально новый способ выделения ДКВ и СЛЭ из экстракта органического растворителя, основанный на совмещении процессов дистилляции и жидкостной экстракции. Данный способ позволяет отделить смолистые вещества от ДКВ и других примесей из этилацетатного экстракта с одновременной регенерацией растворителя. Получаемые таким образом смолистые вещества имеют постоянный состав и подлежат стандартизации и практическому использованию.

Разработанный способ извлечения арабиногалактана (АГ) из древесины лиственницы, совмещенный с отгоном растворителя из предварительно проэкстрагированной древесины, позволяет существенно повысить степень извлечения АГ до 8,5–9,5% от а.с.д., а также скорость и полноту отгона растворителя. Остаточное содержание растворителя в древесине менее 0,5% . Определены гидродинамические и температурные режимы данного процесса. Установлено, что скорость обусловлена внутренней диффузией АГ в древесине и не зависит от скорости движения экстрагента. Поэтому основными параметрами, влияющими на скорость процесса экстракции, являются температура и соответствующее ей давление. Определена оптимальная температура экстракции АГ – 80–85°С при атмосферном давлении. Данный температурный режим позволяет произвести отгон растворителя и в мягких условиях провести процесс экстракции, что очень важно, так как АГ является термически нестабильным веществом. Основными преимуществами данного способа извлечения АГ являются:

– невысокая температура процесса и соответственно минимальные энергозатраты;

– одновременно с экстракцией АГ происходит сушка щепы от органического растворителя, что сокращает время процесса и энергозатраты;

– находящаяся в аппарате измельченная древесина выступает в роли насадки с большой удельной поверхностью, что значительно интенсифицирует процессы массообмена как отгона растворителя, так и экстракции;

– получаемый экстракт АГ содержит наименьшее количество примесей, до 5%, по сравнению с другими способами извлечения.

Для успешного применения арабиногалактана в фармацевтической и пищевой промышленности требуется продукт высокой степени чистоты. Известно, что, кроме примесей фенольной природы, в основном дигидрокверцетина, в водных экстрактах АГ присутствуют белковые вещества, содержание которых составляет ~ 1%. Они придают растворам значительную мутность и не удаляются обычным фильтрованием.

Предложенные ранее в России и за рубежом способы очистки растворов АГ и выделения сухого продукта имеют существенные недостатки (использование ClO_2, полиамидных сорбентов, большие объемы ЛВЖ).

Нами найдено, что наиболее перспективным способом очистки водных экстрактов АГ является флокуляция с применением промышленных флокулянтов (синтетических высокомолекулярных водорастворимых полимеров). Этот метод является простым и высокоэффективным. Обычно для повышения качества осветления растворов флокулянты используются совместно с коагулянтами – низкомолекулярными электролитами (соли алюминия или железа).

Нами найдены условия, при которых осветление экстрактов протекает без добавления коагулянта. Оптимальный расход флокулянта составляет 0,1–0,12 г на 1 л раствора АГ. Потери продукта на этой стадии составляют 2–4%. Высокая степень очистки экстрактов позволяет получать сухой АГ методами концентрирования и сушки. Высушенные препараты АГ удовлетворяют требованиям технических условий, разработанных в лаборатории. Содержание фенольных примесей в них не превышает 0,05%.

Отказ от применения низкомолекулярных коагулянтов позволяет снизить себестоимость товарного АГ. Кроме того, существенным преимуществом предлагаемого способа является исключение из технологической схемы ЛВЖ.

Предлагаемая технология извлечения ДКВ, АГ и СЛЭ отличается от существующих высокими технологическими и экономическими

показателями. Степень извлечения ДКВ достигает 90–95%, АГ – 80–90%, суммарных экстрактивных веществ 85–90%. Потери растворителя составляют не более 1%. При этом следует отметить, что все извлекаемые экстрактивные вещества сохраняют свои нативные свойства и обладают высокой биологической активностью.

Особенностью данной технологии является отсутствие отходов производства, замкнутый водооборот, минимальные затраты тепло-энергоресурсов.

Комплексная технология извлечения экстрактивных веществ биомассы лиственницы разрабатывалась на основе опытной установки по выделению дигидрокверцетина. Используя существующую экспериментальную базу, были проведены исследования по отработке полупромышленной технологии получения из древесины лиственницы всех вышеперечисленных продуктов. Полученные данные позволяют утверждать о возможном совместном получении данных веществ на одной комплексной установке с небольшими техническими изменениями и дополнениями.

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВОДОРОСЛЕЙ РОДА *FUCUS*

Е.Д. Облучинская

Мурманский морской биологический институт Кольского научного центра РАН, ул. Владимирская, 17, Мурманск, 183010 (Россия) e-mail: mmbi@online.ru

Одними из веществ водорослей, перспективных для практического использования, являются полисахариды. Фукусовые водоросли северных морей содержат такие полисахариды, как альгиновая кислота и фукоидан, выполняющие строительные и запасные функции в клетке водорослей. В медицинской практике эти полисахариды применяются и как действующие вещества, и как адъюванты. Их воздействие на организм человека определяется био- и физико-химическими свойствами, и применяются они для лечения многих заболеваний.

Хорошо известна биологическая активность альгиновой кислоты и ее солей (Hoppe et all, 1979; Chapman et all, 1980). Альгинаты, кроме сорбирующей активности, обладают выраженным гипоаллергенным эффектом, стимулируют фагоцитоз, снижают риск возникновения сердечных заболеваний, повышают регенеративную способность тканей, обладают гипохолестеринемическим действием. Применяются в качестве пищевой добавки при заболеваниях желудочно-кишечного тракта как у взрослых, так и у детей. Альгинаты показали высокий терапевтический эффект для профилактики и лечения аллергии, хронических колитов, дискенезии желчевыводящих путей, гастрита, хронического гепатита, язвенной болезни двенадцатиперстной кишки.

У фукоиданов обнаружены антикоагулянтная, антитуморальная, антивирусная (против ВИЧ-инфекции в том числе), антилипемическая, иммуномодулирующая активности (Itoh et set.,1993; Nishino et set.,1995) и весь спектр биологического действия, характерный для сульфатированных полисахаридов (Аразашвили, 1980).

При производстве альгиновой кислоты или другой переработке водорослей фукоиданы попадают в отходы, хотя совершенно очевидно, что эти полисахариды могут быть использованы в медицине, косметологии, микробиологии и т.д. В связи с этим актуальным становится создание новых технологий переработки водорослей, при реализации которых ценные биологически активные вещества будут являться целевыми продуктами.

Нами разработана новая технология комплексной переработки фукусовых водорослей Баренцева моря. В качестве конечных продуктов при реализации этой технологической схемы будут получены маннит, липидный концентрат, фукоидансодержащий комплекс и альгинат натрия. Применение новой технологии позволит более полно экстрагировать БАВ бурых водорослей.

Новый способ переработки бурых водорослей включает последовательную экстракцию сухого и измельченного сырья органическими экстрагентами при температуре кипения с целью получения маннита и липидного концентрата, 30%-ным этиловым спиртом и горячей водой (при температуре 60–70°С) с выделением полисахаридного комплекса, содержащего в основном фукоидан. Оставшийся шрот водорослей подвергается дальнейшей обработке с целью получения альгината натрия по модифицированной нами схеме. Поскольку для выделения альгината мы использовали шрот

водорослей, то предлагаемая нами схема не включает стадий предварительной обработки сырья.

Данная схема была применена для переработки двух видов баренцевоморских бурых водорослей *Fucus vesiculosus* и *F. distichus.* Предварительно было определено содержание альгиновой кислоты и фукоидана фукусовых водорослей спектрофотометрическим методом. Определено также содержание фукоидана в фукоидансодержащем комплексе и технологический выход всех получаемых продуктов.

Применение новой технологической схемы позволяет получать кроме хорошо известных веществ водорослей, маннита и альгината, и липидного концентрата биологически активный фукоидансодержащий комплекс, который при обычной схеме получения альгината из бурых водорослей остается в отходах. Очевидно, что предложенный способ переработки с применением экстрагентов, не загрязняющих окружающую среду, прост и экономичен.

ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБОТКИ И ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ

В.М. Балакин, Ю.И. Литвинец, О.В. Белоусов

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

В нашей стране перерабатываются большие объемы древесины, при заготовке и переработке, которой образуются значительные объемы древесных отходов в виде опилок, стружек, щепы, кусков. Так, только в Свердловской области в 1998 г. древесные отходы составили более 600 тыс. $м^3$, в том числе мелкие (опилки, стружка, пыль) – 220000 $м^3$. Часть образующихся отходов, в основном крупноформатные (щепа, кусковые отходы), используется предприятиями гидролизной промышленности, в производстве древесных плит и для других целей. Мелкие отходы (стружки, опилки) практически не перерабатываются.

Мелкие отходы (стружки, опилки, пыль), получаемые в основном из станков деревообработки (пиление, строгание, фугование и т.д.),

могут быть с успехом использованы для изготовления прессованных деталей. Для прессования деталей различного назначения применяется измельченная древесина, пропитанная синтетическим связующим – масса древесная прессовочная (МДП). Согласно ГОСТ 11368-89 в качестве связующего в МДП применяются фенолоформальдегидные и мочевиноформальдегидные смолы. Однако, несмотря на возможные большие объемы потребления, производство изделий и деталей из МДП, особенно строительного назначения, не нашло широкого применения. Это объясняется, прежде всего, высокой токсичностью применяемых связующих – фенолоформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол, и их высоким расходом (более 20% от массы древесины). Эти связующие содержат свободный формальдегид (до 1%), фенол (до 0,5%) и даже после отвердения в готовых изделиях способны выделять эти вредные для человека вещества в количествах, превышающих требования Минздрава, причем выделение токсичных веществ в окружающую среду происходит длительное время, усиливаясь при повышении влажности и температуры воздуха.

На кафедре технологии переработки пластмасс УГЛТУ проведены исследования по применению в качестве связующего для измельченной древесины малоизученного в нашей стране класса синтетических связующих – полиизоцианатов и полиуретанов. Полиизоцианатные и полиуретановые связующие не выделяют вредных токсичных веществ, хорошо склеивают мелкие древесные частицы и с успехом могут быть использованы для изготовления изделий строительного назначения. Измельченная древесина, смешанная с полиизоцианатным связующим, по ряду признаков и свойств отличается от традиционных масс древесных прессовочных и относится к типу древесно-полимерных композиций (ДПК). Расход этих связующих в несколько раз меньше, чем традиционных, при сохранении высоких физико-механических показателей изделий.

В качестве компонентов связующего использовали полиизоцианаты (ПИЦ) марки Desmodur и простой полиэфирполиол марки Baycoll BT 1380 фирмы «Bayer АГ» (ФРГ) (табл.). Не содержащие растворителя ПИЦ Desmodur VK–10 и Desmodur VKS–20 рекомендуются фирмой для изготовления двухкомпонентных полиуретановых клеев: второй компонент – полиэфир Baycoll BT 1380; соотношение по массе 1 : 1. Desmodur VP PU 1520 A20L является однокомпонентным клеем.

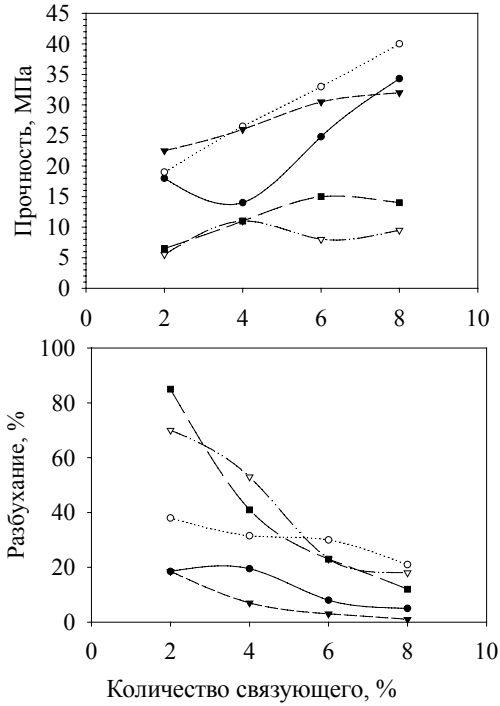
Краткая характеристика продуктов фирмы «Bayer АГ»

Показатель	Desmodur VK 10	Desmodur VKS 20	Desmodur VP PU 1520 A20L	Baycoll BT 1380
Условное обозначение	D'Dur VK	D'Dur VKS	D'Dur VP	BK
Функциональность	≈2,1	≈2,7	–	–
Содержание NCO-групп, %	31–33	31–33	30,5–32,5	–
Вязкость при 25°С, mPa·c	90±20	200±40	160–240	ок. 600
Плотность при 20°С, г/см^3	1,22	1,22	1,23	ок. 1,04
Кислотность (ppm HCl)	max 1000	max 200	max 200	–

В качестве древесного наполнителя использовался опил – отход деревообрабатывающего производства. Исходная влажность опила 15–22%. Фракционный состав: смесь мелкой стружки и опилок в соотношении 1 : 1. Породный состав – смешанный (сосна, береза).

Высушенный до влажности 4–6% древесный наполнитель обрабатывали в смесителе связующим в количестве 2–8% от массы абс. сухой древесины. Desmodur VP PU 1520 A20L использовали как однокомпонентный клей, Desmodur VK 10 и Desmodur VKS 20 – самостоятельно и в композиции с Baycoll BT 1380 (1 : 1). Древесно-полимерную композицию прессовали в форме, смазанной антиадгезивом, получая древесно-полимерный материал (ДПМ) в виде плитки размерами 152×112×10 мм с расчетной плотностью 1000 кг/м^3. Определены оптимальные условия прессования ДПК: температура плит пресса 130–140ºС, давление прессования 2,5 МПа, время выдержки 0,2–0,25 мин/мм толщины изделия, влажность древесины не более 10%.

Для определения расхода связующих изготовлены образцы ДПМ с их содержанием 2–8%. У отпрессованных ДПМ определяли по стандартным методикам прочность при изгибе и разбухание по толщине за 2 ч. Каждый из этих показателей определен на трех образцах. По средним результатам построены графические зависимости соответствующих показателей от количества связующего (рис.).



Зависимость прочности при изгибе и разбухании за 2 ч количества полиизоцианатных связующих в ДПМ:

—●— D'Dur VK
···○··· D'Dur VKS
—▼— D'Dur VP
—▽··· D'Dur VK + BK (1:1)
—■— D'Dur VKS + BK (1:1)

Приведенные на рисунке зависимости показывают сильное влияние на физико-механические показатели ДПМ количества полиуретанового связующего и позволяют выбрать необходимый его расход в зависимости от требуемых свойств. Высокие физико-механические показатели ДПМ наблюдаются при существенно более низком расходе ПИЦ связующих по сравнению с традиционными формальдегидсодержащими. Уже при расходе 4% обеспечиваются значения прочности и разбухания ДПМ не хуже, чем на формальдегидсодержащих связующих при расходе 15–20%.

Полученные зависимости показывают, что полиуретановые связующие (Desmodur + Baycoll в соотношении 1 : 1) менее эффективны, чем полиизоцианаты. Это можно объяснить тем, что группы –NCO полиизоцианатов образуют полиуретановые связи непосредственно с гидроксильными группами компонентов древесины, при добавлении полиэфирполиола Baycoll с высоким содержанием ОН-групп значительная часть изоцианатных групп расходуется на реакцию с этими группами, что приводит к уменьшению адгезионных связей с древесными частицами.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДРЕВЕСНЫЕ ПЛАСТИКИ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ

В.Г. Дедюхин, В.Г. Бурындин, Н.М. Мухин, О.У. Гайнутдинова

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия) e-mail: Buryndin@freemail.ru

В деревообрабатывающих производствах образуется большое количество отходов (опилки, стружка, пыль), которые не находят полного и рационального использования. Большая часть этих отходов может быть эффективно использована путем прессования из них изделий различного назначения в закрытых пресс-формах.

Древесные пластики без добавления связующих (ДП-БС) обладают высокими эксплуатационными свойствами, часто значительно превышающими свойства цельной древесины и древесных пластиков с применением синтетических связующих [1, 2].

Предлагаемая технология прессования на принципе выносных пресс-форм и использование в качестве тепло- и хладоносителя воздуха позволяют повысить производительность в пять и более раз по сравнению с традиционной для такого материала технологией и значительно сократить расход тепла.

Обзор литературы

Для улучшения технологических свойств пресс-композиции и эксплуатационных свойств цельной древесины и пластиков на ее основе широко используется модификация древесины аммиаком. Разработано несколько технологических вариантов обработки цельной древесины и древесных частиц аммиаком. Наиболее часто модифицируют путем пропитки газообразным аммиаком (парами аммиака) в количестве 5% от массы древесины или обрабатывают 25%-ным водным раствором аммиака.

В работе [3] показано, что обработка сосновых опилок аммиаком в количестве 5,8% эквивалентна добавке 2,5% фенолоформальдегидного связующего. Модификация древесных частиц аммиаком дает повышение прочности пластика на 68% и понижение водопоглощения на 51%, по сравнению с пластиком из немодифицированных опилок.

Известен ряд технологий, когда цельную древесину или мелкие древесные частицы модифицируют карбамидом. По мнению ряда авторов, модификация древесины карбамидом связана, прежде всего, с поликонденсационными процессами карбамида, лигнина и легкодоступной фракции гемицеллюлоз [4].

В работе [5] указывается, что карбамид вступает в ассоциацию с гидроксильными группами компонентов древесины с образованием водородных связей.

Авторы работы [6] механизм действия карбамида объясняют тем, что при его разложении образуется изоциановая кислота, которая в дальнейшем может реагировать с функциональными группами компонентов древесины с образованием карбаминовых эфиров, пластифицирующих древесную прессовочную массу.

Существуют другие мнения о модифицирующей роли карбамида. Например, в работе [5] указывается, что карбамид вызывает набухание лигнина и разрывает внутримолекулярные водородные связи, освобождая гидроксильные группы, а также активизирует компоненты древесного комплекса, особенно целлюлозы. При химическом взаимодействии карбамида с компонентами древесины происходит связывание до 3,5% карбамида и продуктов его термического разложения.

В работе [5] изучена зависимость физико-механических свойств древесного пластика от содержания карбамида (рис.1).

Полученные результаты показывают, что с введением карбамида до 20% прочность при изгибе возрастает, а водопоглощение и разбухание уменьшаются.

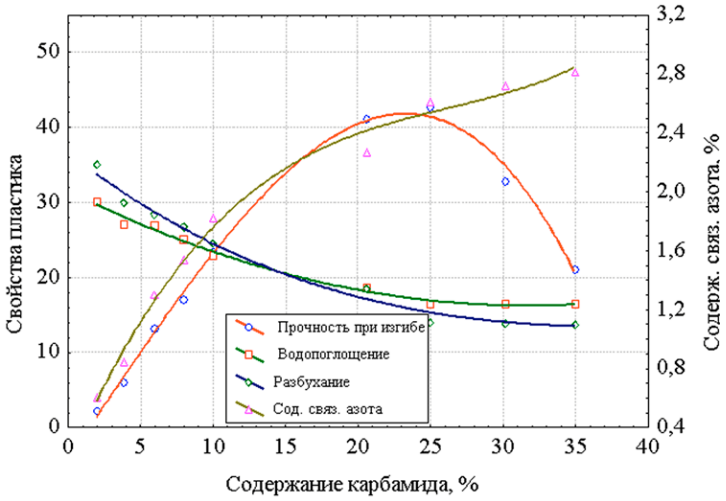
При введении карбамида более 20% водостойкость практически не изменяется, а прочность пластика падает.

Для получения ДП-БС с хорошими физико-механическими свойствами пресс-материал должен обладать определенной оптимальной влажностью.

В работе [2] утверждается, что при получении пластика для прохождения химических реакций в пресс-материале, количество воды должно быть в пределах 7–9% для сосны и 12% – для осины и ольхи.

Необходимое содержание влаги зависит от породы древесины и режимов прессования. Например, при получении пластика из сосновых опилок содержание влаги должно составлять в зависимости от давления прессования: 5 МПа (10–12%); 2,5 МПа (16–18%); 1,5 МПа (24–26%) [2].

Таким образом, оптимальная влажность пресс-материала определяется, в зависимости от принимаемого давления и от того, какой показатель качества мы хотим получить наилучшим.



Зависимость свойств пластика от содержания карбамида [4].

Результаты и их обсуждение

В качестве источника аммиака предлагается использовать уротропин и карбамид, которые разлагаются при условиях получения пластика. Для получения композиции, содержащей 6 % аммиака и 4% формальдегида необходимо ввести 3,1% уротропина и 7,9% карбамида.

Для прохождения химических реакций в пресс-композиции, модифицированной карбамидом и уротропином, требуется следующее количество воды:

$$\sum m_{H_2O} = m^{к}_{H_2O} + m^{гмта}_{H_2O} = 2{,}4 + 2{,}5 = 4{,}9\%.$$

При образовании пластика без добавления связующих необходимо, чтобы влажность древесины хвойных пород составляла 7–9%. Тогда общее количество воды должно составлять 12–14%.

Цель данной работы – нахождение композиции с оптимальным соотношением уротропина и карбамида, которая давала бы хорошую текучесть и высокие эксплуатационные свойства полученного пластика, в том числе и по токсичности, при минимально возможном расходе модифицирующих добавок.

Методом математического планирования эксперимента было изучено влияние содержания уротропина и карбамида, влажности исходного пресс-сырья, температуры прессования на текучесть пресс-композиции и свойства образцов, получаемых при определении текучести пресс-композиции по методу деформирования плоского образца (ДПО).

В качестве независимых факторов были использованы: содержание уротропина (z_1, %), карбамида (z_2, %), а также исходная влажность пресс-композиции (z_3, %) и температура прессования (z_4, ^{0}C). За выходные параметры взяты: убыль массы пресс-композиции при горячем прессовании (ΔG, %), текучесть по диску (D, мм), сопротивление сдвигу (T_D , МПа), модуль упругости горячих образцов ($E_г$, МПа), модуль упругости холодных образцов (E_x , МПа) и выделение формальдегида (WKI, мг/100 г). Получены следующие уравнения регрессий для параметров оптимизации:

$$Y(T_D) = 27{,}9 + 0{,}1\ Z_1 + 0{,}7\ Z_3 + 0{,}2\ Z_4 \qquad (R^2=1{,}00)$$

$$Y(E_г) = -0{,}08 - 0{,}01\ Z_1 \qquad (R^2=0{,}41)$$

$$Y(\Delta G) = -12{,}5 + 0{,}2\ Z_1 - 0{,}2\ Z_2 + 0{,}6\ Z_3 + 0{,}1\ Z_4 \qquad (R^2=1{,}00)$$

$$Y(E_г) = 2{,}46 - 0{,}02\ Z_1 + 0{,}01\ Z_2 - 0{,}02\ Z_3 \qquad (R^2=1{,}00)$$
$$Y(E_х) = 3{,}09 + 0{,}13\ Z_1 + 0{,}04\ Z_2 - 0{,}06\ Z_3 - 0{,}01\ Z_4 \qquad (R^2=0{,}80)$$
$$Y(WKI) = 73{,}2 + 0{,}2\ Z_1 - 0{,}6\ Z_2 - 0{,}5\ Z_3 - 0{,}3\ Z_4 \qquad (R^2=0{,}90)$$

Высокие значения достоверности для параметров оптимизации, кроме $Y(E_г)$ (R^2=0,41), дают основание для применения системы линейных уравнений при описании изучаемых процессов модификации ДП-БС карбамидом и уротропином.

Результаты решения линейных уравнений методом линейного программирования с помощью ППП «Microsoft Excel» показывает, что оптимальные значения определяющих факторов находятся в пределах значений нулевого опыта.

При модификации уротропином и карбамидом оптимальные значения:

x_1 – содержание уротропина – 3%; x_3 – влажность пресс-сырья – 15 %;

x_2 – содержание карбамида – 8%; x_4 – температура прессования – 170^0C.

В результате анализа факторов (содержание уротропина, карбамида, влажность, температура) можно сделать следующие выводы.

Модификация уротропином незначительно увеличивает (на 4%) выделение формальдегида, в то время как модификация карбамидом приводит к существенному снижению выделения формальдегида (на 20,8 %), это можно объяснить тем, что аммиак, образующийся при разложении карбамида, способен количественно взаимодействовать с формальдегидом.

Наибольшее влияние на уровень выделения формальдегида из ДП-БС оказывает влажность пресс-материала и температура прессования. Увеличение влажности пресс-материала с 10 до 20% приводит к уменьшению выделения формальдегида с 12,2 до 7,2 мг/100 г, т.е. в 1,7 раза. Увеличение температуры со 165 до 180°С дает снижение токсичности с 12,0 до 7,5 мг/100 г (в 1,6 раза).

Модификация композиции уротропином и карбамидом приводит к повышению модуля упругости. Например, введение 2% уротропина приводит к увеличению $E_{изг}$ с 1,99 до 2,07 ГПа, а введение 4% – до 2,33 ГПа, т.е. увеличение $E_{изг}$ на 17%. Введение карбамида также дает увеличение $E_{изг}$ на 7,5% при его введении в количестве 10%.

На текучесть пресс-материала значительное влияние оказывают режимы прессования. Например, увеличение температуры прессования со 160 до 176°С повышает текучесть по диску увеличивается с 71 до 74 мм (на 4,5%), а увеличение влажности с 10 до 20% повышает текучесть с 69 до 76 мм, т.е. на 10,2%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минин А.Н. Технология пьезотермопластиков. М., 1965. 296 с.
2. Плитные материалы и изделия из древесины / Под ред. В.Н. Петри. М., 1976. 360 с.
3. Получение, свойства и применение модифицированной древесины. Рига, 1973. 138 с.
4. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Крестьянников В.С. Влияние мочевины на свойства прессованных материалов из древесины, подвергнутой гидротермической обработке // Химия растительного сырья. №1. 1997. С. 17–21.
5. Карасев Е.И., Киселев И.Ю. и др. Водостойкость древесноволокнистых плит; Обзорн. информ. М., ВНИПИЭИлеспром. 1986. Плиты и фанера, Вып. 5. 32 с.
6. Третьяк П.П., Майбурова Л.В. Повышение текучести древесных прессовочных масс на основе совмещенного фенолоформальдегидного связующего // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1986. С. 107–111.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ГИДРОЛИЗАТОВ ПЕНТОЗАНСОДЕРЖАЩЕГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КСИЛИТА

В.В. Выглазов, Е.А. Плошко, В.А. Елкин

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021, (Россия) e-mail: vyglazova@yandex.ru

В последние годы производство ксилита развивается быстрыми темпами во многих странах. Интерес к этому полиолу обусловлен тем, что он является пищевой добавкой (Е967) и обладает противокариозными свойствами. Ксилит наряду с сорбитом широко

применяется как сахарозаменитель в пищевой промышленности для получения диабетических продуктов и как антикариесное средство и заменитель глицерина в парфюмерной промышленности (зубные пасты, кремы и др.) [1].

Основным пентозансодержащим растительным сырьем для производства ксилита в России вместо недоступной теперь хлопковой шелухи может стать березовая древесина [2]. Эти виды сырья близки по содержанию пентозанов и ксиланов.

Одной из основных технологических операций в производстве ксилита является очистка полученных гидролизом сырья разбавленной серной кислотой пентозных гидролизатов от окрашенных и коллоидных примесей с помощью активированного угля, т.е. его осветление. Для очистки требуется высокий расход угля (до 1 т) на 1 т ксилита, поэтому основной целью данного исследования являлся поиск путей снижения расхода этого дорогостоящего сорбента. Испытаны различные реагенты при очистке пентозных гидролизатов березовой древесины. Сравнивали эффективность активированного угля марки А, импортного флокулянта марки С-498 и угля с иммобилизованным на его поверхности флокулянтом марки С-498.

Промышленные флокулянты поступают в продажу под условными фирменными названиями, не отражающими полного состава полимера. Это относится и к полиэлектролиту С-498, о котором известно, что он представляет собой гетерополимер на основе акриламида и солей четвертичных аммонийных оснований. Этот флокулянт ранее не использовался для очистки пентозного гидролизата, но он применяется для очистки природных и сточных вод. Он был выбран для проведения испытаний вследствие того, что имеет высокую молекулярную массу и заряд. К ценным эксплуатационным характеристикам таких сильноосновных аммониевых поликатионитов относится и то, что они диссоциированы в широком интервале значений pH [3].

Приготовление комплексного реагента, представляющего собой активированный уголь с сорбированным (иммобилизованным) на его поверхности флокулянтом С-498, проводили путем длительного выдерживания угля в растворе полиэлектролита определенной концентрации.

Основные технологические параметры процесса осветления гидролизата реагентами (температура – +80°С, продолжительность –

45 мин) соответствовали требованиям промышленного регламента на производство ксилита.

Полученные результаты по очистке пентозных гидролизатов березовой древесины приведены в таблице.

Из анализа данных, приведенных в таблице, видно, что с ростом pH от 1,3 до 3,0 степень осветления уменьшается при применении двух видов испытанных сорбентов, но повышается при использовании флокулянта.

Результаты очистки пентозных гидролизатов березовой древесины

Наименование очищаемого гидролизата	pH	Реагент	Расход реагента	Степень осветления, (α), %
Пентозный гидролизат неокоренной березовой древесины	1,3	Флокулянт С-498	10 мг/л гидролизата	–
		Активированный уголь марки А	15% абс. сухого угля к СВ гидролизата	69,3
		Комплексный реагент		80,7
	3,0	Флокулянт С-498	10 мг/л гидролизата	4,7
		Активированный уголь марки А	15% абс. сухого угля к СВ гидролизата	44,1
		Комплексный реагент		65,1
Пентозный гидролизат окоренной березовой древесины	1,3	Флокулянт С-498	10 мг/л гидролизата	–
		Активированный уголь марки А	15% абс. сухого угля к СВ гидролизата	75,0
		Комплексный реагент		93,4
	3,0	Флокулянт С-498	10 мг/л гидролизата	8,3
		Активированный уголь марки А	15% абс. сухого угля к СВ гидролизата	67,4
		Комплексный реагент		79,9

Максимальный эффект очистки гидролизата достигается при pH 1,3 при применении угля, предварительно модифицированного обработкой катионным флокулянтом С-498. Этот комплексный реагент проявляет высокую адсорбционную и флокулирующую активности. С учетом снижения оптической плотности (D_{540}) гидролизата, он позволит сократить расход сорбента (активированного угля марки А) почти на 20%.

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать предположение о механизме процесса. Высокомолекулярный флокулянт С-448 (молекулярная масса 8 млн) иммобилизуется за счет прикрепления отдельных сегментов макромолекул на поверхности угля. После иммобилизации свободные сегменты и петли макромолекул находятся в растворе и проявляют высокую флокуляционную активность. При иммобилизации не происходит образования слоя полимера на угле, блокирующего доступ низкомолекулярным окрашенным органическим примесям внутрь сорбента через его макропоры. Это подтверждается сохранением высокой адсорбционной активности комплексного реагента по отношению к низкомолекулярным веществам (например, метиленовой сини).

Снижение затрат угля на осветление гидролизата при использовании комплексного реагента можно объяснить тем, что такой реагент преимущественно расходуется для удаления низкомолекулярных окрашенных примесей и в меньшей степени для адсорбции коллоидных веществ.

Установлено, что в данных условиях эксперимента более глубокой степени осветления удается достичь при работе с пентозными гидролизатами окоренной березовой древесины. Древесная кора содержит экстрактивные вещества, которые при гидролизе сырья переходят в пентозный гидролизат и затрудняют процесс очистки.

На основании проведенных исследований предлагается использовать для получения ксилита окоренную березовую древесину, а очистку гидролизата вести предложенным комплексным реагентом – активированным углем с иммобилизованным на его поверхности флокулянтом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куницкая О.А., Выглазов В.В., Елкин В.А. Вязкость и плотность растворов, содержащих ксилит и сорбит // Проблемы химической переработки древесного сырья: Сборник трудов. СПб., 2000. С. 153–156.
2. Холькин Ю.И. Современная технология ксилита. М.: ОНТИТЭИмикробиопром, 1982. 56 с.
3. Баран А .А, Тесленко А.Я. Флокулянты в биотехнологии. Л., 1990. 144 с.

МОДИФИКАЦИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО ФОСФОЛИПИДНОГО КОНЦЕНТРАТА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ФОСФОЛИПИДНЫХ ПРОДУКТОВ

А.А. Лобанов, Е.Н. Константинов, Е.П. Корнена

Кубанский государственный технологический университет, ул. Московская, 2, Краснодар, 350072 (Россия)
e-mail: lobanov-alex@mail.ru

Фосфолипидный концентрат, являющийся отходом процесса гидратации подсолнечных масел, является перспективным растительным сырьем для получения лецитина и ряда фосфолипидных продуктов, которые используются в пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности. Широко распространенной технологии модификации подсолнечного фосфолипидного концентрата путем четырехкратной обработки ацетоном присущи следующие недостатки: недостаточно высокое качество продукта, обусловленное повышенным остаточным содержанием масла в нем; высокий расход ацетона и получение больших количеств низкоконцентрированной мисцеллы и, как следствие, большие энергозатраты на регенерацию ацетона.

Основная цель настоящей работы – совершенствование технологии модификации подсолнечного фосфолипидного концентрата с целью повышения качества продукта и снижения затрат растворителя. Для этого был всесторонне изучен процесс модификации, который заключается в экстракции ацетоном масла и нежелательных примесей из подсолнечного фосфолипидного

концентрата. Предложено проводить процесс экстракции в две стадии. На первой – предварительное однократное обезжиривание фосфолипидного концентрата ацетоном с получением твердых частично обезжиренных фосфолипидов. На второй – противоточная экстракция масла ацетоном из частично обезжиренных фосфолипидов.

Исследования показали, что применение усовершенствованной технологии модификации фосфолипидного концентрата позволяет снизить остаточное содержание масла в фосфолипидном продукте на 1,5–2,0% и снизить расход ацетона на 25–30%.

На основании полученных экспериментальных данных ведется разработка нового непрерывного экстрактора, позволяющего реализовать обе стадии процесса экстракции масла из фосфолипидного концентрата. Сложность состоит в том, что частицы полуобезжиренных фосфолипидов имеют малые размеры 0,05–1,0 мм и в настоящее время отсутствуют промышленные экстракторы непрерывного действия, способные работать с частицами столь малых размеров.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ МЕТОДОМ СОРБЦИИ НА ОТХОДАХ ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА

В.В. Петрова, И.С. Гелес, Л.А. Алешина, Л.А. Луговская, С.В. Логинова

Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, 185640 (Россия) e-mail: LiubovL@psu.karelia.ru

Гальванотехника – одно из наиболее перспективных направлений металлообработки в современной промышленности. Качество гальваностоков определяется химическим составом рабочих ванн. Основными компонентами гальваностоков являются хлориды и сульфиды тяжелых металлов (Zn, Ni, Cr, Cd, Cu и др.), щелочи и минеральные кислоты, кроме того, используется широкий спектр химических веществ, так называемые добавки.

С развитием гальванотехники возникает ряд проблем по загрязнению окружающей среды, так как сточные воды этого производства содержат большое количество элементов, приносящих вред живой природе и человеку.

Свои позиции пока сохраняют такие процессы, как хромирование, никелирование, цинкование. В первых двух указанных процессах применяются соединения хрома (6+) и никеля (2+), которые являются опасными токсикантами.

Для предотвращения попадания тяжелых металлов в поверхностные воды предусмотрена очистка стоков от промывки изделий и отработанных концентрированных растворов. Из многочисленных способов очистки наибольшее распространение нашла так называемая реагентная очистка, так как другие способы требуют дорогих и дефицитных материалов, их схемы более сложны вследствие необходимости регенерации и поддержания в рабочем состоянии основных элементов: смол, сорбентов, мембран и т.п.

Одним из альтернативных вариантов указанной выше технологии является сорбционная очистка, в том числе ионный обмен, которая реализуется на синтетических полимерах и характеризуется простотой проведения и высокой эффективностью. Однако вследствие высокой стоимости, необходимости регенерации, трудности решения экологических вопросов при получении синтетических полимеров и утилизации отработанных смол эта технология имеет ограниченное применение.

Для Карелии, как и всего экономического региона России, актуальное значение имеет рациональное использование отходов окорки, образующихся на многочисленных деревоперерабатывающих предприятиях.

На основании определенных теоретических предпосылок и опыта изучения возможных направлений использования отходов древесины было выдвинуто положение, согласно которому предусматривалось получение из отходов окорки эффективных сорбентов для очистки стоков от хрома (6+) и никеля (2+).

Нами был разработан лабораторный вариант установки и проведены контрольные эксперименты по очистке сточных вод гальванического производства отходами переработки окорки.

Из отходов окорки выделили кору, которую подвергали определенным обработкам и в измельченном виде (размер частиц не

более 5 мм) загружали в стеклянную колонку внутренним диаметром 40 мм, высотой 500 мм на фильтр из стекловаты. Слой сорбента составлял около 150 мм, а масса в абсолютно сухом состоянии – 35 г. Сорбент оставался всегда погруженным в водную среду. Сверху подавали раствор с различным содержанием ионов никеля со скоростью 180 мм/час. Использовали несколько вариантов сорбента. Эксперимент частично проводили по одноколоночной схеме, часть – по двухколоночной: после первой колонки раствор направляли во вторую для дальнейшей очистки. В лабораторном варианте для контроля процесса сорбции в первой колонке сорбент был разделен на три фильтра, во второй – на два. В сточные воды вводилась добавка углекислого натрия, что повышало значение pH раствора и способствовало повышению уровня сорбции никеля.

Для определения фазового состава минеральной части сорбенты сжигались при температуре 350±20°C, и полученные порошки использовались в качестве образцов для рентгенофазового анализа.

Дифракционные спектры сорбентов во влажном, высушенном и озоленном состояниях были получены при помощи автоматического комплекса ДРОН-4.0 на Mo-Kα излучении (длина волны – 0,7107Å). Образцы рентгенографировались в геометрии на отражение с применением схемы двойной монохроматизации для надежного устранения возможного флуоресцентного излучения. Детектором дифрагированного излучения являлся сцинтилляционный счетчик. Экспериментальная информация в виде углового распределения относительной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей записывалась сопряженной с дифрактометром ЭВМ типа «ИСКРА-1030». Дальнейшая обработка дифрактограмм осуществлялась на ЭВМ при помощи пакетов прикладных программ «BASA» и «X-RAY». Кроме того, на дифрактометре в дискретном режиме были зарегистрированы картины рассеяния, которые использовались для сравнительного анализа состояния структуры исходной влажной коры и сорбентов.

В результате проведенных экспериментов было показано, что кора основных лесообразующих хвойных пород после определенной подготовки может служить высокоэффективным сорбентом при очистке стоков от хрома (6+) и никеля (2+). Если при реагентном способе очистки основная реакция – восстановление хрома (6+) до хрома (3+) – протекает при низкой концентрации шестивалентного

хрома, то при сорбционной очистке последняя может возрастать в десять и более раз. Приготовленный из коры сорбент обладает высокой сорбционной способностью, величина которой сравнима с сорбционной способностью лучших марок синтетических смол, используемых для этих же целей. Так, зольность сорбента возрастает с 2–4.5% в исходном состоянии до 21–23,5%, то есть в 5–11 раз. Это означает, что получаемый минеральный остаток на 70–90% состоит из оксида трехвалентного хрома, что подтверждено данными рентгенофазового анализа.

Было показано, что в результате сорбции ионов $Cr^{(6+)}$ на рентгенограмме коры ели, используемой в качестве сорбента, практически исчезает отражение (002) целлюлозы. Очевидно, высокая сорбция ионов хрома связана с комплексообразующей способностью сорбента и возможностью реализации донорно-акцепторной связи с ионами $Cr^{(6+)}$. Эти процессы осуществляются потому, что именно целлюлоза коры хвойных пород обладает наименьшими размерами областей когерентного рассеяния (блоков мозаики) и минимумом степени кристалличности по сравнению с целлюлозами других составляющих древесины. Большое количество аморфной составляющей означает наличие большой активной поверхности, а значит, и большей способности к перестройке системы водородных связей.

Принимая во внимание практически неограниченные объемы исходного сырья для получения сорбента, его низкую стоимость, отсутствие стадии перехода хром (6+) в хром (3+), высокую сорбцию и возможность утилизации продуктов сорбции путем сжигания с получением в основном оксид хрома Cr_2O_3, можно считать это направление очистки стоков высокоперспективным.

Положительные результаты были также при очистке никель (2+)-содержащих вод. В этом случае также можно очищать растворы с концентрациями никель (2+), гораздо более высокими, чем при реагентном способе очистки. После очистки сточных вод в золе продуктов сорбции содержание никеля составляло 30–35% при незначительном его количестве в исходном состоянии.

ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИСТОСТЕБЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ С ХИМИЧЕСКОЙ КОАГУЛЯЦИЕЙ БЕЛКОВ

Н.И. Пройдак[1], С. Эль-Шахат[1], А.А. Лапин[2]

[1] Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону (Россия) e-mail: nproydak@jeo.ru

[2] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН

Производство комбинированных и искусственных продуктов питания, полнорационных кормов с использованием возобновляемой продукции фотосинтеза является актуальным и перспективным направлением. Одним из возможных путей их получения является технология фракционирования листостебельной биомассы сеяных и луговых трав, сорных растений, отходов растительного происхождения АПК и др. [1–3].

К базовым процессам данной технологии относится коагуляция растительных белков. Результаты априорной информации и собственных исследований показали существенные преимущества химического по сравнению с тепловым, микробиологическим, гидромеханическим и другими способа коагуляции растительных белков [4–6].

При проведении исследований процесса химической коагуляции белков люцерны с одновременной консервацией сухих веществ (СВ) использовалась математическая модель:

$$y_1 = f_1 (x_1; x_2; x_3; x_4; x_5), \quad (1)$$

где y_1 – функция отклика; x_1 – фаза вегетации люцерны; x_2 – вид коагулянта; x_3 – доза коагулянта; x_4 – вид консерванта; x_5 – доза консерванта.

Искомая функция отклика y_1 в виде коэффициента коагуляции белков $K_к$ рассчитывалась при помощи следующего соотношения:

$$Кк = Мпр / Мпl, \quad (2)$$

где $M_{пр}$ и M_{nl} – массы протеина в протеиновой пасте и очищенном зеленом соке.

Для определения функций отклика – коэффициентов коагуляции $K_к$ при различных сочетаниях варьируемых факторов x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 (табл.), использовалась матрица трехуровневого плана второго порядка Бокса-Бенкина, содержащая 46 опытов. Результаты экспериментальных исследований химической коагуляции белков очищенного зеленого сока люцерны обрабатывались при помощи соотношения (2). Оценка ошибки параллельных опытов, проведенная на основании критерия Кохрена, подтвердила однородность дисперсии. После проверки значимости коэффициентов регрессии при помощи критерия Стьюдента получена математическая модель процесса химической коагуляции очищенного зеленого сока люцерны с одновременной консервацией СВ:

$$y_{12} = 0{,}808 + 0{,}058x_2 + 0{,}04x_3 + 0{,}046x_4 + 0{,}107x_5 - 0{,}057x_1x_2 - 0{,}022x_2x_4 - 0{,}035x_2x_5 - 0{,}041x_3x_4 - 0{,}02x_1^2 - 0{,}083x_3^2 - 0{,}05x_4^2 - 0{,}081x_5^2. \quad (3)$$

Проведенная при помощи F-критерия Фишера проверка подтвердила гипотезу об адекватности математической модели (3), так как $F_{расч.} = 16{,}1069 < F_{табл.} = 19{,}47$.

Кодированные значения и интервалы варьирования факторов

Наименование фактора	Кодированные значения			Размерность
	-1	0	+1	
Фаза вегетации – x_1	Бутонизация	Начало цветения	Цветение	---
Вид коагулянта – x_2	Концентрат низкомолекулярных кислот (КНМК)	Уксусная кислота	Муравьиная кислота	---
Доза коагулянта – x_3	0,2	0,6	1,0	%
Вид консерванта – x_4	Хлорная известь	Пропионовая кислота	Формальдегид	---
Доза консерванта – x_5	0,1	0,4	0,7	%

Для определения максимальных значений коэффициентов коагуляции белков $\hat{K}_K$ проводилось исследование математической модели (3) на оптимум путем расчета на ЭВМ их величин для каждого из трех значений качественного фактора x_2 (–1; 0; +1) при следующих ограничениях и шагах вычислений остальных варьируемых факторов:

$y_1 = \hat{K}_K \to max$ для $x_2 = 1$; $x_2 = 0$; $x_2 = +1$:

при : x_1 [–1; +1] , шаг j = 1,0; x_3 [–1; +1] , шаг j = 0,05 (0,02%);

x_4 [–1; +1] , шаг j = 1,0; x_5 [–1; +1] , шаг j = 0,066 (0,02%).

При помощи модели (3) для каждого вида коагулянта получены следующие оптимальные значения остальных факторов, обеспечивающих максимальную величину коэффициента коагуляции белков $\hat{K}_K$: – при использовании КНМК ($x_2 = -1$) коэффициента коагуляции белков $\hat{K}_{K max}$ равен 0,861 при x_1 = 1,0, x_3 = 0,1 (0,64%), x_4 = 1,0, x_5 = 0,65(0,595%); - при использовании уксусной кислоты ($x_2 = 0$) $\hat{K}_{K max}$ = 0,85 при x_1 = 0, x_3 = 0,3 (0,72%), x_4 = = 0, x_5 = 0,65 (0,595%); при использовании муравьиной кислоты (x_2 = +1) $\hat{K}_{K max}$ = 0,943 при x_1 = -1,0, x_3 = –0,25 (0,5%), x_4 = 0, x_5 = 0,452 (0,5356%).

Проведенная в опытно-хозяйственных условиях химическая коагуляция очищенного зеленого сока люцерны в режимах, соответствующих расчетным оптимальным значениям варьируемых факторов, подтвердила результаты экспериментальных исследований.

На основании полученных результатов Проблемной НИЛ ДГТУ совместно с ВНИИКормов и ВНИИКОМЖ разработана ресурсосберегающая технология комплексной переработки растительного сырья в продукцию кормового назначения [1]. Технология заключается в дезинтеграции и фракционировании листостебельной биомассы сеяных трав путем их механического обезвоживания на растительный жом и зеленый сок. На следующем этапе в очищенный от растительных примесей зеленый сок в рекомендуемом соотношении вводятся химические вещества, выполняющие коагулирующую и консервирующую функции. Затем смесь очищенного зеленого сока с коагулянтом и консервантом подается в гидроизолированное заглубленное хранилище, в котором она расслаивается на протеиновую пасту и депротеинизированный коричневый сок. В дальнейшем коричневый сок перекачивается в

другое гидроизолированное хранилище. В результате такой переработки зеленого сока в одном из хранилищ постепенно накапливается протеиновая паста для длительного хранения, в другом – коричневый сок для оперативного использования. При необходимости коричневый сок может перерабатываться молекулярной фильтрацией – способом обратного осмоса с получением сконцентрированного и отфильтрованного продуктов.

Результаты многолетней зоотехнической оценки использования протеиновой пасты, растительного жома и коричневого сока в АПК подтвердили экономическую эффективность данной технологии.

Благодарим Министерство образования Российской Федерации за выделение средств по гранту ТОО-6.9-1041, которые были использованны для проведения настоящих исследований.

Список литературы

1. Пройдак Н.И. Ресурсосберегающая технология комплексной переработки листостебельной биомассы сеяных трав // Растительный белок: новые перспективы / Под ред. Е.Е. Браудо. М., 2000. С. 112–166.
2. Пройдак Н.И., Далев П., Наприенко Н.А. Комплексная переработка ботвы сахарной свеклы // Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования: Труды IV Междунар. симпозиума, Пущино, 20–24 июня. М., 2001. Т. 3. С. 588–590.
3. Kim S.H., Proydak N., Shin B.S. Treatment of Chinece Cabbage Juice // Inter. Conf. on Agr. Mach. Eng. ICAME/SIEMSTA. 2000. Proc. Seoul, Korea, 2000. P. 291–300.
4. Proydak N.I., Kireeva V.V. Hydromechanic Process for Production of Chloroplastic and Cytoplasmic Protein Fractions from Green Alfalfa Juice // Leaf Processing and Fractionation: Proc. of the Fourth Inter. Conf. on Leaf Protein Research. Sydney, 1993. P. 115–120.
5. Proydak N. Advanced Engineering in Processing of Leafstalk Biomass of Sown Grases // Intern. Conf. on Agr. Mach. Eng. Proc., Vol. III. Seoul, Korea. 1996. P. 711–714.
6. Ohshima M., Proydak N., Nishino N. Effect of Addition of Lactic Asid Bacteria or Previously Fermented Juice of the Yield and the Nutritive Value of Alfalfa Protein Concentrate Coagulated by Anaerobic Fermentation // J. Animal Science and Technology. Japan. 1997. №9. P. 820–826.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДИФФУЗИОННЫЙ СОК САХАРНОЙ СВЕКЛЫ

Д.В. Рыжков

Кубанский государственный технологический университет,
ул. Московская, 2, Краснодар, 350072 (Россия)
e-mail: denis_box@mail.ru

В настоящее время известно много способов очистки диффузионного сока, но в практической деятельности находят распространение только наиболее экономичные и простые. Такими являются способы, основанные на воздействии электрического поля (электродиализ и электрофильтрование [1–2]). Однако они требуют наличия ионообменных мембран и электродов, гранулированных материалов (силикагель, обожженная глина, керамзит), что влечет за собой существенные материальные затраты.

В настоящее время количество публикаций, связанных с эффектами нетеплового воздействия электромагнитных полей ЭМП на биологические системы, растет. Факт высокой биологической активности слабых переменных магнитных полей крайне низкочастотного диапазона в настоящее время не вызывает сомнения [3].

Но механизм этого воздействия до сих пор не ясен. Сложность исследований подобного рода явлений, по-видимому, обусловлена тем, что помимо эффектов, связанных с взаимодействием биосистемы с ЭМП, возможны другие неучтенные слабые воздействия.

Нами исследовалось воздействие ЭМП, крайне низкочастотного диапазона на диффузионный сок с целью увеличения его чистоты. Так, при воздействии на диффузионный сок ЭМП крайне низкочастотного диапазона нами зафиксировано увеличение чистоты раствора на 1–1,5 по сравнению с контролем (контролем являлся диффузионный сок, не подвергавшийся обработке ЭМП).

Опыты проводились при температуре диффузионного сока 20°С.

Обработанный ЭМП крайне низкочастотного диапазона диффузионныйсок помещался в стеклянной посуде в экранированную камеру. ЭМП создавалось катушкой с индуктивностью L = 0,3Гн.

Согласно полученным экспериментальным данным обработка диффузионного сока электромагнитным полем с привелечением магнитной индукции равной 0,5 мТл, приводит к уменьшению чистоты раствора, при увеличении магнитной индукции до 1 мТл чистота контрольного и обработанного растворов становится одинаковой, при дальнейшем увеличении магнитной индукции до 2,5 мТл чистота обработанного раствора превосходит контрольный на 3,5%.

В результате экспериментов было установлено, что время обработки следует выбирать порядка 40–50 мин при величине магнитной индукции 2,5 мТл.

В настоящее время существуют несколько гипотез, объясняющих воздействие ЭМП нетепловых интенсивностей на биосистемы. Таковыми являются: ориентационная, жидкокристаллическая, концентрационная, гипотезы о взаимодействии магнитного поля с находящимися в растворе ферромагнитными частицами, гипотеза «спинового запрета» и др. [4]. Однако единого подхода к решению этой проблемы не выработано.

Обнаруженный способ увеличения чистоты диффузионного сока сахарной свеклы в случае его внедрения на предприятиях сахарной промышленности позволит уменьшить себестоимость выпускаемой продукции, так как по предварительным оценкам энергетические затраты установки, предназначенной для обработки 1 т сока, сопоставимы с работой современного радиоприемника.

Экологическая безопасность используемого метода может быть обеспечена при размещении излучателя в заземленную герметичную емкость, выполненную из магнитного материала (стали).

Проведенные исследования требуют дальнейшего развития как в аспекте, относящимся к фундаментальным исследованиям, так и в плане внедрения способа в существующий технологический цикл.

Список литературы

1. Бажал И.Г. и др. Очистка сахарных растворов в электрическом поле // Пищевая промышленность. 1983. №4. С. 24–26.
2. Матвиенко А.В., Садыч А.В., Купчик М.П. К вопросу экстрагирования сахарозы из свеклы в электрическом поле // Промышленная технология. 1990. №6. С. 62–64.
3. Мартынюк В.С. К вопросу о синхронизирующем действии магнитных полей инфранизких частот на биологические системы // Биофизика. 1992. Т. 37. Вып. 4. С. 669–672.
4. Кузнецов А.Н., Ванаг В.К. Механизм действия магнитных полей на биологические системы // Серия биологическая. 1987. №6. С. 814–825.

РАЗВИТИЕ НЕПРЕРЫВНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ В АППАРАТАХ «КАМЮР» ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ПЕРЕХОДА К БЕСХЛОРНОЙ ОТБЕЛКЕ (TCF)

В.И. Рябчиков

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая Академия им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 195021 (Россия) e-mail: seva@mail.lanck.net

В настоящее время для производства волокнистых полуфабрикатов из древесины щелочными способами широко используются варочные котлы непрерывного действия типа «КАМЮР». Общее количество установок типа «КАМЮР» достигает в мире порядка 400. Они вырабатывают около 75 млн т в год различных волокнистых полуфабрикатов, что составляет более 60% от общего производства технической целлюлозы в мире.

Ужесточение норм по охране природы, требований по сокращению выбросов вредных хлорсодержащих веществ в водоемы, повышение экспортного потенциала продукции целлюлозно-бумажной промышленности вызвали необходимость в 1980-х гг. разработки схем отбелки целлюлозы без применения хлора и его соединений. Чтобы сократить расходы хлора и других химикатов, при отбелке прежде всего попытались снизить жесткость целлюлозы (число Каппа) в процессе варки в самом варочном котле. Однако существенное уменьшение жесткости целлюлозы путем интенсификации термомеханической обработки древесины в варочном котле по традиционной технологии приводило к существенному снижению выхода, вязкости целлюлозы, к ухудшению показателей механической прочности и в конечном итоге к увеличению экономических затрат производства, но мало сокращало расходы химикатов при отбелке целлюлозы до требуемой белизны. В результате возникла проблема, как снизить жесткость целлюлозы в процессе варки для белимых полуфабрикатов, существенно не потерять их выхода и показателей механической прочности, т.е. повысить селективность делигнификации древесины. В решении этой задачи существенную помощь оказал инжекционный метод варки, открытый еще в 1940-х гг. При этом способе в котел в начале варки задается лишь часть активной щелочи,

необходимой для получения требуемой жесткости целлюлозы. Остальное количество инжектируется (подается) в течение варки небольшими порциями. В результате в варочном растворе обеспечивается постоянная концентрация активной щелочи более низкая, чем при обычной варке в начале процесса, но более высокая к ее концу. В итоге получали целлюлозу практически с таким же выходом и показателями механической прочности, как и при обычной варке, но с более низкой жесткостью. Для применения этой технологии в непрерывной варке целлюлозы в котлах типа «КАМЮР» было предложено подавать часть щелочи прямотоком сверху котла, а остальную часть – снизу варочной зоны противотоком по варочной зоне. По литературным источникам применение подобной технологии дало возможность выровнять профиль изменения концентрации растворенного лигнина в щелоке внутри котла. Степень делигнификации хвойной целлюлозы при этом увеличивалась на 6–8 единиц Каппа, а лиственной целлюлозы на – 3–4.. Эта технология получила название способа модифицированной сульфатной варки (МСС). Для усиления эффекта по снижению жесткости целлюлозы от применения технологии МСС в дальнейшем возникла идея использовать одновременно зону горячей диффузионной промывки варочных котлов типа «КАМЮР» и для проведения промывки, и для продления фазы остаточной делигнификации целлюлозы при температуре 130–140°С за счет добавки в промывной щелок (в нижнюю промывную непрерывную циркуляцию), движущегося противотоком к массе снизу котла, небольшой части белого щелока. Этот метод получил название продленной модифицированной непрерывной сульфатной варки целлюлозы (ЕМСС). Положительные результаты от применения методов МСС и ЕМСС в котлах типа «КАМЮР» привели к дальнейшему усовершенствованию технологии по уменьшению жесткости белимых целлюлоз без заметного снижения их выхода. Было установлено, что на свойства получаемой в процессе варки целлюлозы очень сильно влияет концентрационно-временной профиль растворения в щелоке лигнина и других органических веществ древесины. Результаты этих исследований показали, что улучшение показателей варки по снижению жесткости целлюлозы может быть достигнуто посредством минимизации концентрации растворенных лигнина и органики в ходе основной стадии делигнификации путем их вывода из процесса по мере их образования. Оказалось, что

растворенная органика в варочном щелоке снижает конечный выход целлюлозы, показатели механической прочности, а также поглощает активные варочные химикаты в ходе нежелательных вторичных реакций в процессе варки. Эти сведения послужили основой для разработки новой технологии процесса непрерывной варки, так называемой технологии с низким содержанием растворенной органики (Lo Solids).

Принципы технологии Lo Solids могут быть суммированы в виде следующих утверждений:

- концентрация растворенного лигнина в варочном щелоке должна быть, сколько возможно, мала, особенно в конце варки;
- концентрация щелочи должа быть по возможности малой и равномерной по всей продолжительности варки;
- концентрация сульфида натрия должна быть, сколь возможно, высокой, особенно в начале основной стадии делигнификации;
- ионная заряженность щелока должна быть, сколь возможно, низкой, особенно в конце варки.

Выполнение этих принципов существенно улучшает селективность варки (отношение количества растворенных за определенное время углеводов к количеству растворенного за то же время лигнина). Было также показано, что дополнительное улучшение показателей селективности варки может быть достигнуто при увеличении времени варки за счет снижения ее максимальной температуры и начальной концентрации активной щелочи. Это одна из разновидностей технологии Lo Solids, получившая название изотермической варки по всему котлу (ITC, разработанная шведской фирмой Kvaerner Pulping AB). По литературным источникам, внедрение указанной технологии на двухсосудном котле «КАМЮР» с паро-жидкостной фазой дает возможность снизить жесткость хвойной целлюлозы по сравнению с обычной прямоточной варкой с 30 до 18–20 единиц Каппа, лиственной – с 18–22 до 13–15 единиц Каппа без снижения качества целлюлозы.

Техническая реализация принципов новой технологии Lo Solids на котлах типа «КАМЮР» осуществляется распределением подачи общего количества белого щелока в заданном соотношении во все нагревательные варочные и промывные циркуляции, обеспечением противотока варочного и промывного щелока снизу вверх по котлу и

удалением растворенного лигнина в процессе варки путем отбора отработанного черного щелока из нескольких точек варочного котла. Такая технология позволяет получить белимые целлюлозы с наиболее низкой жесткостью, но с наименьшим разрушением целлюлозы, с большей сохранностью гемицеллюлоз и с более легкой отбеливающей способностью кислородом, двуокисью хлора, озоном и перекисью водорода.

Внедрение современных технологий MCC, EMCC, ITC и Lo Solid на котлах типа «КАМЮР» и установка реакторов для кислородной делигнификации в Скандинавии, Западной Европе и Америке дали возможность перейти на схемы отбелки без применения молекулярного хлора путем замены его двуокисью хлора (технология ECF) и к полностью бесхлорной технологии отбелки с применением озона и перекиси водорода (технология TCF). В настоящее время в странах Скандинавии и Западной Европе отбелка с использованием элементарного хлора практически полностью прекращена.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИМОНОВ СОРТА «ЯЛОНГОЧ»

Л.Н. Семенова, Д.А. Мирсагатова, С.А. Васильева, Г.Д. Ахымбетова, И.Н. Рубан, Н.Л. Воропаева, С.Ш. Рашидова

Институт физики и химии полимеров Академии наук Республики Узбекистан, ул. Абдулла Кодирий, 7б, Ташкент (Республика Узбекистан) e-mail: polymer@online.ru

Одной из важнейших народнохозяйственных задач Республики Узбекистан является получение пектина и эфирных масел из различных видов растительного сырья. Потребность в этих продуктах намного превосходит их промышленное производство. Одним из перспективных источников получения этих продуктов являются цитрусовые, в частности, лимоны сорта «Ялонгоч» местной селекции.

Данные по математическому модулированию влияния различных факторов на процесс экстракции и на физико-химические свойства выделяемых пектинов малочисленны и часто противоречивы.

В связи с этим одним из приоритетных направлений исследований в области производства пектинов является подбор новых технологий, а также выявление оптимальных условий гидролиза – экстрагирования растительного сырья на основе моделирования процесса с целью выделения пектинов с различной степенью этерификации, а также создание технологии комплексной переработки лимонов местной селекции [1–7].

В лабораторных условиях нами проведены технологические работы с использованием метода планирования эксперимента по получению концентратов лимонного сока, эфирных масел с последующим выделением пектиновых веществ.

При получении пектиновых веществ из кожуры лимонов одним из необходимых условий является удаление эфирных масел, переходящих при гидролизе протопектина в конечный продукт и загрязняющих его.

Изучен процесс экстракции эфирных масел серным эфиром, ацетоном, этиловым спиртом с использованием метода планирования эксперимента. Экстракцию эфирных масел проводили при температуре кипения растворителей. Основными переменными величинами были x_1-продолжительность процесса экстракции и x_2-соотношение количества кожуры к количеству экстрагента. С изменением природы растворителя (серный эфир, ацетон и этиловый спирт) величина выходного параметра увеличивается.

Процесс экстракции эфирных масел изучался с применением метода полного факторного эксперимента 2^2 с использованием расширенной матрицы планирования (растворитель – диэтиловый эфир). После проверки на адекватность уравнение имеет вид:

$$y = 3{,}9275 + 0{,}9475x_1 + 0{,}7875\ x_2 + 0{,}7075\ x_1\ x_2.$$

Проверка показала, что уравнение адекватно описывает эксперимент. Оптимизация процесса проводилась методом координатного подъема: задача оптимизации сводится к многомерной задаче отыскания экстремума функции двух переменных. Было получено $x_{1max} = 6 : 0$, $x_{2max} = 1 : 4$. Значение **y** при этом составило 6,2. Полученный расчетный оптимальный уровень входил в состав проведенной серии опытов, что подтверждает правильность проведения экспериментов.

По аналогичной схеме были проведены исследование и оптимизация процесса по экстракции эфирных масел из кожуры лимона ацетоном и этиловым спиртом.

После проведения статистического и регрессионного анализа, проверки на адекватность модель имела следующий вид: $y = 5{,}34 + 0{,}89x_1 + 2{,}24x_2 + 0{,}53x_1x_2$, где x_1 – время проведения эксперимента; x_2 – соотношение т : ж; у – выход эфирных масел, %.

Поиск оптимальных регулируемых технологических параметров проводятся методом спирального координатного подъема по схеме многомерного отыскания экстремума функции двух переменных. Оптимальный уровень оказался следующим $x_{1max} = 1$; $x_{2max} = 1$. Расчетный оптимальный уровень совпал с полученным экспериментальным, что подтверждает правильность проведения экспериментов.

Полученные образцы пектинов из цитрусовой кожуры, освобожденной от эфирных масел, отличались отсутствием желтого окрашивания, высокой степенью этерификации 63–67%, высоким содержанием уроновых кислот (уронидная составляющая – 87%).

Другим важным технологическим этапом является получение лимонной кислоты из концентрированного лимонного сока. Процесс вакуум-концентрирования лимонного сока описывается следующим адекватным уравнением регрессии:

$$y = 0{,}475 - 0{,}105x_1 + 0{,}005x_2 - 0{,}073x_3 - 0{,}005x_1x_2 - 0{,}003x_1x_3 + 0{,}013x_2x_3$$

Z_1 – температура вакуум – концентрирования, °С; x_2 – давление, мм рт.ст.; x_3 – продолжительность вакуум-концентрирования, мин.

Поиск оптимальных параметров процесса вакуум-концентрирования проводился диссоциативно-шаговым методом (ДШМ). Оптимизация проводилась на основе уравнения, полученного для кодированных переменных.

Минимум достигается при следующих значениях уровней управляемых факторов: $x_{опт} = \| \ +1;-1;+1 \ \|$.

Поиск максимума также проводился по схеме ДШМ. Максимум достигается при следующих значениях уровней управляемых факторов: $x_{опт} = \| \ -1; +1; -1 \ \|$.

Осуществленное в лабораторных условиях математическое моделирование и полученные на его основе расчетные оптимальные технологические параметры ведения процесса вакуум-концентрирования лимонного сока легли в основу проведения укрупненных полупромышленных экспериментов на вакуум-выпарных установках.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что содержание лимонного сока в плодах лимона сорта «Ялонгоч» находится в пределах 46% от веса, что составляет значительную часть от исходной массы и представляет интерес в области переработки для получения натуральных соков или производства напитков. Кроме этого, высокое содержание в исходном соке лимонной кислоты (4–5%) и моносахаров (3–4 %) с комплексом витаминов (РР, В, С, А и др.) повышают их питательную ценность.

Разработанная нами комплексная переработка лимонов с целью получения пектиновых веществ и эфирных масел из кожуры лимона предусматривает выделение лимонного сока с последующим вакуум-концентрированием его до максимального содержания в концентрате лимонной кислоты, 22–25%. Методом планирования эксперимента проведено математическое моделирование и оптимизация процесса вакуум-концентрирования. Полученная математическая модель показала, что наибольшее влияние на процесс концентрирования оказывает температура, затем продолжительность, в меньшей степени – давление. Модель была использована для определения значения отклика в точках области экспериментирования, в которых не проводились эксперименты (задача интерполяции), и в точках вне области экспериментирования (задача экстраполяции). Расчеты показали, что при проведении опытов были учтены все уровни изменения управляемых технологических параметров. Рассчитанные по математической модели оптимальные параметры ведения процесса позволили достичь наименьшей и наибольшей скорости вакуум-концентрирования лимонного сока. Наименьшая скорость – // 60°С 5 мм рт. ст. 1 ч 28 мин $\rightarrow$ 0,25, наибольшая скорость – // 40°С 15 мм рт. ст. 45 мин $\rightarrow$ 0,65

Проведенные исследования необходимы для разработки усовершенствованной технологии получения пектиновых веществ различного назначения, так как при комплексной переработке плодов с

получением таких ценных продуктов, как эфирные масла, натуральный лимонный сок и последующим использованием отходов в качестве кормовых добавок значительно снижается себестоимость пектиновых веществ, что дает возможность получать их в республике, и не только отказаться от их импорта, но и начать экспорт в СНГ и страны Юго-Восточной Азии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. М.-Л., 1989.
2. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.; Л., 1985.
3. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., 1985. С. 158–168
4. Лазуревский Р.В., Терентьева И.В., Шашмурин А.А. Практические работы по химии природных соединений. М., 1968. 111 с.
5. Ермаков Л.И., Арасимович В.В., Ярош Н.П. и др. Методы биохимических исследований растений. М., 1987, 133 с.
6. Нученбаев М., Иванов А.З. Основы планирования научно-исследовательского эксперимента. Ташкент, 1993. С. 258–266.
7. Закчейли А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. М., 1982. 288 с.

ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ В ДИСПЕРСНО-КОЛЬЦЕВОМ ПОТОКЕ

Н.А. Войнов[1], Е.В. Сугак[2]

[1]Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) e-mail: voin@siberianet.ru

[2]Сибирская аэрокосмическая академия им. академика М.Ф. Решетнева, Красноярск (Россия) e-mail: evs2@mail.ru

На предприятиях гидролизной, лесохимической и целлюлозно-бумажной отраслей промышленности из-за несовершенства технологических процессов и оборудования в атмосферу поступают

выбросы, содержащие различные по токсичности газы, пары органического происхождения, мелкодисперсные капли жидкости и твердые частицы.

Вредные примеси, выделяемые в атмосферу предприятиями отрасли, можно условно разделить на следующие группы: твердые частицы; аэрозоли щелочей и кислот; кислые компоненты (SO_2, SO_3, CO_2, H_2S); оксиды азота; оксиды углерода; соединения хлора (Cl_2, ClO_2, HCl); аммиак и другие азотные соединения; метилсернистые соединения; скипидар; спирты; фурфурол; метанол и др. Большинство промышленных выбросов предприятий отрасли имеют многокомпонентный состав, что осложняет их очистку и требует оптимального решения в каждом конкретном случае.

Кроме того, объемные выбросы предприятий химической и биохимической переработки древесины содержат смесь газов с низкой концентрацией, что обусловливает их невысокую растворимость, требует больших расходов абсорбентов и применения аппаратов с высокой производительностью. Пылегазовые выбросы содержат большой процент пыли с диаметром частиц менее 2 мкм, очистка которых в обычных аппаратах малоэффективна. Сложность организации очистки газов на предприятиях гидролизной промышленности заключается также в необходимости одновременного удаления из газа газообразных и дисперсных (твердых или жидких) компонентов при поддержании оптимальной температуры процесса.

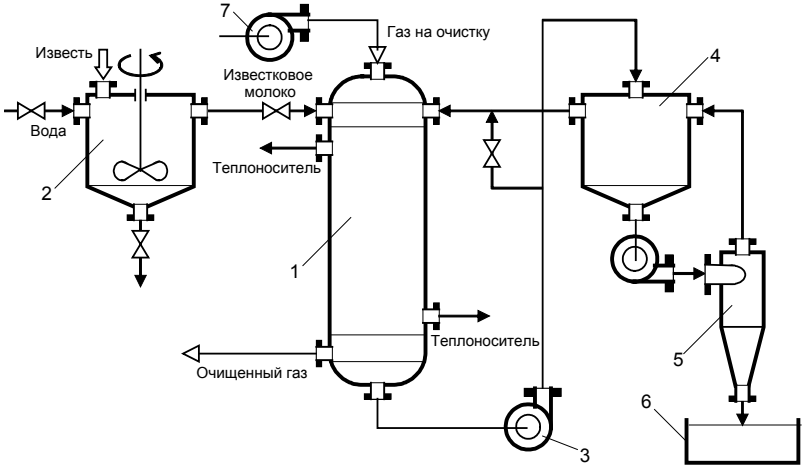
Сравнительный анализ известных методов очистки (абсорбционных, адсорбционных, каталитических и термических) показывает, что для осуществления комплексной очистки газа наиболее приемлем абсорбционный («мокрый») способ. Мокрая очистка не требует дополнительной подготовки газов и применения дорогостоящих катализаторов или адсорбентов, позволяет одновременно проводить очистку от газовых выбросов и дисперсных частиц при оптимальном температурном режиме.

Наиболее эффективно использование пленочного способа обеспечения контакта газа с жидкостью, стекающей в виде пленки по твердой поверхности. Особый практический интерес для повышения интенсивности массообменных процессов в пленочных трубчатых аппаратах представляет режим с высокой интенсивностью взаимодействия фаз, т.е. дисперсно-кольцевой режим. Увеличение площади поверхности контакта фаз за счет интенсивного

волнообразования и дробления пленки в турбулентном режиме является одним из перспективных способов повышения эффективности работы пленочных массообменных аппаратов при очистке газовых выбросов.

В этой связи изучены основные закономерности гидродинамических, тепло- и массообменных процессов в жидкой и газовой фазах при восходящем и нисходящем дисперсно-кольцевом течении газожидкостного потока [1–8]. Получены зависимости для определения области дисперсно-кольцевого режима, доли уноса, средней толщины пленки, коэффициентов гидравлического сопротивления, тепло- и массоотдачи и расчета эффективности улавливания дисперсных частиц пленкой и каплями жидкости.

Проведены опытно-промышленные исследования очистки газовых выбросов известковой печи АО «Красноярский БХЗ». На основании полученных данных рассчитан промышленный пленочный трубчатый аппарат для очистки 30000 м^3/ч газа известковой печи, разработана технологическая схема (рис.) и рабочие чертежи. Некоторые результаты исследований представлены в таблице.



Технологическая схема очистки дымовых газов известковой печи:
1 – пленочный абсорбер; 2 – сборник; 3 – насос; 4 – отстойник;
5 – гидроциклон; 6 – шламосборник; 7 – вентилятор

Результаты опытно-промышленных испытаний

№	Наименование показателя	До очистки	После очистки	Эффектив-ность, %	Примечание
Гладкая труба диаметром d = 102 *мм*, длиной L = 3 *м*					Расход жидкости 3,5 $м^3$/ч, извести – 0,5 кг на 50 л воды, скорость газа 10–15 м/с
1.	Концентрация пыли, *мг/м*^{3}	18	3,6	80,0	
2.	Концентрация NO_2, *мг/м*^{3}	29	5,0	82,8	
3.	Концентрация SO_2, *мг/м*^{3}	76	13	82,9	
Винтовая шероховатость (h = 3 *мм*, s/h = 8), d = 102 *мм*, L = 3 *м*					
1.	Концентрация пыли, *мг/м*^{3}	19	0,95	95,0	
2.	Концентрация NO_2, *мг/м*^{3}	29	3	89,7	
3.	Концентрация SO_2, *мг/м*^{3}	80	8	90,0	

Исследован процесс очистки воздуха пленкой воды от дрожжевой пыли в дрожжевом цехе АО «Красноярский БХЗ» и разработаны технические требования для проектирования. Опробирован вариант очистки отработанного газа ферментеров от частиц субстрата и углекислого газа в пленочном абсорбере при дисперсно-кольцевом режиме, внедрение которого позволит исключить выброс загрязненного газа в атмосферу.

Разработанные авторами пленочные аппараты и технологические схемы для очистки промышленных газовых выбросов обладают высокой эффективностью, большой пропускной способностью по газу и жидкости, сравнительно малыми размерами.

Список литературы

1. Сугак Е.В., Войнов Н.А., Николаев Н.А. Очистка газовых выбросов в аппаратах с иненсивными гидродинамическими режимами. Казань, 1999. 224 с.
2. Войнов Н.А., Сугак Е.В., Николаев Н.А., Воронин С.М. Пленочные биореакторы. Красноярск, 2001. 252 с.
3. Сугак Е.В., Войнов Н.А., Степень Р.А., Житкова Н.Ю. Очистка промышленных газов от газообразных и дисперсных примесей // Химия растительного сырья. 1998. №3. С. 21–34.
4. Сугак Е.В. Моделирование и интенсификация процессов очистки промышленных газовых выбросов в турбулентных газодисперсных потоках: Дис. … докт. техн. наук. Красноярск, 1999. 320 с.
5. Сугак Е.В., Житкова Н.Ю., Войнов Н.А. Расчет брызгоуноса при дисперсно-кольцевом режиме // Вестник СибГТУ. 2000. №1. С. 124–132.
6. Сугак Е.В., Житкова Н.Ю., Войнов Н.А. Расчет брызгоуноса при дисперсно-кольцевом режиме течения газожидкостных потоков // Тепло- и массообмен в химической технологии: Тез. докл. Всерос. науч конф. Казань, 2000. С. 144–145.

7. Сугак Е.В., Войнов Н.А., Житкова Н.Ю. Очистка газовых выбросов от высокодисперсных частиц в дисперсно-кольцевом потоке // Химия растительного сырья. 2000. №4. С. 85–101.
8. Войнов Н.А., Сугак Е.В., Войнов А.Н. Особенности очистки газовых выбросов предприятий по переработке растительного сырья // Проблемы экологии и развития городов: Сб. мат. 2-й Всерос. науч.-практ. конф. Красноярск, 2001. Т. 1. С. 149–154.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Ю.Л. Юрьев, А.В. Растяпин

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 35, Екатеринбург (Россия)
e-mail: facon@mail.ur.ru

В настоящее время одним из распространенных способов переработки видов растительного сырья, позволяющих получать биологически активные препараты и алкогольную продукцию, является экстрагирование водными растворами этилового спирта.

Распространено мнение, что интенсификация массообмена путем нагревания экстракционной смеси до температуры, превышающей 40…45°С, неприменима. Данное утверждение связывалось со значительными потерями биологически активных компонентов сырья вследствие их испарения и термической деструкции, что снизит качество получаемых экстрактов.

Проведенный нами анализ физических и химических свойств экстрактивных и основных действующих биологически активных веществ, анализ стандартных методик по их количественному определению, а также анализ известных способов получения биологически активных препаратов некоторых видов растительного сырья, дал основания предполагать, что распространенное утверждение относительно негативного влияния повышенной температуры на качество экстрактов справедливо не для всех видов растительного сырья.

В качестве первого объекта исследования выбраны широко применяемые как лекарственное и техническое сырье высушенные цветки липы сердцевидной (далее – цветки липы) с прицветными листьями (*Flores Tiliae*). Известно, что основными действующими биологически активными веществами цветков липы являются рутин и дубильные вещества.

В качестве второго объекта исследования выбрана трава одного из дикорастущих представителей семейства *Hypericaceae* (Зверобойные) Уральского региона – *Hypericum perforatum L.* (зверобой обыкновенный), традиционно применяемого в народной и научной медицине, пищевой и парфюмерно-косметической промышленности. Известно, что основными действующими биологически активными веществами травы зверобоя обыкновенного (далее - зверобоя) являются дубильные вещества, рутин и гиперицин.

Существующая промышленная технология экстрагирования предполагает настаивание цветков липы и травы зверобоя с водным раствором этилового спирта концентрацией 50% об. в настойных чанах при периодическом перемешивании экстракционной смеси посредством перекачивания жидкой фазы из нижней части настойного чана в верхнюю (т.е. перетяжкой).

Несмотря на простоту аппаратурного оформления, легкость в управлении оборудованием и сравнительно низкую энергоемкость, существующая технология получения экстрактов цветков липы и травы зверобоя обладает рядом недостатков, наиболее существенным из которых является сравнительно низкая производительность настойных чанов вследствие невысокой скорости протекания в них массообменных процессов. При этом продолжительность процесса экстрагирования растительного сырья в настойных чанах измеряется десятками суток (60 суток – для цветков липы и 12 – для травы зверобоя). Однако имеются литературные данные, что нагревание экстракционной смеси при экстрагировании травы зверобоя водными растворами этилового спирта до температуры 60°С (при условии возврата в систему сконденсированных паров экстрагента) не вызвало ухудшения качества получаемых экстрактов.

В связи с вышесказанным, исследование возможности интенсификации массообмена при экстрагировании цветков липы и травы зверобоя и, как следствие, совершенствование технологии процесса получения растительных экстрактов является актуальной

задачей, решение которой для Уральского региона имеет определенный практический интерес.

Для решения поставленной задачи исследовалась кинетика процесса извлечения экстрактивных и основных действующих биологически активных веществ цветков липы и травы зверобоя водным раствором этилового спирта концентрацией 50% об. при гидромодуле 100, в условиях перемешивания и нагревания экстракционной смеси за различные промежутки времени.

Полученные результаты подтверждают возможность интенсификации массообмена при экстрагировании цветков липы и травы зверобоя водным раствором этилового спирта за счет нагревания и перемешивания экстракционной смеси: продолжительность экстрагирования цветков липы, по сравнению с настаиванием, сокращается более чем в 3500 раз, а травы зверобоя – более чем в 650 раз. При этом степени извлечения экстрактивных и основных действующих биологически активных веществ из обоих видов растительного сырья составляют в среднем 91…93%, что в полной мере удовлетворяет существующим производственным нормативам (при промышленном экстрагировании цветков липы и травы зверобоя в настойных чанах установлена степень извлечения экстрактивных веществ, составляющая не менее 85%). Следовательно, повышенная температура процесса экстрагирования не привела к ухудшению качества получаемых экстрактов.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ СУШКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.П. Орлов, Ю.Л. Юрьев

Уральский государственный лесотехнический университет,
Сибирский тракт, 35, Екатеринбург (Россия)
e-mail: facon@mail.ur.ru

Проблема сушки растительного сырья, в частности, лекарственных растений, имеет несколько аспектов. Естественная сушка такого сырья в мягких условиях позволяет сохранить основную часть масел, пигментов и других ценных компонентов, но может

сопровождаться загниванием материала и получением неоднородного по влажности продукта.

В связи с сезонностью сбора лекарственного сырья необходимо за короткий срок высушить значительное количество материала, что требует больших производственных площадей. Некоторые виды растительного сырья (корни, толстые стебли и т.п.) содержат значительное количество связанной влаги и требуют продолжительной сушки, поэтому непрерывная сушка такого сырья при поддержании достаточного времени пребывания его в аппарате может решить вышеуказанные проблемы.

Существующие варианты конвективной сушки в пневматических, аэрофонтанных, барабанных сушилках и сушилках с псевдоожиженным слоем в той или иной степени могут решить проблему обезвоживания растительного сырья. Сушка до критической влажности не вызывает затруднений, однако при сушке до влажности ниже критической скорость сушки во втором, внутридиффузионном периоде снижается. Использование пневматической сушилки для этих целей хотя и выглядит привлекательным в силу простоты ее конструкции, требует значительной длины аппарата (более 30 м). При этом увеличивается гидравлическое сопротивление, растут энергозатраты и металлоемкость аппарата. Гораздо чаще для глубокой сушки зернистого материала используют аэрофонтанные сушилки, где благодаря циркуляции частиц в аппарате возрастает время их пребывания.

По нашему мнению, наиболее предпочтительной конструкцией является комбинированная сушилка: нижняя часть аппарата выполнена как труба-сушилка, верхняя часть представляет собой конус аэрофонтанной сушилки. Сравнительный расчет процесса сушки, проведенный нами для трех типов аппаратов (труба-сушилка, аэрофонтанная и комбинированная сушилки) показывает [1], что по всем основным показателям (удельный влагосъем, общий объем аппарата, размеры и компоновка) комбинированная сушилка является предпочтительной.

На первом этапе сушки (труба-сушилка) происходит интенсивное удаление поверхностной влаги (при этом труба-сушилка является своеобразным питателем), а на втором этапе (конус аэрофонтанной сушилки) проходит, в основном, внутридиффузионная стадия процесса. Благодаря резкому снижению температуры теплоносителя на первом

этапе температура его может существенно превышать предельное значение, рекомендуемое для естественной сушки.

Испытание промышленного образца комбинированной сушилки, осуществленное на одном из предприятий Тюменской области [2], на материале, сходном по структуре с растительным сырьем, показало его надежность и экономичность. Конечная влажность материала составила 5…8%.

Расчеты показывают, что комбинированная сушилка с диаметром трубы в горловине конуса 300 мм, широкой части конуса – 1,2 м и общей высотой 5…6 м может обеспечить производительность по растительному сырью до 1 т/ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов В.П., Юрьев Ю.Л. Выбор рационального типа конвективной сушилки для измельченной древесины // Лесной журнал. Изв. вузов. 1991. №4.
2. Липунов И.Н., Орлов В.П., Юпатов А.А. Устройство для сушки измельченных растительных материалов / Депон. ВИНИТИ. №2220-В97, 1997.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОТБЕЛКИ БИСУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

С.А. Киреева, Е.А. Мозырева, Б.Н. Дрикер, О.Н. Бердинских, Е.А. Вахонина

Уральский государственный лесотехнический университет, Ленина, 79-17, Екатеринбург (Россия) e-mail: chempro@sky.ru

Одним из перспективных направлений при производстве беленой целлюлозы является применение композиций на основе пероксидных соединений. С целью повышения их стабильности, а, следовательно, экономических показателей, в состав композиций вводят комплексообразователи, связывающие ионы тяжелых металлов, являющихся катализаторами процессов разложения пероксидов. За рубежом в качестве комплексообразователей используются карбоксилсодержащие соединения (ЭДТА, ДТПА), применение

которых имеет ряд недостатков: высокую стоимость и плохую биоразлагаемость. Наиболее приемлемыми аналогами этих соединений, на наш взгляд, являются фосфорсодержащие комплексоны - органофосфонаты.

Целью данной работы является разработка высокоэффективной технологии получения беленой целлюлозы с использованием композиций на основе равновесной пероксоуксусной кислоты и органофосфонатов (ОФ).

Объект исследования – небеленая бисульфитная целлюлоза Краснокамского ЦБК с числом Каппа – 32, белизной – 61 %, степенью полимеризации (СП) – 1120. В качестве ОФ использовали реагент ИОМС (ингибитор отложений минеральных солей), представляющий собой смесь органофосфонатов и выпускаемый Чебоксарским ПО «Химпром» согласно ТУ 2415-124-16670872-96. ОФ вводили, исходя из реального содержания в целлюлозе ионов Fe^{3+}, составляющего 0,007 – 0,008%, при мольном соотношении Fe^{3+} : ОФ = 1 : 3.

Изучено влияние равновесной пероксоуксусной кислоты на процесс делигнификации и отбелки целлюлозы на I ступени. Режим первой ступени отбелки: концентрация массы 10%, pH 4,5–5, продолжительность процесса 90 мин., температура 70°С. Расход отбеливающего реагента зависит от качества исходного сырья и составляет для исследуемой целлюлозы 5% от массы абсолютно сухой целлюлозы (а. с. ц.).

Показатели качества целлюлозы после первой ступени отбелки в присутствии ОФ и без него представлены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что в присутствии ИОМС достигается более полная делигнификация целлюлозы равновесной пероксоуксусной кислотой: число Каппа снижается на 42%, повышается белизна, при этом СП изменяется незначительно. При проведении отбелки без ОФ отбеливающий реагент расходуется не только на основной процесс, но и на процессы каталитического разложения, действует не избирательно, подвергая деструкции целлюлозу (СП снижается с 1120 до 870). Об эффективности использования комплексона на I ступени отбелки свидетельствует содержание в отработанном растворе до 70% неизрасходованного пероксида водорода, входящего в состав равновесной пероксоуксусной кислоты.

Высокое остаточное содержание пероксида водорода в отработанном растворе позволяет рассмотреть целесообразность его использования в качестве отбеливающего реагента на II ступени отбелки. С этой целью экспериментально апробированы три способа II ступени отбелки. Режим одинаков для всех вариантов: pH = 10,5–11,0; температура – 70°С; продолжительность – 90 мин.; концентрация массы – 10 %. Отличительные особенности:

I способ – отбеливающий реагент – пероксид водорода, расход – 3% к массе а.с.ц.;

II способ – отбеливающий реагент – отработанный раствор после 1 ступени отбелки с добавлением раствора пероксида водорода до 3% к массе а.с.ц.;

III способ – отбеливающий реагент тот же, что и для варианта II, но без промывки целлюлозы между первой и второй ступенями.

Таблица 1. Показатели качества целлюлозы после I ступени отбелки

Комплексон	Число Каппа	Белизна, %	Остаточное содержание в отработанном растворе, % от исходного		СП
			CH_3COOOH	H_2O_2	
–	25,0	70,5	3,0	49,8	870
ИОМС	18,6	77,0	10,1	66,8	1040

Данные по отбелке представлены в таблице 2. Из таблицы видно, что значение белизны мало зависит от способа второй ступени отбелки.

Наибольший практический интерес представлял III способ с точки зрения технологичности процесса и сокращения количества промывных вод.

Подготовку образцов для определения физико – механических показателей проводили по ГОСТ 14363.4, разрывную длину определяли по ГОСТ 13525.1–79, сопротивление раздиранию по ГОСТ 13525.3–78, сопротивление продавливанию по ГОСТ 13525,8–78. Данные представлены в таблице 3.

Сравнительно низкие физико-механические показатели целлюлозы обусловлены, по данным микроскопических исследований (ГОСТ 7500-85), породным составом используемой в работе целлюлозы, содержащей до 40% лиственных пород. Следует, однако, отметить, что исключение стадии промывки между ступенями отбелки (способ III) положительно сказывается на физико–механических свойствах целлюлозы. Данное техническое решение защищено патентом РФ № 2179209.

Таблица 2. Влияние условий II ступени отбелки на показатели целлюлозы

Вариант	Число Каппа	Белизна, %
I	10,3	85,2
II	10,0	83,3
III	10,8	82,5

Таблица 3. Физико-механические показатели целлюлозы

Показатели	Небеленая целлюлоза	Беленая целлюлоза		
		I способ	II способ	III способ
Разрывная длина, м	5900	5400	5300	5700
Сопротивление:				
– раздиранию, мН	530	450	430	500
– продавливанию, кПа	196	181	201	214

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ НАТРОННАЯ ВАРКА С ИНГИБИРОВАНИЕМ РАСТВОРЕНИЯ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ

А.В. Вураско

Уральский государственный лесотехнический университет, пр. Ленина, 79, Екатеринбург, 620075 (Россия)

Истощение запасов хвойной древесины обусловливают необходимость использования в качестве технологического сырья лиственных пород древесины или композиции хвойных и лиственных пород. Наибольший интерес с точки зрения переработки на целлюлозу представляет береза, благодаря ее распространенности, высоким показателям механической прочности и хорошим бумагообразующим свойствам получаемых полуфабрикатов. Особенностью строения лиственных пород древесины, в том числе и березы, является сложное строение лигнина. С точки зрения получения полуфабрикатов с высокими показателями механической прочности и хорошим качеством, представляет интерес натронно-антрахинонный способ производства целлюлозы из древесины березы. Лигноцеллюлозные материалы лиственных пород древесины содержат относительно

большое количество гемицеллюлоз. В процессе щелочной варки лигноцеллюлозного материала часть гемицеллюлоз переходит в варочный щелок. Основной причиной потерь холоцеллюлозы при делигнификации в щелочной среде является деполимеризация полисахаридов. Особенно подвержена деполимеризации холоцеллюлоза лиственных пород древесины, которая имеет сложный по строению комплекс лигнина и относительно короткие макромолекулы полисахаридов, таким образом, большая часть гемицеллюлоз теряется. Незначительная часть гемицеллюлоз осаждается на волокне. Для данного исследования была выбрана береза пушистая (Betula Pubescens). Варки проводили в автоклаве с воздушным обогревом. При каталитической варке к раствору едкого натра добавляли дисперсию антрахинона. Используемый в работе антрахинон, получен в лабораторных условиях. Содержание основного продукта 95%. Процесс варки осуществлялся с использованием программирования температуры. Варка проводилась при следующих условиях: расход активной щелочи к а.с.д. 18, 20% (в ед. Na_2O); гидромодуль 4,5; расход антрахинона 0,1% к а.с.д.; максимальная температура варки 170°С; время достижения максимальной температуры 90 мин. Целлюлоза подвергалась анализу по следующим показателям: определение степени делигнификации ГОСТ 10070-74, содержание α-целлюлозы ГОСТ 6840-78, содержание пентозанов TAPPI–223 OS-62, определение средней степени полимеризации ГОСТ 6840-74, определение медного числа по ГОСТ 9418-60. В ходе работы проводили анализ черного щелока с целью определения содержания эффективной щелочи по методу Кульгрена.

При использовании антрахинона повышается избирательность процесса делигнификации, в соответствии с избирательностью увеличивается и выход древесного остатка. Следовательно, за счет селективного удаления лигнина углеводный комплекс древесины меньше подвергается деструкции. В частности, проведенный анализ древесного остатка на содержание в нем α-целлюлозы показывает, что в целлюлозе полученной каталитическим способом α-целлюлозы содержится на 3-4% больше, чем при некаталитической варке при равном содержании лигнина. Зависимость содержания α-целлюлозы от содержания остаточного лигнина можно выразить уравнением $y = 3{,}9302x + 77{,}655$ (величина достоверности аппроксимации

$R^2 = 0{,}9982$) и $y = 2{,}6477x + 76{,}969$ ($R^2 = 0{,}9926$) для некаталитической варки и $y = 3{,}4884x + 80{,}395$ ($R^2 = 0{,}9967$) $y = 1{,}8838x + 81{,}548$ ($R^2 = 0{,}9926$) для варки с катализатором при расходе активной щелочи 18 и 20% соответственно. При каталитических варках средняя степень полимеризации и содержание пентозанов выше, а медное число ниже по сравнению с некаталитической целлюлозой.

В результате расщепления углеводной цепи целлюлозы и гемицеллюлоз образуются органические кислоты, на нейтрализацию которых расходуются гидроксид ионы, находящиеся в варочном щелоке, снижая тем самым концентрацию эффективной щелочи. В ходе работы выявлено, что при каталитической варке содержание эффективной щелочи в отработанном черном щелоке выше, чем при варке без катализатора при достижении одной и той же степени делигнификации.

При производстве бумаги присутствие гемицеллюлоз в волокне желательно. В данном случае важно затормозить растворение гемицеллюлоз из древесины, обрабатываемой в щелочном растворе, сохранить максимальное количество гемицеллюлоз в получаемой целлюлозе. Целлюлоза, содержащая большое количество гемицеллюлоз при размоле быстрее приобретает необходимую прочность, чем с низким содержанием. Отливки из такой целлюлозы характеризуются высоким показателем разрывной длины, и несколько сниженным показателем сопротивления раздиранию.

Влияние расхода активной щелочи, времени варки и наличия катали–затора на физико-механические показатели натронной целлюлозы из древесины березы при степени помола 60° ШР и массе 1 м^2 75 г

Параметры	Расход активной щелочи, % к а.с.д.	Время варки, мин					
		180		210		240	
		Без антра-хинона	С антра–хиноном	Без антра–хинона	С антра–хиноном	Без антра–хинона	С антра–хиноном
Степень делигнификации	18	37,7	19,3	21,3	15,3	16,9	14,7
	20	27,3	18,7	20,7	14,5	15,3	14,7
Разрушаюшее усилие, Н	18	115,8	122,6	111,3	123,2	106,8	115,4
	20	107,9	114,7	110,2	117,5	105,7	112,8
Разрывная длина, м	18	10300	10950	9900	10900	9500	10500
	20	9600	10200	9800	10450	9400	10300
Сопротивление раздиранию, мН	18	1750	2000	1650	1500	1700	1800
	20	1900	2100	1850	2000	1800	1900
Сопротивление продавливанию, кПа	18	472	489	392	419	375	440
	20	360	387	312	385	316	370

Установлено, что натронно-антрахинонная техническая целлюлоза быстрее подвергается размолу до определенной степени помола, чем некаталитическая. Гемицеллюлозы являются важным компонентом технической целлюлозы. Наличие высокого содержания гемицеллюлоз способствует лучшей фибрилляции волокон без чрезмерного уменьшения длины. Находящийся на поверхности слой гемицеллюлоз обладает повышенной активностью к образованию большого количества межволоконных связей, что приводит к повышению физико-механических свойств отливок натронно-антрахинонной целлюлозы, что представлено в таблице.

В ходе работы установлено, что при использовании антрахинона для натронных варок древесины березы, увеличение выхода происходит: за счет повышения избирательности процесса делигнификации и селективного удаления лигнина, в результате чего углеводный комплекс древесины меньше подвергается деструкции. При использовании антрахинона можно получать целлюлозу с высоким содержанием гемицеллюлоз, что приводит к повышению физико-механических показателей, улучшению бумагообразующих свойств и прочностных показателей.

Часть IV. Экология и химическая переработка растительного сырья

ПОЛУЧЕНИЕ НЕТРАДИЦИОННОГО ТОПЛИВА. ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

М.В. Султанова, А.Я. Агеев, В.П. Ануфриев, Э.В. Файрузова, М.В. Винокуров

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург (Россия), e-mail: biosphera@usfea.ru

В России ежегодно образуется около 130 млн м^3 твердых бытовых отходов или ТБО. Из этого количества промышленной переработке подвергается порядка 3%. Захоронение отходов ведет к загрязнению подземных, а затем поверхностных вод ядовитыми фильтратами, происходит деформация грунта, образование метана, теряются земельные территории. При сжигании мусора, при низких температурах, образуются вредные дымовые газы, содержащие полиароматические углеводороды и диоксины, в составе которых имеются хлорсодержащие компоненты. В настоящее время у нас в стране свыше 45% городских отходов составляют твердые нетоксичные отходы, содержащие более 75% сухих органических веществ, из которых 25–30% - макулатуры и 10–12% – отходов деревообработки и лесопиления. Рациональное и полное использование волокнистых органических отходов растительного происхождения также представляет собой серьезную экологическую проблему.

Наряду с этими вопросами в настоящее время как в России, так и за рубежом очевидна проблема нехватки энергоресурсов. Дефицит источников тепловой энергии в основном связан с тем, что традиционно используемые энергоресурсы, такие как уголь и торф, являются невозобновляемыми в природе видами биотоплива. Поэтому назрела необходимость поиска дополнительных возобновляемых источников энергии.

Одним из основных, многотоннажных компонентов ТБО является макулатура, составляющая 41%, или 299,3 кг на 1 т в Екатеринбурге. Часть макулатуры, которая не может быть регенерирована повторно в бумагу, картон, другие товары народного потребления (макулатура промасленная, битумированная, загрязненная, влагопрочная и пр.), может являться источником нетрадиционных видов топлива.

На кафедре химии древесины и технологии целлюлозно-бумажного производства (ХДиТЦБП) УГЛТА проводятся работы по получению топливных брикетов на основе макулатуры. В работе проведены исследования по изучению элементного состава макулатуры и возможности использования макулатуры в качестве топлива в виде топливных брикетов. Сравнительная характеристика основных видов топлива и предлагаемых топливных брикетов приводится в таблице 1.

Теплотворная способность различных марок макулатуры исследовалась по ГОСТ 147-95, с помощью калориметра типа В–08 МА. Содержание влаги определялось методом постоянного веса в сушильном шкафу. Данные таблицы 1 доказывают, что топливные брикеты на основе макулатуры по многим характеристикам не уступают основным видам топлива.

Элементный состав макулатуры представлен в таблице 2. Для сравнения и дальнейшей экологической в оценки приведены справочные данные по элементному составу традиционно используемых топлив – каменного угля и торфа, в соотношении на горючую массу. Содержание золы (зольность) макулатуры определялось методом прокаливания в муфельной установке.

Таблица 1. Сравнительная характеристика основных видов топлива

Показатель	Влажность, %	Плотность, т/м3	Теплотворная способность, ккал/кг	Эквивалент	
				К условному топливу	К топливному брикету
Условное топливо	–	–	7000	1,0	0,86
Топливные брикеты	10–13	0,9	6000	1,17	1
Торф	35	0,45	2800	2,45	2,143
Каменный уголь	4	0,85	6150	1,14	0,975

Также немаловажное значение при использовании различных видов топлива имеет количество вредных выбросов. Исследования состава выбросов, проводившиеся в лаборатории МОС «Экотоксикологии» (на газоанализаторе типа УГ), от различных видов топлива в сравнении топливными брикетами из макулатуры (в кг на 1 т) сведены в таблицу 3.

Из таблицы видно, что при сжигании топливных брикетов из ТБО выделяется меньшее количество вредных выбросов, загрязняющих окружающую среду, что характеризует их как экологически выгодное топливо.

Эффективность использования топливных брикетов на основе ТБО, по сравнению с торфяными, складывается из более высокой теплотворной способности (6000 ккал/кг); меньших потерь бытового топлива в системе производство–потребитель (1,8%, у торфа – 3,5%), ввиду большей плотности топливных брикетов из ТБО (900 кг/м^3, у торфа 450 кг/м^3) и более высоким КПД устройства для сжигания топливных брикетов.

Таблица 2. Элементный состав макуоатуры

Показатели	Макулатура	Каменный уголь	торф
Углерод, %	40–65	81–90	55–58
Водород, %	5–10	4,7–5,6	5–7
Сера, %	0,10–0,20	0,1–2,2	0,3–0,5
Азот, %	0,05–0,15	0,8–1,1	2,2–2,5
Кислород, %	25–55	9,5–10,9	30–35
Зольность, %	0,2–7,0	6–40	6–12
Хлориды, %	0,01–0,08	–	–
Na + K, %	0,01–0,08	–	–
Влажность, %	8–12	3–8	20–35

Таблица 3. Состав выбросов

Наименование	Топливные брикеты на основе ТБО	Каменный уголь	Торф
Окись углерода (CO)	3,5–4,5	5,6–6,8	3,7–4,3
Летучая зола	25,5–32,5	50,0–55,0	23,5–28,5
Двуокись серы	2,5–3,0	15,8–17,0	3,8–4,5
Оксид азота (NO_2)	0,5–0,6	0,7–0,95	0,4–0,65
Диоксид углерода (CO_2)	1200–1600	2000–3000	1300–1800

Применение топливных брикетов взамен традиционных энергоресурсов позволит получить экономический, энергетический и экологический эффект.

Экономический эффект – отсутствие штрафов за загрязнение; более дешевый вид топлива (себестоимость брикетов в 2,5 раза ниже себестоимости каменного угля и в 1,6 раза ниже торфа.)

Энергетический эффект – дополнительный источник энергии; возобновляемые энергоресурсы.

Экологический эффект – уменьшения загрязнения атмосферы и почвы; уменьшение площадей полигонов, за счет прекращения вывозов отходов; уменьшение вырубки лесов для заготовки дров.

На основе вышесказанного можно сделать вывод, что топливные брикеты на основе ТБО с успехом могут дополнить традиционные виды топлива, что в некоторой мере позволит решить проблему дефицита энергоресурсов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОРФЯНЫХ МЕЛИОРАНТОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ

Т.И. Бурмистрова, Т.П. Алексеева, Н.Н. Терещенко, В.Д. Перфильева

Сибирский НИИ торфа СО РАСХН, ул. Гагарина, 3, Томск (Россия) e-mail: tor@ctc.tsu.ru

В районах с развитой нефтедобывающей и перерабатывающей промышленностью наиболее распространенным загрязнителем окружающей среды является нефть и продукты ее переработки, которые попадают в почву в процессе добычи, транспортировки и хранения. Они ухудшают водный режим и физические свойства почвы, оказывают токсическое действие на рост растений, изменяют почвенный поглощающий комплекс, резко снижают содержание подвижных соединений азота и фосфора. В результате нарушается экологическое состояние и изменяется структура биоценозов.

Ликвидация нефтяных загрязнений осуществляется засыпкой почвы песком, грунтом, выжиганием, вывозом почвы в отвалы. Альтернативным и, по нашему мнению, перспективным направлением очистки почв от нефтяных загрязнений является использование методов деструкции нефти и ее компонентов микроорганизмами торфов. Торф вследствие развитой поверхности и наличия углеводородокисляющих микроорганизмов может служить как сорбентом нефтяных компонентов, так и их деструктором.

Разработанный нами мелиорант на основе активированного торфа предназначен для реабилитации почв, загрязненных углеводородным сырьем, характеризуется высокой степенью деструкции нефтяных углеводородов.

Для активации может быть использован любой торф низинного типа влажностью 55–70% и минеральные добавки, содержащие азот и фосфор.

В настоящей работе исследована эффективность торфяных мелиорантов различных составов при рекультивации нефтезагрязненных почв Нефтеюганского района ХМАО.

Эффективность торфяных мелиорантов оценивалась степенью деструкции нефтяных углеводородов, а также изменениями, произошедшими внутри группы парафино-нафтеновых углеводородов нефти.

Контроль за интегральным изменением массы нефти при биодеградации и определение выходов фракций в процессе колоночного абсорбционного разделения осуществляли гравиметрическим методом.

Количественное определение нефтяных углеводородов проводили двумя методами – весовым и ИК-спектрометрическим.

Мелиоранты на основе активированного торфа показали высокую эффективность при очистке нефтезагрязненных почв. Степень очистки составила от 55 до 88% в зависимости от исходного уровня загрязнения.

Использование торфяных мелиорантов, разработанных в Сибирском НИИ торфа, позволяет в короткие сроки провести рекультивацию нефтезагрязненных почв и вернуть их в хозяйственный оборот.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОКАЗАТЕЛИ ОКИСЛЯЕМОСТИ ОТБЕЛЬНЫХ СТОКОВ КОТЛАССКОГО ЦБК

А.В. Викулин, А.И. Киприанов

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) e-mail: grammat@ppp.delfa.net

Ультразвуковая обработка как способ обезвреживания воды является новым, потенциально значимым направлением. В настоящее время возможности использования ультразвуковой обработки находятся в центре внимания многих компаний, производящих соответствующее оборудование. В ряде университетов США и Европы проводятся интенсивные фундаментальные исследования в области химических эффектов действия ультразвуковых колебаний (звукохимия).

В данной работе использовалась сточная вода с линии отбелки хвойной сульфатной целлюлозы Котласского ЦБК. Ступень отбора – щелочение после обработки Cl_2/ClO_2. Источник ультразвука – генератор УЗДН–2Т. Обработка проводилась в открытом реакторе при частоте $\nu = 22$ кГц и $\nu = 44$ кГц и при непрерывной барботации воздуха в обрабатываемую жидкость. Плотность и интенсивность вводимой в жидкость ультразвуковой энергии составляли 0,45 и 2,3 Вт/см^2 соответственно; температура обрабатываемой воды поддерживалась на уровне 30±5°С.

Исследование показало, что ультразвуковая обработка практически не влияет на химическую окисляемость сточной воды (ХПК) (табл.). В то же время отмечено уменьшение показателя $БПК_{полн}$, а также биохимического показателя N, характеризующего способность сточной воды к биологическому окислению. Поскольку по условиям эксперимента в процессе озвучивания в реактор постоянно барботировался воздух (для поддержания концентрации растворенных в воде газов), параллельно был проведен опыт без УЗК, так как воздух сам по себе может вызывать окисление некоторых органических компонентов, что, как видно из таблицы, отражается на показателях окисляемости.

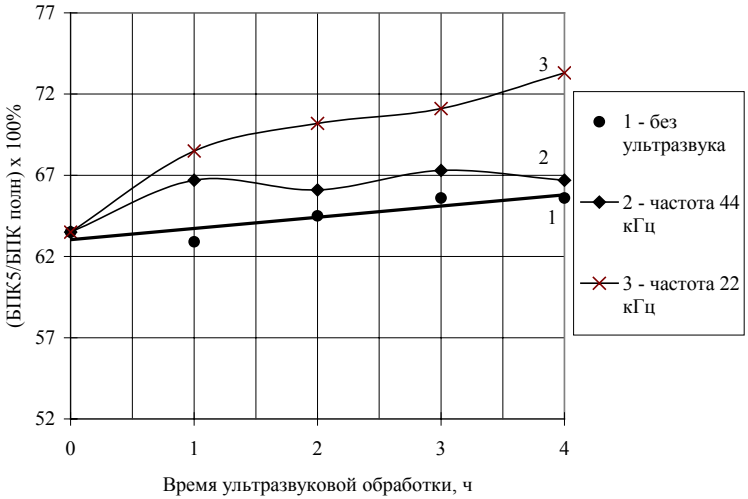
Динамика изменения различных показателей окисляемости сточной воды в течение ультразвуковой обработки.

Время обработки, у.е. времени	ХПК, мгO_2/дм^3			$БПК_{полн}$, мгO_2/дм^3			$N=БПК_{полн}/ХПК$		
	Без УЗК	ν=22 кГц	ν=44 кГц	Без УЗК	ν=22 кГц	ν=44 кГц	Без УЗК	ν=22 кГц	ν=44 кГц
0	1838	1838	1838	504	504	504	0,274	0,274	0,274
1	1845	1851	1831	496	384	456	0,269	0,208	0,249
2	1845	1858	1845	496	376	448	0,269	0,203	0,243
3	1838	1845	1838	488	368	440	0,266	0,200	0,240
4	1831	1838	1845	488	360	432	0,267	0,196	0,234

Полученные данные свидетельствуют о том, что ультразвук вызывает окисление органической части сточной воды, причем наиболее сильный эффект проявляется при ν=22 кГц. Такое влияние частоты можно объяснить тем, что при увеличении частоты увеличивается значение порога возникновения развитой кавитации, а следовательно, уменьшается скорость сонолиза воды.

Снижение биохимического показателя N позволяет предположить, что УЗК способствуют увеличению доступности сточной воды к биологическому окислению. Для проверки этого предположения нами был проведен эксперимент по выявлению влияния ультразвуковой обработки на скорость биологического окисления сточной воды.

Результаты эксперимента показали, что ультразвук способствует ускорению процесса биологического окисления сточной воды. Процент прироста БПК (по своей сути являющийся процентом окисленных компонентов биологически доступной органической части сточной воды) возрастает с увеличением продолжительности ультразвуковой обработки, причем наибольший процент прироста наблюдался за первые 5 дней инкубации (рис.). Из приведенных данных можно заметить, что ультразвук наиболее эффективен на начальном этапе обработки.



Влияние продолжительности ультразвуковой обработки на степень биологической очистки сточной воды за 5-дневную инкубацию

Выводы

1. Ультразвуковая обработка сточной воды приводит к уменьшению ее БПК и биохимического показателя.

2. УЗК наиболее эффективны на начальном этапе обработки.

3. После обработки УЗК возрастает скорость биологического окисления сточной воды. Исходя из этого, ультразвуковая обработка может быть рекомендована в качестве ступени подготовки отбельных стоков к биологической очистке.

ОТБЕЛИВАНИЕ ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ

А.А Шубаков, Е.А. Елькина

Институт физиологии КНЦ УрО РАН, Сыктывкар (Россия)
e-mail: elkina@physiol.komisc.ru

В современном целлюлозно-бумажном производстве чрезвычайно важной проблемой является экологическая безопасность технологий. Общим направлением развития технологии отбеливания целлюлозы в настоящее время поэтому является переход к производству целлюлозы, полностью свободной от молекулярного хлора (ECF-технология) и от каких-либо хлорсодержащих реагентов вообще (TCF-технология). В качестве бесхлорных отбеливающих реагентов наиболее часто используются пероксид водорода, кислород и озон. Нами проводятся исследования схем отбеливания сульфатной целлюлозы с использованием в качестве отбеливающих реагентов таких кислородсодержащих соединений, как перманганат калия в кислой и пероксид водорода в щелочной среде.

Цель работы заключается в исследовании схем TCF-технологии отбеливания лиственной сульфатной целлюлозы с использованием $KMnO_4$ в кислой и H_2O_2 в щелочной среде.

Исследования проводили с образцами небеленой лиственной сульфатной целлюлозы ОАО «Сыктывкарский лесопромышленный комплекс» с исходными жесткостью 83 перманганатные единицы (п.е.), вязкостью 11 сПз, белизной 35%. Динамическую вязкость медно-аммиачного раствора определяли по ГОСТ 12395-76. Белизну беленой целлюлозы определяли на лейкометре.

Цифровые данные представляют собой средние величины, полученные в результате трех независимо проведенных друг от друга экспериментов.

Проведены экспериментальные исследования отбеливания лиственной сульфатной целлюлозы по схемам ПМ–П–ПМ–П–ПМ и П–ПМ–П–ПМ–П (ПМ – перманганат калия в кислой среде, П – пероксид водорода в щелочной среде в присутствии стабилизатора силиката натрия). Отбеливание проводилось с различными

суммарными расходами $KMnO_4$ (0,31; 0,6; 0,61; 1,0; 1,01%) при мольном соотношении $KMnO_4 : H_2SO_4 = 1 : 100$.

Перманганаты принадлежат к сильным окислителям. Продукты их восстановления различны в зависимости от реакции среды. В кислой среде восстановление идет до солей марганца (II):

$$MnO_4^- + 5\,\bar{e} + 8\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O.$$

Во избежание деструкции обработку целлюлозы перманганатом калия следует проводить при комнатной температуре (18°С). Предполагается, что вначале происходит отщепление боковых цепей в фенил-пропановых структурах лигнина с образованием карбоксильных групп и переходом ионов $Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+4}$, затем наблюдается снижение скорости реакции при превращении ионов $Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+2}$. При этом возможно расщепление ароматических структур лигнина до органических кислот.

При отбеливании лиственной сульфатной целлюлозы по схеме ПМ–П–ПМ–П–ПМ с увеличением расхода $KMnO_4$ от 0,31 до 1,01% белизна целлюлозы увеличивается от 72,3 до 77,1%, тогда как вязкость несколько снижается вследствие определенной окислительной деструкции волокна.

С целью достижения более высокой конечной белизны целлюлозы исследовано отбеливание лиственной сульфатной целлюлозы по схеме П–ПМ–П–ПМ–П, в которой первой ступенью является отбеливание не перманганатом, а пероксидом. В этом случае отбеливание сульфатной целлюлозы начинается с обработки отбельными реагентами в щелочной среде, что имеет существенное значение для сульфатной целлюлозы, поскольку нет необходимости в тщательном предварительном промывании целлюлозы от остаточной щелочности.

Распад пероксида водорода в щелочной среде приводит к образованию различных реакционноспособных частиц: гидропероксидного аниона (HOO^-), гидропероксидного ($HOO^{\cdot}$) и гидроксильного ($OH^{\cdot}$) радикалов. Гидропероксидные радикалы вызывают деструкцию ароматических систем лигнина с образованием хромофоров. Гидропероксидные анионы разрушают хромофоры (хиноидные структуры), которые распадаются до простейших органических кислот. Для сохранения оптимальной концентрации

(HOO^-) следует поддерживать значение pH, равное 10,0–10,5, и не повышать температуру выше 100°С.

Отбеливание целлюлозы по схеме П–ПМ–П–ПМ–ПМ проводилось с суммарными расходами $KMnO_4$ 0,6 и 1,0%.

С повышением расхода перманганата калия от 0,6 до 1,0% белизна целлюлозы увеличивается, а вязкость несколько снижается. Белизна целлюлозы при 1,0%-ном расходе $KMnO_4$ достигает 85,0%. При этом повышение белизны по сравнению с белизной при 0,6%-ном расходе $KMnO_4$ составляет 1,5%.

Таким образом, отбеливание лиственной сульфатной целлюлозы с достижением высокой степени белизны (85,0%) следует проводить, поочередно чередуя пероксидную и перманганатную ступени отбелки. При этом во избежание сильной окислительной деструкции целлюлозы расход $KMnO_4$ не должен превышать 1%. Разработанную схему отбеливания целлюлозы при необходимости можно видоизменить, использовав при сответствующих условиях вместо $KMnO_4$ другие электрофильные реагенты (озон и др.). Но и в этих схемах отбеливание целесообразнее начинать с обработки сульфатной целлюлозы пероксидом водорода в щелочной среде.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В КОМБИНИРОВАННЫХ МЯСОРАСТИТЕЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ ДЛЯ ЛЮДЕЙ, РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

А.В. Мезенцев, **Т.В. Авдеева**

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар (Россия) e-mail: mocrusha@krasnodar.ru

Проблема питания человека в условиях Севера давно привлекала внимание исследователей. Современный уровень научных знаний в области гигиены питания позволяет использовать достижения пищевой индустрии для наиболее полного удовлетворения потребностей

организма человека в наиболее ценных в пищевом и биологическом отношении продуктах питания.

Основу рационального питания составляет концепция о сбалансированном питании, полном удовлетворении физиологических потребностей организма в пищевых веществах. Как подтверждают многочисленные исследования, потребность в энергии и основных пищевых веществах дифференцируется в зависимости от возраста, пола, подвижности, а также от степени нервного и физического напряжения с учетом климатических особенностей местности и времени года.

Питание является определяющим в обеспечении оптимального роста и развития человеческого организма, его трудоспособности, адаптации к воздействию различных неблагоприятных факторов.

В связи с этим одной из наиболее важных задач становится разработка сбалансированного состава рационов питания для трудоспособного населения, работающего в условиях низких температур.

Изучение фактического питания аборигенов Крайнего Севера показало, что в их рационе около 100% жиров и 80% белков животного происхождения при более низком потреблении углеводов, т.е. питание населения Крайнего Севера носит выраженный белково-липидный характер. Исследования свидетельствуют о недостаточной обеспеченности значительной части населения аскорбиновой кислотой и витаминами группы В.

Набор продуктов жителей Арктики и Субарктики характеризуется ограниченным ассортиментом. Крайне ограничено потребление овощей и фруктов. Содержание простых углеводов в рационе составляет 38,5% общего количества углеводов. Соотношение между кальцием и фосфором у коренных жителей Арктики и Субарктики нарушено: 3,9–6,3 вместо 1,5–2,0. У 60% оленеводов в условиях кочевий в моче обнаруживается индиан, что указывает на недостаток в рационах кисломолочных продуктов, овощей и фруктов.

Экспериментальными исследованиями показано, что избыточное потребление фосфора вызывает гиперфосфатемию, гипокальцемию, ведет к развитию вторичного гиперпаратиреоза, нефрокальциноза и остеопороза, усугубляет проявления недостаточности кальциферола.

В последнее время на кафедре технологии мясных и рыбных продуктов Кубанского государственного технологического

университета под руководством профессора Г.И. Касьянова ведутся разработки новых продуктов, сбалансированных по химическому составу пищевой и биологической ценности для людей, работающих в условиях низких температур.

Для решения проблемы делается упор на выпуск комбинированных мясорастительных продуктов. Известно, что продукты растительного происхождения содержат ряд полезных веществ, которые практически отсутствуют в продуктах животного происхождения: пищевые волокна, эфирные масла, дубильные и ароматические вещества, органические кислоты, фитонциды, витамин С, β-каротин, кальциферол. Содержание в плодах и овощах органических кислот облегчает усвоение труднорастворимых соединений кальция, фосфора и железа, благоприятно влияет на процессы пищеварения. Пищевые волокна способствуют ускоренному выведению из организма различных канцерогенных и токсичных элементов, а также продуктов неполного переваривания пищевых веществ. Эфирные масла повышают секреторную функцию желудка и оказывают антимикробное действие. Витамин D нормализует обмен кальция и фосфора в организме, участвует в минерализации костей. Витамин С увеличивает сопротивляемость организма к инфекциям, регулирует обмен холестерина и функции эндокринной и нервной систем.

В рецептурах новых продуктов используются гречневая, ячневая, кукурузная, перловая, пшенная, пшеничная, рисовая, овсяная крупы, зеленый горошек, болгарский красный перец, белокочанная капуста, кабачки, баклажаны, лук репчатый, морковь и другие овощи и фрукты необходимые для обогащения продуктов белками растительного происхождения, витаминами, углеводами, макро- и микроэлементами.

Использование в рецептурах растительного сырья позволило создать сбалансированный по химическому составу пищевой и биологической ценности новый продукт специального назначения.

ЭКОЛОГИЯ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЛИСТОСТЕБЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Н.И. Пройдак[1], А.Е. Асвацатуров[1], А.А. Носов[1], В.Е. Зинченко[2]

[1]Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону (Россия) e-mail: nproydak@jeo.ru

[2]Министерство сельского хозяйства и продовольствия Ростовской области

По мнению ученых мирового сообщества, экологическая проблема является приоритетной для большинства экономически развитых стран. Изысканием и исследованием новых нетрадиционных путей охраны и улучшения природной среды от техногенных воздействий в настоящее время занимаются многие известные ученые и организации.

Проблемной НИЛ ДГТУ разработано несколько технологических вариантов фракционирования листостебельной биомассы сеяных трав и их отходов в продукцию многоцелевого назначения (корма, пищевые и кормовые белково-витаминные добавки, биологически активные вещества и др.) [1].

Технология в общем виде заключается в дезинтеграции и разделении биомассы механическим путем на две фракции: твердую – растительный жом и жидкую – зеленый сок [2–5]. Растительный жом силосуется или перерабатывается в травяную муку. Из зеленого сока в результате комбинации химической и гидромеханической коагуляции экстрагируется протеин в виде хлоропластной и цитоплазматической фракций. Цитоплазматическая протеиновая паста рекомендуется для использования при приготовлении комбинированных и искусственных продуктов питания, в том числе профилактического и лечебного назначения. Хлоропластная протеиновая паста в натуральном виде или после переработки в сухой протеиновый концентрат является полноценным заменителем белков животного и растительного происхождения (рыбная и мясокостная мука, соевый шрот, обрат молока и др.) в рационах сельскохозяйственных животных и птицы. Получаемый при этом коричневый сок эффективен для использования в натуральном или сгущенном видах для выделения биологически

активных веществ, приготовления влажных кормов, силосования растительных материалов, выращивания дрожжей и др.

Поисковыми экспериментальными исследованиями последних лет установлена возможность охраны и улучшения природной среды (почва, вода и воздух) от техногенных воздействий при помощи технологии фракционировании зеленых растений и их отходов [6].

Снижение содержания нитритов, нитратов, пестицидов, тяжелых металлов, радионуклидов и других техногенных образований в почве обеспечивается их переходом через корневую систему в листостебельную биомассу зеленых растений. В результате фракционирования зеленых растений в продукцию многоцелевого назначения данные вещества собираются в депротеинизированной жидкости – коричневом соке. Дальнейшая переработка коричневого сока путем сгущения под вакуумом или способами молекулярной фильтрации (обратный осмос, ультра- и микрофильтрация) позволяет сконцентрировать или выделить техногенные образования для последующей их утилизации. При использовании в качестве сырьевой базы, например, многолетней сеяной травы – люцерны и при поливе уборке ее 4–5 укосов за сезон содержание техногенных образований в почве может быть снижено в несколько раз [7].

Аналогичным образом зеленые растения и технология их фракционирования могут обеспечить и очистку воды от нитритов, нитратов, пестицидов, тяжелых металлов, радионуклидов и других техногенных образований путем использовании ее после предварительной очистка для орошения.

Высокий уровень протеина в однолетних и многолетних сеяных травах обеспечивает заготовку высококачественного силоса с избыточным его содержанием. При использовании в качестве корма такого силоса организм сельскохозяйственных животных не перерабатывает содержащийся в нем протеин в полном объеме и часть его переходит в навоз. В процессе длительного хранения навоза находящийся в нем протеин разлагается и аммиак попадает в атмосферный воздух. Многократное снижение или прекращение выделения в атмосферный воздух аммиака из навоза в процессе его хранения обеспечивается кормлением сельскохозяйственных животных сбалансированным по протеину силосом, который может быть получен из частично обезвоженных путем фракционирования сеяных трав. При этом из отжатого механическим путем зеленого сока дополнительно

экстрагируются хлоропластная и цитоплазматическая фракции протеина для последующего эффективного использования при производстве пищевых и кормовых продуктов. Получающийся при этом коричневый сок также может найти широкое многоцелевое применение [8].

Благодарим Министерство образования Российской Федерации за выделение средств по гранту ТОО-6.9-1041, которые были использованны для проведения настоящих исследований.

Список литературы

1. Пройдак Н.И. Ресурсосберегающая технология комплексной переработки листостебельной биомассы сеяных трав // Растительный белок: новые перспективы / Под ред. Е.Е. Браудо. М., 2000. С. 112–166.
2. Proidak N. Technolody and Equipment for the Production of Leaf Protein from Green Crops // Leaf Processing and Fractionation: Proc. of the Fourth Inter. Conf. on Leaf Protein Research. Sydney, 1993. P. 57–63.
3. Dolgov I.A., Proydak N.I. Strategy of the Development of Technology of Leafstalk Biomass Complex Retreatment on the Basis of Wet Fractionation // XII World Congr. on Agr. Eng., Milano, 1994. Vol. 2. P. 1483–1489.
4. Proidak N., Kirieva W., Popov S. A Technology for Obtaining Protein Additives from Cultivated Plants to Food Products // Inter. Conf. «Agr. Sciences in the European Integration». Olsztyn, 1995. P. 97–100.
5. Proydak N. Equipment for Yield of the Production of the Food and Feed Purposes from Green Plants // Proc. of Inter. Symp. on Agr. Mechanization and Automation. Taiwan, 1997. P. 125–130.
6. Пройдак Н.И. Регулирование среды жизнедеятельности человека при помощи технологии влажного фракционирования зеленых растений // Вестник ДГТУ. Сер. Управление и диагностика в динамических системах. 1999. С. 105–107.
7. Proydak N.I. Environment Aspects of Technology for Complex Treatment of Green Vegetation // Inter. Conf. "Rational Use of Renewable Energy Sources in the Agricultural": Proc.- Budapest, Hungary, 2000. P. 17.
8. Пройдак Н.И., Ан Т.С. Реабилитация окружающей среды нетрадиционным методом. Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности // Сборник трудов Междунар. эколог. конгр., 14-16 июня. СПб., 2000. Т. 1. С. 298.

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ И ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА

Е.В. Сугак[1], Н.А. Войнов[2]

[1]Сибирская аэрокосмическая академия им. академика М.Ф. Решетнева, Красноярск (Россия) e-mail: evs2@mail.ru

[2]Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск 660049 (Россия) e-mail: voin@siberianet.ru

Современное промышленное производство использует большое количество различных веществ растительного происхождения как в качестве сырья, так и в качестве промежуточных и конечных продуктов. При этом многие вещества в виде выбросов, отходов и стоков оказываются в атмосферном воздухе, на свалках и в сточных водах, вызывая возрастающее загрязнение окружающей среды. В развитых странах количество выбрасываемых только в атмосферу загрязняющих веществ составляет от 350 до 1000 кг в год на человека [1].

Источниками повышенной экологической опасности являются предприятия гидролизной и микробиологической промышленности – в атмосферу поступают газы, содержащие высокодисперсные аэрозольные частицы исходного сырья, лигнина, дрожжей, золы и т.д., капли жидкостей, газы и пары органического происхождения [1].

Неблагоприятная окружающая среда приводит к ухудшению здоровья и снижению качества жизни человека, поэтому экологическую безопасность следует рассматривать не только как необходимый элемент устойчивого развития общества, но и как составную часть национальной безопасности [2]. Экологическая безопасность может быть определена как возможность существования человека в среде обитания в условиях хозяйственной деятельности, природных и техногенных аварий и катастроф, влияния других факторов, нарушающих приспособленность живых систем к условиям существования [3].

Наиболее объективной оценкой уровня экологической безопасности антропогенной деятельности, объединяющей технический, экономический, экологический и социальный аспекты,

является оценка суммарного риска – вероятности возникновения и развития неблагоприятных природно-техногенных процессов, сопровождающихся существенными экологическими последствиями. Экологический риск – количественная оценка устойчивости различных компонентов окружающей среды и возможности возникновения необратимого разрушения биогеохимической структуры среды обитания человека (биосферы).

Для оценок экологического риска и возможного ущерба, а также предупреждения негативных процессов и возникновения экологических бедствий необходим анализ данных экологического мониторинга и многих других параметров состояния региона – производственных, экономических, медицинских, социальных и др. Кроме того, необходимо предсказывать вероятность проявления негативного воздействия загрязняющих веществ и размеры необходимой ремедиации (восстановления) экосистем. При этом возникает неопределенность, связанная с недостаточными или неточными знаниями о взаимоотношениях загрязняющего вещества с человеком и другими компонентами окружающей среды. Однако отсутствие нормативно-правовой и методической базы делает такую задачу в настоящее время в России практически невыполнимой.

В развитых и некоторых развивающихся странах методы оценки экологического риска (Environmental Risk Assessment) широко используются при экспертизе национальных и международных проектов и действующих объектов. Все кредиты, предоставляемые международными и многими национальными банками, требуют оценки экологического риска с использованием соответствующих международных стандартов типа ISO 14000. Концептуально такие оценки основываются на биогеохимических принципах устойчивости природных и техногенных экосистем с использованием подходов теории вероятностей, геоэкологии, медицинской географии, экономики, статистики, социологии и многих других естественных и социальных наук. Разработан ряд подходов на основе экологической оценки риска, которая применяется в тех случаях, когда невозможно дать однозначный ответ о воздействии химического и/или физического загрязнения на здоровье человека и состояние окружающей среды. Поскольку вредное воздействие проявляется практически всегда и варьируется лишь степень нанесения ущерба, то требуется оценка вероятности проявления риска [3].

В России в настоящее время действует смешанная рыночно-государственная модель научно-технической политики, в которой значительную часть финансово-экономической и административной ответственности за научно-технические решения и связанные с ними риски и расходы несет преимущественно государство. Переход от преимущественно государственной к преимущественно рыночной модели предполагает решение ряда задач, связанных с финансированием не только природоохранных мероприятий и возмещением экологического ущерба, но и лечения населения от болезней, связанных с экологическими условиями. В настоящее время ущерб только от аварийного загрязнения атмосферы и водных источников ежегодно составляет 2–2,3 млрд руб. и он практически никем не компенсируется [4].

Предполагается, что финансовые проблемы в природно-ресурсном комплексе частично будут решаться за счет внедрения системы страхования (обязательного и добровольного) негативных рисков, в том числе экологических. Его основной целью является обеспечение страховой защиты материальных интересов юридических и физических лиц в виде полной или частичной компенсации убытков. Однако экологическое страхование должно обеспечить и защиту населения и территорий от негативного воздействия антропогенного загрязнения окружающей природной среды, создать дополнительные финансовые возможности сохранения благоприятной окружающей природной среды, повысить экологическую безопасность окружающей природной среды [4].

В 1999 г. в Госкомэкологии был подготовлен проект «Концепции развития страхования в сфере охраны окружающей природной среды» [4]. В настоящее время экологическое страхование практически вводится только в некоторых субъектах РФ местными законодательными актами. Однако в «Концепции», как и в новом Федеральном законе «Об охране окружающей среды» [5] и законодательных актах субъектов РФ, страховым случаем не считается воздействие вследствие постоянных выбросов, сбросов и размещения вредных веществ в окружающей природной среде в объемах, меньше установленных при оценке экологической опасности страхователей, и, соответственно, не предусматривается страховое (внесудебное) возмещение ущерба населению от негативного воздействия на окружающую среду хозяйствующих субъектов. То есть до

возникновения чрезвычайной экологической ситуации население не признается и не считается ни заинтересованной, ни пострадавшей стороной.

Между тем стержнем концепции экологической безопасности считается теория экологического риска, который, естественно, во многом определяется вредными воздействиями на здоровье населения. В системе социально-гигиенического мониторинга экологическим риском считается потенциальная опасность для здоровья отдельной личности, группы лиц, части населения или населения в целом, возникающая или ожидаемая в связи с неблагоприятным воздействием отдельных факторов окружающей среды [6]. Рекомендации ВОЗ определяют риск как «ожидаемую частоту нежелательных эффектов, возникающих от заданного воздействия загрязнителя». Согласно Глоссарию Американского агентства охраны окружающей среды (US EPA), риск есть «вероятность повреждения, заболевания или смерти при определенных обстоятельствах» [6].

В России научное обеспечение концепции экологической безопасности не соответствует масштабам проблем. Сложившаяся катастрофическая ситуация с загрязнением среды и состоянием здоровья населения, снижение качества и продолжительности жизни, неэффективность и недостаточная обоснованность природоохранных мероприятий, разрабатываемых без четких количественных критериев оценки потенциального и реального ущерба для здоровья, низкая эффективность затрат на снижение загрязнения, обусловленная в большинстве случаев отсутствием обязательной оценки действительного вклада того или иного предприятия в ухудшение состояния окружающей среды и здоровья населения, несоблюдение, а в ряде случаев недостижимость некоторых экологических нормативов, недостаточность научных исследований и снижение их качества в силу практически полного отсутствия финансирования и потерь кадрового состава требуют изменения и переноса акцентов с проблем гигиенического нормирования на количественную оценку потенциальной и реальной опасности для здоровья населения от воздействия выбросов предприятий в реальных существующих условиях [6].

Анализ зарубежного опыта и результаты оценки экологического риска в ряде регионов России с использованием современных методов системного анализа показали высокие значимость и перспективность

исследований в этом направлении и позволяют рассматривать оценку риска как надежный инструмент, способный определять целесообразность, приоритетность и эффективность оздоровительных и природоохранных мероприятий [7, 8].

Список литературы

1. Сугак Е.В. Моделирование и интенсификация процессов очистки промышленных газовых выбросов в турбулентных газодисперсных потоках: Дис. … докт. техн. наук. Красноярск, 1999. 320 с.
2. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Региональные проблемы безопасности. Красноярский край. М., 2001. 576 с.
3. Сугак Е.В., Войнов Н.А. Оценка экологических рисков промышленных центров // Проблемы экологии и развития городов: Мат. 2-й Всерос. науч.-практ. конф. Красноярск, 2001. Т. 2. С. 241–247.
4. Проект Концепции развития страхования в сфере охраны окружающей природной среды. Одобрен 26 мая 2000 года Консультативным советом по экологическому страхованию Госкомэкологии России. http://www.ecocom.ru/arhiv/ecocom/temapgs/concept.htm.
5. «Об охране окружающей среды» Федеральный закон: №7-ФЗ от 10 января 2002 г. http://www.ecoline.ru/mc/legis/zoos2002.html.
6. «Об основных положениях методологии оценки риска» Информационное письмо Госсанэпиднадзора РФ:№1100/43-97-01 от 03 декабря 1997 г. http://fcgsen.ru/orn1.htm.
7. Авалиани С.Л., Андрианова М.М., Печенникова Е.В., Пономарева О.В. Окружающая среда. Оценка риска для здоровья (мировой опыт). М., 1996. 158 с.
8. Батурин В.А., Кумачев А.А., Урбанович Д.Е. и др. Прогнозирование поведения системы «экономика–окружающая среда–здоровье» в условиях чрезвычайных ситуаций с использованием математического моделирования // Природно-техногенная безопасность Сибири. Т. 1: Современные методы математического моделирования природных и антропогенных катастроф. Тр. науч. мероприятий. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2001. С. 67–72.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛА СОРБЦИЕЙ НА УГЛЕ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

Ю.В. Храмов, В.Л. Богомолец, У.А. Поливанова

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) e-mail: grammat@ppp.delfa.net

Сточные воды предприятий химической переработки древесины отличаются большим разнообразием загрязняющих веществ. Количество и качественный состав сточных вод зависят от вида сырья и вырабатываемой продукции, норм водопотребления, совершенства технологического процесса и т.д. Сброс в водоемы достигает до 100 $м^3$ на 1 т продукции.

Одним из самых распространенных загрязнителей являются фенолы (крезолы, пирокатехин, пирогаллол, гваякол и др.), которые встречаются в сточных водах почти всех предприятий, осуществляющих химическую переработку древесины. Концентрация их сравнительно невысока (от 3 до 50 мг/л) за исключением лесохимических производств и цехов фенолоформальдегидных смол, однако очистка сточных вод от фенолов – сложный и дорогостоящий процесс, а ПДК фенола в воде один из самых низких – 0,001 мг/л. Существующими методами очистки (сорбция, экстракция, эвапорация) такой концентрации практически невозможно достичь. В то же время затраты на очистку и плата за сброс фенолсодержащих сточных вод высоки и фактически сопоставимы.

Для очистки сточных вод от фенолов в качестве сорбента использован древесный уголь, получаемый на пиролизных установках. В зависимости от запросов потребителей может быть произведен уголь с различным содержанием нелетучего углерода и различный по другим показателям.

В статических условиях определена адсорбционная емкость угля при содержании фенола в воде в количестве 2–50 мг/л. По сравнению с активированным углем она меньше в 3–4 раза, но сорбция осуществляется достаточно эффективно: при перемешивании через 4 ч достигается степень очистки 96–98%.

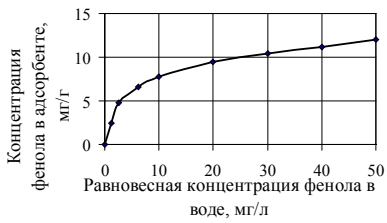


Рис. 1. Изотерма адсорбции фенола на угле из древесных отходов

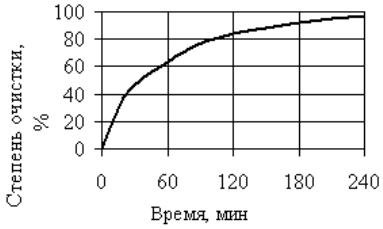


Рис. 2. Зависимость степени очистки воды от времени контакта с адсорбентом

На рисунке 1 представлена изотерма сорбции фенола на угле, а на рисунке 2 – кривая зависимости степени очистки от времени контакта угля с водой при адсорбции. Изотерма сорбции хорошо описывается уравнением:

$$a = 4{,}15 \cdot x^{0{,}27}, \qquad (1)$$

где а – значение удельной сорбции в условиях равновесия, мг фенола / г угля (мг/г); х – содержание фенола в воде, мг/л.

Ориентировочно, без детальной технико-экономической проработки, оценена целесообразность использования угля для очистки сточных вод от фенола путем сравнения платы за сброс неочищенных сточных вод и затраты на очистку.

Плата за сброс 1 кг фенолов в пределах установленных лимитов (П) определяется по уравнению:

$$П = m \cdot N \cdot К_{ин.} \cdot К_{э}, \qquad (2)$$

где m – масса сбрасываемого вещества, т; N – базовый норматив платы в пределах лимита (для фенола N=11088 руб./т); $К_{ин.}$ – коэффициент индексации (на 2002 г Кин.=110); $К_{э}$ – коэффициент экологической ситуации (Кэ=1,1-2,0 в зависимости от региона; принимаем Кэ=1.6).

Тогда:

$$П = 1 \cdot 11{,}088 \cdot 110 \cdot 1{,}6 = 1951 \text{ руб./кг}$$

Себестоимость 1 кг древесного угля, получаемого на установке «Поликор» примерно равна 3,5–4,0 руб., продажная цена – 7–8 руб. за 1 кг.

Затраты на очистку сточной воды зависят от многих факторов: начальной концентрации фенола в воде, степени очистки (остаточной концентрации), принятой схемы очистки, числа ступеней, наличия или отсутствия регенерации адсорбента и др.

Анализ кривой изотермы адсорбции, представленной на рисунке 1, показывает, что при снижении остаточной концентрации фенола в воде в 10 раз расход адсорбента возрастает примерно в 1,9 раза. При остаточном содержании фенола в воде, равном 1 мг/л, на удаление 1 кг фенола потребуется угля:

$$G = m / a = 1 \cdot 10^6 / 4{,}15 = 2{,}14 \cdot 10^5 = 241 \text{ кг}$$

Затраты на адсорбент составят:

по себестоимости угля: 241·4 = 964 руб.

при закупке: 241·7,5 = 1808 руб.

Экономически целесообразно в данном случае заканчивать очистку воды при остаточной концентрации фенола 0,1–10 мг/л, так как плата за сброс 1 м^3 воды с концентрацией 1 мг/л составит примерно 2,0 руб., а расход угля и, соответственно, затраты на очистку возрастут в 6–7 раз.

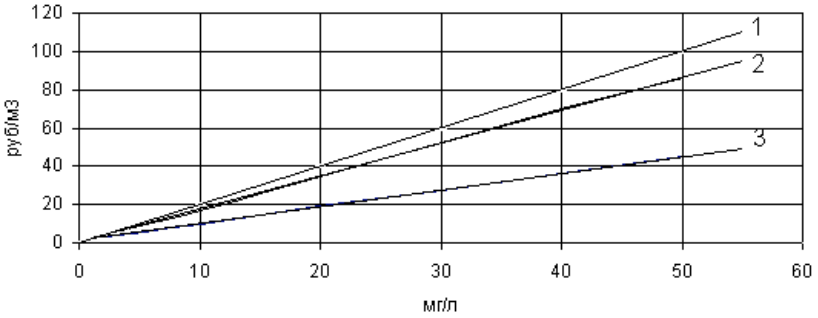


Рис. 3. Сравнительная оценка затрат на очистку и платы за сброс 1 м^3 сточных вод: 1 – плата за сброс; 2 – затраты при очистке сорбцией при закупке угля; 3 – затраты при очистке сорбцией при производстве угля на месте

На рисунке 3 представлен вид зависимости платы за сброс и затраты на очистку 1 $м^3$ сточной воды от исходной начальной концентрации фенола в воде.

С учетом капитальных и эксплуатационных затрат на обслуживание установки для производства угля стоимость очистки возрастет, но необходимо учитывать и возможность значительного сокращения затрат за счет организации очистки в несколько ступеней или в динамических условиях, а также многократного использования угля при его регенерации. Таким образом, можно обеспечить очистку воды от фенолов при хороших технико-экономических показателях.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдуллин И.Ф. 120
Авдеева Т.В. 310
Агафонова Е.А. 144, 148, 152, 155
Агеев А.Я. 300, 220
Александрова Г.П. 143
Алексеева Т.П. 303
Алешина Л.А. 268
Аникин Я.А. 43
Антонова Г.Ф. 68, 71
Ануфриев В.П. 300
Артеева А.В. 162
Артеменко И.П. 243, 245, 246
Артемова Н.П. 239
Асвацатуров А.Е. 313
Ахметханов Р.М. 54
Ахымбетова Г.Д. 281

Бабкин В.А. 17, 32, 37, 123, 249,
Бадмацыренов Б.В. 224
Базарнова Н.Г. 19, 60, 109, 113, 117
Балакин В.М. 254
Белоусов О.В. 254
Бердинских О.Н. 293
Богомолец В.Л. 321
Болдырев В.В. 113
Броварова О.В. 74
Будаева В.В. 186
Будников Г.К. 120
Бурмистрова Т.И. 99, 303
Бурцева М.А. 140
Бурыгина Я.С. 126
Бурындин В.Г. 258
Бычин Н.В. 226

Вараксина Т.Н. 71
Васильева С.А. 87, 281
Вахонина Е.А. 293
Верещагин А.Л. 110, 226
Викулин А.В. 305
Винокуров М.В. 300
Войнов Н.А. 285, 316
Воронова М.И. 43
Воропаева Н.Л. 87, 91, 216, 281
Вураско А.В. 296
Выглазов В.В. 76, 263

Гайнутдинова О.У. 258
Галкина С.А. 123
Галочкин А.И. 49
Гелес И.С. 268
Герасимов А.В. 126
Гоголева О.В. 148
Гоготов А.Ф. 26, 32, 37
Гордиенко Г.П. 133, 144, 148, ,152, 155
Горохов К.В. 246
Горский Е.Ю. 95
Гринь Н.Ф. 243, 245, 246
Грищенко Л.А. 143
Губанова И. 148

Дайбова В.Т. 188
Данилов В.Г. 44
Данилова Л.И. 57
Дедюхин В.Г. 258
Донцов А.Г. 162
Дрикер Б.Н. 293
Друганов А.Г. 211
Дудкин Д.В. 49

Евдокимов Ю.М. 168
Елкин В.А. 76, 165, 263
Елькина Е.А. 168, 308
Емельянова Г.А. 140
Ермаков О.А. 171
Ермаков С.О. 171
Ершова Т.А. 234
Ефанов М.В. 49

Ефремов А.А. 144, 148, ,152, 155, 173, 176
Жуков В.К. 159
Загирова С.В. 58
Зайцева Т.Л. 160
Захаров А.Г. 43, 81
Зверева А.В. 230
Зевахина Ю.А. 197
Зинченко В.Е. 313
Золин Б.А. 204, 207,
Иванова Н.В. 123
Иващенко Г.Л. 113
Ивлиев Ф.В. 58
Иоффе И.Д. 194
Ипатова Е.У. 57
Исмагилов Р.М. 209
Кавеленова Л.М. 180, 183
Кадималиев Д.А. 41
Кадыров Р.Г. 54
Каплун Л.Д. 117
Карманов А.П. 57, 58, 74
Карпова Е.В. 60
Катраков И.Б. 84
Каширина Е.Ю. 243
Киприанов А.И. 64, 305
Киреева С.А. 293
Кисилев П.Б. 194
Козлов И.А. 37
Коновалов Н.Н. 71
Коновалов Н.Т. 68
Коновалова Н.Н. 68, 71
Константинов Е.Н. 267
Корнена Е.П. 267
Косман В.М. 130
Котельников Д.А. 243, 246
Кочева Л.С. 57, 74
Кротова И.В. 173, 176
Крысина Е.С. 183
Кудрявцев Л.Ф. 109
Кузина С.И. 117
Кузнецов Б.Н. 13, 24, 44, 136
Кузнецова Е.А. 226
Кузнецова О.В. 188
Кузнецова С.А. 44
Кукина Т.П. 211
Куницкая О.А. 76
Курец И.З. 17
Кушнир С.Р. 204
Лагуткина Е.В. 79
Лапин А.А. 272
Лапин А.Ю. 194
Лебедева Т.Н. 81
Левданский В.А. 136
Леонтьев В.М. 133
Литвинец Ю.И. 254
Лищинская С.Н. 180
Лобанов А.А. 267
Лобанов В.Д. 109
Лобанова А.А. 186
Логинова С.В. 268
Ломовский О.И. 230
Луговская Л.А. 268
Ляшевская Н.В. 188
Макаренко Е. 180
Малков Ю.А. 123, 249
Малябаева М.И. 140
Маматюк В.И. 60
Манзюк М.Н. 79
Маркин В.И. 19
Маслов С.Г. 191
Матвеева И.Ю. 81
Махова Е.А. 186
Медведева С.Н. 249
Медведева С.А. 143
Мезенцев А.В. 310
Мельникова Н.Б. 194
Меркулова Л.М. 183
Меркулова М.Ф. 57
Микова Н.М. . 24
Милушева Р.Ю. 91
Минскер К.С. 54
Миренков В.А. 109
Мирсагатова Д.А. 216, 281
Михайлов А.И. 117
Мищенко Н.П. 234

Мозырева Е.А. 293
Морыганов А.П. 94
Мухин Н.М. 258
Мухитдинова М.У. 101

Назмеева С.Р. 141
Наймушина Л.В. . 24
Неверова Н.А. 37
Нестерова Е.В. 165
Никитина Л.Е. 239
Никонович С.Н. 245, 247
Носов А.А. 313

Облучинская Е.Д. 252
Одиноков В.Н. 140, 141
Ольхов Ю.А. 19
Онучина Н.А. 249
Орлов В.П. 291
Остроухова Л.А. 123, 249
Офицеров Е.Н 120, 197

Павленко Н.И. . 24
Падохин В.А. 43
Палей Р.В. 239
Панасенко А.И. 171
Панченко О.А. 85
Первышина Г.Г. 133, 144, 148, 152, 155
Перфильева В.Д. 303
Петрова В.В. 268
Петрова С.Н. 81
Петухов Д.В. 104
Петухова Н.Н. 136
Писарева С.И. 200
Племенков В.В. 239
Пломодьяло О.В. 247
Плошко Е.А. 263
Пожарицкая О.Н. 130
Полежаева Н.И. 136
Поливанова У.А. 321
Помогайбин А.В. 183
Попейко О.В. 162
Попова О.В. 123
Потапов Г.П. 237
Поткина Г.Г. 188
Пройдак Н.И. 272, 313
Прусов А.Н. 43, 94
Прусова С.М. 94

Радбиль А.Б. 204, 207, 209
Радбиль Б.А. 204, 207, 209
Ралдугин В.А. 211
Растяпин А.В. 213, 236, 289
Рачкова Н.Г. 74
Рашидова С.Ш. 87, 91, 216, 281
Ревин В.В. 41
Романов С.В. 95
Рубан И.Н. 87, 91, 216, 281
Рудакова О.А. 159
Рыжков Д.В. 276
Рябинина И.В. 94
Рябчиков В.И. 278
Рязанцева И.Н. 245

Савченко Р.Г. 141
Сафарян П.В. 247
Семенова Л.Н. 87, 216, 281
Синчук А.В. 220
Сиянко П.И. 95
Скворцов Е.В. 19
Спивак А.Ю. 140
Станкевич Н.М. 130
Стасова В.В. 68
Сугак Е.В. 285, 316
Султанова М.В. 300
Сысоева Л.Н. 99
Сысолятин С.В. 186

Таджиходжаев З.А. 101
Тарабанько В.Е. 104
Тарновская Л.И. 191
Татарникова З.В. 226
Терещенко Н.Н. 99, 303
Тимофеенко Т.И. 243, 245, 247

Тодожокова А.С. 221
Толстиков Г.А. 211
Трофимова Н.Н. 17
Трунова Н.М. 99
Тулаева Л.А. 237
Турова Е.Н. 120

Усков Т.Н. 84
Файрузова Э.В. 300
Хазеев Р.Ш. 120
Хантургаев А.Г. 224
Храмов Ю.В. 321

Царев Н.И. 85
Цветков В.Г. 109
Цыбулько Е.И. 234

Черевач Е.И. 234
Чернышева Н.Н. 120
Чесноков Н.В. . 24
Чухарева Н.В. 191

Шамшина И.Н. 237
Шахрай Т.А. 246, 247
Шахтшнейдер Т.П. 113
Шикера В.В. 110
Шикера В.В. 226
Шиков А.Н. 130
Шилова И.А. 117
Ширеторова В.Г. 224
Шкапова Ю.А. 207
Шмидт Э.Н. 204
Шубаков А.А. 168, 308
Шуктомова И.И. 74
Шутова В.В. 41
Щербань А.Н. 117
Эль-Шахат С. 272

Юдина Н.В. 230
Юдина Т.П. 234
Юрьев Ю.Л. 236, 289, 291

Яценкова О.В. 44

Научное издание

«НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ»

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА

Редакторы: Л.И. Базина, Н.Я. Тырышкина

Изд. лиц. ЛР 020261 от 14.01.1997 г.

Подписано в печать 18.03.2002. Формат 60 × 84/16. Бумага типографская. Печать офсетная. Усл. печ. л. 18,1. Уч.-изд. л. 19,7. Тираж 200 экз. Заказ

Типография неомерческого партнерства «АзБука»:
656099, г. Барнаул, пр. Красноармейский, 98а