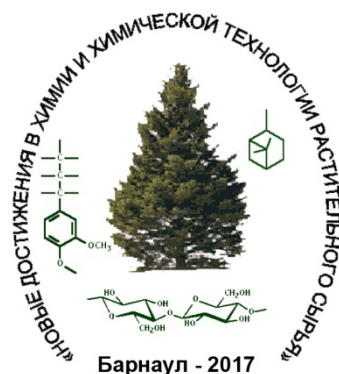


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
РОССИЙСКАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА
«БИОИНДУСТРИЯ И БИОРЕСУРСЫ – БиОТех2030»
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ СО РАН

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

*Материалы VII Всероссийской конференции
с международным участием*



Барнаул

Издательство
Алтайского государственного
университета
2017

УДК 54(045)
ББК 24я431+35я431

Н 766

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

ISBN 978-5-7904-2180-8

В сборнике опубликованы доклады, представленные на VII Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», посвященной 20-летию научного журнала «Химия растительного сырья». Материалы представлены по следующим направлениям: «Строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья»; «Состав, строение, физико-химические и медико-биологические свойства экстрактивных веществ, выделенных из растительного сырья»; «Усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки растительных материалов. Химия и технология целлюлозы и бумаги»; «Биотехнологические методы при переработке растительного сырья».

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

УДК 54(045)
ББК 24я431+35я431

*Материалы конференции размещены в сети Интернет
по адресу: konf.asu.ru/cprm-2017/*



ISBN 978-5-7904-2180-8

© Оформление. Издательство Алтайского государственного университета, 2017

УФ-спектры содержат пара- и α -полосы с максимумами при 221 нм и 277 нм, что свидетельствует о наличии 4-гидроксифенилпропановых производных в растворах этанола.

Появление плеча в области 300–350 нм обусловлено наличием структурных единиц, имеющих сопряженные с бензольным кольцом карбонильные группы или двойные углерод-углеродные двойные связи.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: УФ-спектроскопия показала наличие близких по структуре хромофора в составе этанолигнинов, извлеченных как традиционным способом, так и методом СКФ экстракции, однако согласно данным ИК-спектроскопии образцы этанолигнинов по набору функциональных групп существенно отличаются. Можно заключить, что традиционным способом и методом СКФ экстракции извлекаются разные фракции лигнина. Продолжение исследования структуры этанолигнина, полученного экстракцией сверхкритическим CO_2 в присутствии этанола в качестве соразтворителя другими методами, и сравнение с этанолигнином, извлеченного экстракцией сверхкритическим этанолом, будет представлять серьезный научный интерес.

Список литературы

1. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
2. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1973. 400 с.
3. Евстафьев С.Н., Фомина Е.С., Привалова Е.А. Этанализ пшеничной соломы в условиях до- и сверхкритической экстракции // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 15–18.
4. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Исследование влияния карбоксиметилированного растительного сырья на активность прорастания яровой мягкой пшеницы // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 249–253.
5. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): пер. с англ. М., 1988. 512 с.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ В МЕЛЬНИЦЕ CRYO MILL

И.В. Микушина, А.В. Маркина, В.И. Маркин

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

В последние годы достаточно большое внимание уделяется процессам механохимического синтеза органических соединений [1] и полимеров различного происхождения, в том числе и растительных.

Для проведения механохимических процессов применяется самая разнообразная аппаратура, различающаяся по видам механического воздействия, например: раздавливание и перетирание – вальцы, смесители; удар – дезинтеграторы, вибромельницы; комбинированное действие – грануляторы, шаровые мельницы и др. [2].

Растительное сырье имеет многокомпонентный химический состав и сложную морфологическую клеточную структуру. К основным факторам, определяющим кинетические параметры химической переработки древесного и растительного сырья, относится морфологическое и надмолекулярное строение его основных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина). С точки зрения механохимии важно учитывать, что межклеточное вещество состоит из жгутов целлюлозных волокон, окруженных гемицеллюлозой. Целлюлозно-гемицеллюлозная часть скрепляется в композит полифенольным лигниновым связующим. Минорные компоненты локализованы в основном в клетках, разделенных липидными оболочками.

Твердофазный синтез производных древесины карбоксиметилированием с образованием продуктов, растворимых в воде, можно осуществлять с помощью механохимической обработки смесей порошков древесины и карбоксиметилирующего химического реагента в аппаратах различного типа. Применение механохимии позволяет более рационально подойти к технологии получения и использования продуктов лесохимии.

Ранее в ряде работ [3–6] показана принципиальная возможность механохимического получения продуктов карбоксиметилирования различного растительного сырья. Причем свойства продуктов карбоксиметилирования варьируются в достаточно широких пределах и зависят в значительной степени от условий и конструктивных особенностей применяемых механохимических мельниц. В связи с этим весьма актуальны сравнительные исследования механохимического синтеза карбоксиметилпроизводных растительного сырья в лабораторной мельнице ударно-вибрационного принципа действия CryoMill, производимой фирмой Retsch (Германия).

Для получения образцов карбоксиметилированных производных растительного сырья использовали механохимический способ, согласно которому навеску опилок воздушно-сухого растительного материала (древесина сосны, древесина осины, полва овса) фракции 0,3–0,6 мм, гидроксида натрия и монохлорацетата натрия с мольным соотношением – $\text{OH} : \text{NaOH} : \text{ClCH}_2\text{COONa} = 1 : 1 : 1$ помещали в барабан объемом 50 мл мельницы CryoMill и измельчали при частоте вибрации 30 Гц (мельющие тела – стальной шарик диаметром 25 мм), варьи-

руа длительность измельчения на каждой стадии и количество стадий в целом. Содержание карбоксиметильных групп в полученных образцах определяли кондуктометрически.

Содержание карбоксиметильных групп в продуктах карбоксиметилирования представлено в таблице 1.

Увеличение продолжительности каждой стадии карбоксиметилирования половы овса способствует повышению содержания карбоксиметильных групп. Однако содержание карбоксиметильных групп превосходит либо сопоставимо с содержанием карбоксиметильных групп продуктов карбоксиметилирования, полученных в других механохимических аппаратах при более длительной обработке.

Одновременная загрузка реагентов в барабан мельницы также способствует получению продуктов карбоксиметилирования (табл. 2), причем содержание карбоксиметильных групп существенно отличается от предыдущего опыта только в случае использования в качестве растительного сырья древесины сосны, что может быть связано с наличием повышенного содержания смол.

Механохимическая обработка растительного сырья без использования щелочи с одним лишь монохлор-ацетатом натрия (табл. 3) также сопровождается карбоксиметилированием высокомолекулярных компонентов растительного сырья, однако содержание карбоксиметильных групп оказывается ниже, чем в предыдущих опытах. Это, вероятно, связано с низкой нуклеофильной реакционной способностью растительных субстратов в отсутствие гидроксида натрия. Кроме этого, как карбоксиметильные могут определяться карбоксильные группы, присутствующие или возникающие при окислении кислородом воздуха в ходе механохимической обработки растительного сырья за счет радикальных процессов деструкции биополимеров. В связи с этим определяли содержание карбоксиметильных групп в исходном растительном сырье и растительном сырье, подвергнутом механохимической обработке в мельнице CryoMill. Результаты представлены в таблице 4.

Как следует из полученных результатов, исходное растительное сырье содержит в своем составе незначительное количество функциональных групп, определяемых как карбоксиметильные, их содержание не изменяется при механохимической обработке в течение 2 мин, а более длительная механообработка сопровождается ростом количества функциональных групп. Вероятно, в начальном периоде механообработки подводимой энергии недостаточно для процессов интенсивной деструкции радикалообразования и последующего окисления.

Таким образом, карбоксиметилирование растительного сырья (древесины сосны, осины и половы овса) в мельнице CryoMill (Retsch, Германия) позволяет получить продукты с достаточно высоким содержанием карбоксиметильных групп (21,1–33,6%) при низкой продолжительности двухстадийных синтезов. Увеличение общей продолжительности карбоксиметилирования способствует повышению содержания функциональных групп в продуктах, что согласуется с описанными в литературе закономерностями.

Таблица 1. Условия получения и содержание карбоксиметильных групп (КМГ) в карбоксиметилированном растительном сырье

Вид растительного сырья	Продолжительность механохимического карбоксиметилирования (1 стадия + 2 стадия), мин	Содержание КМГ, %
Полова овса	1+1	22,0
	2+2	28,6
	3+3	31,7
Древесина осины	2+2	21,1
Древесина сосны	2+2	33,6

Таблица 2. Содержание КМГ в растительном сырье, карбоксиметилированном в 1 стадию

Вид растительного сырья	Продолжительность механохимического карбоксиметилирования, мин	Содержание карбоксиметильных групп, %
Полова овса	3	20,6
Древесина осины	2	18,0
Древесина сосны	2	13,4

Таблица 3. Содержание КМГ в растительном сырье, карбоксиметилированном без использования NaOH

Вид растительного сырья	Продолжительность механохимического карбоксиметилирования, мин	Содержание карбоксиметильных групп, %
Полова овса	3	14,4
Древесина осины	3	12,8
Древесина сосны	3	9,6

Таблица 4. Содержание КМГ в растительном сырье, подвергнутом обработке в мельнице CryoMill, %

Вид растительного сырья	Неизмельченное	Измельченное	
	Содержание КМГ, %	Продолжительность измельчения, мин	Содержание КМГ, %
Полова овса	3,6	3	5,5
		2	3,3
Древесина осины	4,8	2	4,7
		2	3,9
Древесина сосны	3,7	2	3,9

Список литературы

1. Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ворсина И.А. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием // Успехи химии. 2010. Т. 73, №3. С. 218–233.
2. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М., Вигровский В.Ю. Механохимия природных материалов с целью их использования в свеклосахарном производстве // Известия вузов. Пищевая технология. 1990. №4. С. 48–49.
3. Патент №2131884 (РФ) Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Н.Г. Базарнова, И.В. Токарева, В.И. Маркин, А.И. Галочкин. 20.06.1999.
4. Патент №2135517 (РФ) Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Н.Г. Базарнова, И.В. Токарева, А.И. Галочкин, В.И. Маркин. 19.03.1998
5. Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И. Алкилирование лигноуглеводных материалов с использованием механохимического метода // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. №6. С. 223–227.
6. Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Ольхов Ю.А., Галочкин А.И., Карпова Е.В. Карбоксиметилирование древесины осины твердофазным способом // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 1998. Т. 41, №5. С. 104–108.

ИЗУЧЕНИЕ РОСТОРЕГУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КАРБОКСИМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

И.В. Микущина, А.В. Маркина, В.И. Маркин

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

Стимуляторы роста (регуляторы роста) растений в последнее время приобретают все большую распространенность. Они способствуют росту урожайности, обеспечивают повышенное качество плодов. Но как и любые биологически активные вещества, регуляторы роста требуют очень осторожного обращения с ними. Передозировка этих соединений очень опасна: можно получить ингибирующий эффект.

Актуальными являются исследования в области подбора оптимальной концентрации и создания композиций, сохраняющих биологическую активность достаточно долгое время, а также создания новых недорогих синтетических регуляторов роста растений с механизмом физиологического действия, аналогичным таковому природных фитогормонов.

В последние годы достаточно большое внимание уделяется процессам механохимического синтеза органических соединений [1] и полимеров различного происхождения, в том числе и растительных. Широкое применение механохимическая обработка растительного сырья нашла при изготовлении различных ростостимулирующих добавок.

Ранее показано, что карбоксиметилированные производные на основе растительного сырья обладают росторегулирующей активностью [2–4]. Карбоксиметилирование лигнина в составе растительного сырья приводит к образованию структур, сходных по своему составу с молекулами регуляторов роста ауксинового типа, характерной особенностью которых является наличие ароматического кольца или группы колец и боковой цепи с кислотной группой [5].

Карбоксиметилированию подвергали воздушно-сухие опилки растительного материала (древесина сосны, древесина осины, поллова овса) фракции 0,3–0,6 мм. Навеску сырья, гидроксида натрия и монохлорацетата натрия с мольным соотношением – $\text{ОН} : \text{NaOH} : \text{ClCH}_2\text{COONa} = 1 : 1 : 1$ помещали в барабан объемом 50 мл мельницы CryoMill (мельющие тела – стальной шарик диаметром 25 мм) и измельчали в течение 2 мин на каждой стадии (частота вибрации 30 Гц).

Продукт карбоксиметилирования промывали этанолом, подкисленным 90%-ной уксусной кислотой до $\text{pH} = 5$, до нейтральной реакции фильтрата по фенолфталеину и отсутствию осадка после добавления в фильтрат раствора AgNO_3 , затем 96%-ным этанолом. Продукт в виде натриевой соли сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния. Таким образом, были получены образцы карбоксиметилированной полловы овса с содержанием карбоксиметильных групп 28,8%, карбоксиметилированной древесины осины – 21,1%, карбоксиметилированной древесины сосны – 33,6%.

Изучение росторегулирующей способности полученных образцов осуществляли на яровой пшенице сорта «Омская-36». Проводили однократную обработку семян водными растворами с содержанием карбоксиметилированного растительного сырья 0,03125; 0,0625; 0,125; 0,25; 0,5; 1%. Сравнивали полученные результаты с ростостимулирующей активностью торфо-гуминовых удобрений «Флора-С» и с активатором роста и развития на основе хитозана и янтарной кислоты JOY. Полученные результаты представлены на рисунках 1–6.