

На правах рукописи

Красикова Анна Алексеевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ДРЕВЕСНУЮ МАТРИЦУ НА ПРИМЕРЕ
МОЖЖЕВЕЛЬНИКА ОБЫКНОВЕННОГО**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева;
химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Архангельск - 2019

Работа выполнена в лаборатории химии растительных биополимеров федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова Российской академии наук

Научные руководители:

Боголицын Константин Григорьевич,
доктор химических наук, профессор,
заслуженный деятель науки Российской Федерации

Гусакова Мария Аркадьевна,
кандидат технических наук

Официальные оппоненты:

Васильев Александр Викторович,
доктор химических наук, профессор,
Институт химической переработки
биомассы дерева и техносферной
безопасности ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский государственный
лесотехнический университет имени
С.М. Кирова» (г. Санкт-Петербург),
директор

Белый Владимир Александрович,
кандидат химических наук, Институт химии
Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар),
старший научный сотрудник

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный
университет» (г. Барнаул)

Защита состоится «5» декабря 2019 года в 13 часов 00 мин на заседании диссертационного совета Д212.08.02 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова» по адресу: 163002, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, 17, ауд. 1220.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова» и на сайте www.narfu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Т.Э. Скребец

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время все больше внимания уделяется разработке принципиально новых подходов к процессам комплексной переработки возобновляемого растительного сырья как одной из главных составляющих природных ресурсов. Причем значительный интерес исследователей вызывает применение методов как химического (регулирование состава реакционной среды), так и физического (повышенное давление, резкий сброс давления, кавитация) воздействия на растительное сырье в качестве основ для создания современных технологий. С этих позиций перспективным является внедрение в схемы комплексной переработки растительного сырья процессов, проводимых в сверхкритических (сверхкритические флюидные технологии) и субкритических условиях (взрывной автогидролиз). Данные методы не только являются более экологичными и удовлетворяют основным принципам «зеленой химии», но и позволяют проводить направленную модификацию древесной матрицы, регулируя капиллярно-пористую структуру растительного сырья за счет изменения степени воздействия.

При этом необходимо принимать во внимание вопросы взаимодействия компонентов лигноуглеводной матрицы древесины с растворителем, находящимся в суб- или сверхкритическом состоянии, в том числе, бинарным растворителем. Регулирование свойств бинарного растворителя (основность, кислотность, полярность), достигаемое за счет природы вводимого соразтворителя, позволяет направленно и селективно выделять отдельные группы компонентов.

Используемые в комплексной химической переработке растительные объекты обладают различиями в структуре, составе и свойствах, что обуславливает необходимость разработки новых подходов с учетом морфологических особенностей используемого сырья. Локализация экстрактивных веществ ввиду особенностей строения некоторых пород древесины, лабильность и термодинамическая устойчивость лигноуглеводных образований, а также вопросы, касающиеся изменений, происходящих в древесной матрице на микро- и наноуровне в процессах термохимической активации в суб- и сверхкритических условиях, в настоящее время изучены недостаточно глубоко применительно к породам древесины, обладающим высокой плотностью, таким как можжевельник обыкновенный *Juniperus Communis* L.

В связи с вышеизложенным, проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований, направленных на получение фундаментальных научных знаний о химических и морфологических изменениях лигноуглеводной матрицы плотных пород древесины и поведении ее компонентов в суб- и сверхкритических условиях является актуальной научной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планом ФНИР ЛХРБ ИЭПС ФАНО России в рамках темы № 0410-2014-0029 «Физико-химические основы изучения основных закономерностей фундаментального цикла «строение – функциональная природа – свойства» природных матриц арктических экосистем» и при поддержке стипендии Губернатора Архангельской области по итогам 2016/2017 учебного года.

Цель работы: получение новых сведений о влиянии суб- и сверхкритических воздействий на структуру и химический состав древесного вещества.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

- Обоснование методов термохимической активации древесной матрицы методами сверхкритической флюидной экстракции и взрывного автогидролиза;
- Отработка методов и приемов селективного выделения экстрактивных веществ древесины и исследование состава полученных экстрактов;
- Исследование термохимической активации лигноуглеводной матрицы в сверхкритических условиях;
- Изучение воздействия взрывного автогидролиза на лигноуглеводный комплекс древесины;
- Исследование влияния активации лигноуглеводной матрицы в суб- и сверхкритических условиях на функциональную природу лигнина.

Научная новизна. Получены новые сведения о влиянии критических воздействий на структуру и состав лигноуглеводной матрицы хвойных пород древесины. Показано, что взрывной автогидролиз позволяет проводить активацию древесной матрицы за счет не только химической составляющей процесса - гидролитического действия образующихся уксусной и муравьиной кислот, но и механического воздействия в результате резкого адиабатического расширения и локального повышения давления в порах и капиллярах древесной матрицы, что приводит к разрыву химических связей между компонентами лигноуглеводной матрицы, деструкции лабильных (твердый раствор гемицеллюлоз в лигнине) и сохранению термодинамически стабильных образований (спиралевидные структуры микрофибрилл целлюлозы слоя S_2).

На примере можжевельника обыкновенного с применением сверхкритической флюидной экстракции и метода сканирующей электронной микроскопии установлена локализация экстрактивных веществ в древесных матрицах плотных пород, обладающих морфологическими особенностями.

Показано, что рассмотрение механизма взаимодействия в системе «древесная матрица – сверхкритический флюид» с позиций теории сольватации и характеристика свойств бинарных растворителей «сверхкритический CO_2 – соразтворитель» параметрами Камлета-Тафта (кислотность, основность, полярность) позволяет направленно изменять свойства бинарного растворителя и селективно извлекать из древесной матрицы малоизмененные компоненты, имеющие сродство к растворителю.

На основании анализа функционального состава выделенных препаратов лигнина показано, что при проведении обработок в сверхкритических условиях с бинарным растворителем на основе сверхкритического CO_2 отсутствуют выраженные окислительные процессы.

Научная значимость. Предложена и экспериментально подтверждена методология исследования древесной матрицы с позиций существующих термодинамических моделей ее строения и физической химии биополимеров, заключающаяся в последовательной разборке древесной матрицы с использованием методов термохимической активации в суб- и сверхкритических условиях.

Практическая значимость. Показана возможность применения термохимической активации в суб- и сверхкритических условиях как первичной стадии предобработки древесной матрицы в технологической схеме комплексной переработки растительного сырья и селективного извлечения целевых продуктов.

Личный вклад автора состоит в формулировке целей и задач исследования, подготовке и проведении экспериментов, интерпретации экспериментальных данных, анализе и оформлении результатов в виде публикаций и научных докладов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Характеристика количественного и качественного состава экстрактов древесины можжевельника обыкновенного.
2. Анализ изменения структуры и состава древесной матрицы можжевельника обыкновенного в ходе суб- и сверхкритических воздействий.
3. Результаты исследования влияния термохимической активации лигноуглеводного комплекса в суб- и сверхкритических условиях на функциональный состав и реакционную способность лигнина.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается значительным объемом проведенной экспериментальной работы, применением современных химических и физико-химических методов анализа, использованием при обработке данных математических способов и современных вычислительных средств, базируется на анализе литературных данных по применению взрывного автогидролиза и сверхкритической флюидной экстракции в химии растительного сырья, подтверждается сопоставлением полученных данных с результатами, полученными ранее другими исследователями, а также публикациями основных результатов работы в рецензируемых печатных изданиях. Результаты диссертационной работы представлены на международных и всероссийских конференциях: 13-я, 15-я Международная конференция «European Workshop on

Lignocellulosics and Pulp» (Севилья, Испания, 2014 г.; Авейру, Португалия, 2018 г.); V, VII, IX Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Архангельск, 2014, 2016 гг.; Барнаул, 2018 г.); VI, VII, VIII Международная конференция «Физикохимия растительных полимеров» (Архангельск, 2015, 2017, 2019 гг.); VIII, IX Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» (Зеленоградск, 2015 г.; Сочи, 2017 г.); V Международная молодежная научная конференция «Экология – 2015» (Архангельск, 2015 г.); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.); II Международная научная конференция «Природные ресурсы и комплексное освоение прибрежных районов арктической зоны» (Архангельск, 2016 г.); Международная конференция «Renewable resources: chemistry, technology, medicine» (Санкт Петербург, 2017 г.); X Международный симпозиум «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты» (Москва, 2018 г.); XI Всероссийская научная конференция с международным участием «Химия и технология растительных веществ» (Сыктывкар, 2019 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 работы, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus, и 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, выводов, списка литературы. Материал изложен на 132 страницах машинописного текста, включая 47 рисунков и 13 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 200 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассмотрены существующие модели формирования структуры лигноуглеводной матрицы и распределения основных компонентов в слоях клеточной стенки древесины. Проанализированы современные методы термохимической активации растительного сырья в суб- и сверхкритических условиях. Показано, что древесина представляет собой многофазную самоорганизующуюся трехкомпонентную систему природных биополимеров - нанобиокомпозит. Отмечено, что проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований, направленных на получение новых сведений о химических и морфологических изменениях лигноуглеводной матрицы и поведении ее компонентов в условиях суб- и сверхкритических воздействий является актуальной научной задачей. На основе анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приведено описание объекта и методов исследования, перечислены оборудование, материалы и реагенты, использованные в работе.

Объектом исследования являлись образцы древесины можжевельника (*Juniperus Communis* L.) возрастом 85±5 лет, предварительно высушенной до воздушно-сухого состояния и измельченной на роторной ножевой мельнице ЛМ 201 (фракция опилок 1-2 мм). При выполнении работы были использованы общепринятые стандартные методики химического анализа и физико-химические методы (ВЭЖХ, ГХ-МС, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, УФ-, ИК-спектроскопия).

В третьей главе приведены основные результаты исследования и их обсуждение.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методология последовательной разборки древесной матрицы

Древесная матрица (лигноуглеводный нанобиокомпозит) представляет собой многофазную самоорганизующуюся термодинамически квазиравновесную гетерогенную систему биополимеров. Составными частями этой системы, с присущим им химическим составом и макроскопическими свойствами, являются фазы. Фазы растительного биокомпозита, а также связи, обуславливающие его термодинамическую совместимость, формируются в процессе ферментативного биосинтеза компонентов. В качестве фаз выступают не только основные компоненты древесной матрицы, но и их комплексы. Так, в ходе формирования микрофибрилл

целлюлозы образуется углеводный комплекс гемицеллюлоз с целлюлозой. Гемицеллюлозы, связанные с лигнином, образуют два твердых раствора: раствор лигнина в гемицеллюлозах клеточной стенки и раствор гемицеллюлоз в лигнине межклеточного пространства. Гемицеллюлозы в данном случае выступают в качестве совместителей термодинамически несовместимых целлюлозы и лигнина. Состояние отдельных фаз определяет общее состояние биокомпозита, и внешние химические и/или физические воздействия приводят к изменению той или иной фазы, что оказывает влияние на состояние системы в целом.

Используемые в настоящее время стандартные методы воздействия на древесину, как правило, базируются на селективном извлечении одного из компонентов путем деструкции других компонентов. В данной работе для изучения структуры древесной матрицы предложено использовать методы ее «последовательной разборки» (рисунок 1) с применением способов направленного изменения структуры и свойств древесной матрицы, таких как термохимическая активация. Термохимическая активация относится к физикохимическим методам активации лигноуглеводного сырья, является комплексным процессом за счет направленного химического и физического воздействия, происходящим в условиях высокой температуры и давления в присутствии химических реагентов в замкнутой системе. Термохимическая активация приводит к изменению термодинамического состояния лигноуглеводной матрицы, повышению ее гетерогенности и позволяет направленно изменять структуру исходной полимерной матрицы. Изменения структуры и свойств матрицы в процессе активации обусловлены изменением плотности образующих ее сеток полимеров за счет их частичного разрушения в ходе активации.

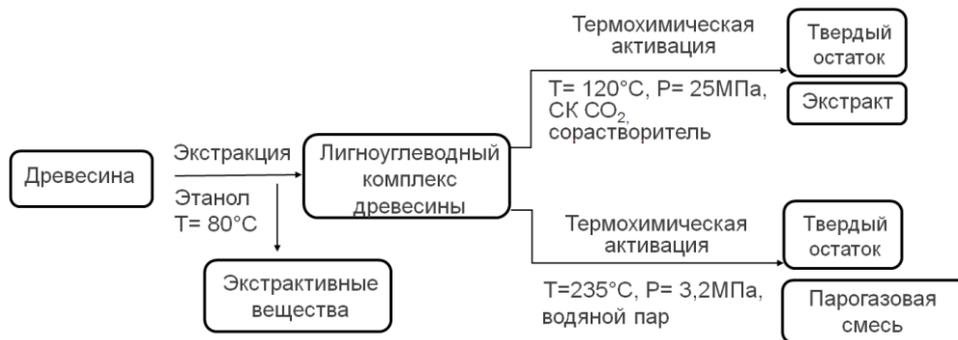


Рисунок 1 – Схема последовательной разборки древесной матрицы

Использование различных методов воздействия позволяет последовательно выделять из древесной матрицы отдельные фракции компонентов лигноуглеводного комплекса в зависимости от их фазового состояния и энергии связей с остальными компонентами матрицы. На каждой ступени обработки происходит разрушение первичной структуры древесной матрицы и образование «вторичной» структуры, характеризующейся иными, чем у исходной лигноуглеводной матрицы, термодинамическими параметрами.

Компоненты лигноуглеводного комплекса древесины обладают различной подвижностью при внешних воздействиях. Фракция экстрактивных веществ является наиболее лабильной в древесной матрице. Извлечение группы низкомолекулярных экстрактивных веществ (ЭВ) на первой стадии разборки способствует понижению гидрофобности древесины, улучшает последующий доступ гидрофильных реагентов и является принципиально важным процессом с точки зрения повышения капиллярности образцов древесины. Основными компонентами полученного после экстрагирования лигноуглеводного комплекса древесины являются лигнин и полисахариды, отличающиеся по своему состоянию и устойчивости, ввиду чего для их извлечения необходимы методы, различающиеся по силе воздействия, такие как взрывной автогидролиз и сверхкритическая флюидная экстракция.

Анализ количественного и качественного состава экстрактов древесины можжевельника обыкновенного

Эффективность извлечения ЭВ, как и состав экстрактов, зависят от применяемого растворителя и условий экстракции. К традиционным методам извлечения экстрактивных веществ из растительного сырья относится экстракция в аппарате Сокслета органическими

растворителями, а к современным «зеленым» - сверхкритическая флюидная экстракция (СКЭ) диоксидом углерода. Для повышения селективности экстракции часто используют бинарный растворитель (сверхкритический (СК) CO_2 с соразтворителем).

Общее содержание экстрактивных веществ в исследуемом образце составляет 4,5 % (масс.)¹ от массы исходной древесины. В спиртовом экстракте, полученном экстракцией в аппарате Сокслета, методом ГХ-МС обнаружено 36 компонентов терпеновой природы. Со степенью достоверности выше 80 % идентифицировано 23 соединения (рисунок 2 а). Основной группой терпенов в данном экстракте являются сесквитерпены, в максимальных количествах выделены δ -кадинен (16,1 %), β -кариофиллен (4,3 %), α -цедрен (8,5 %).

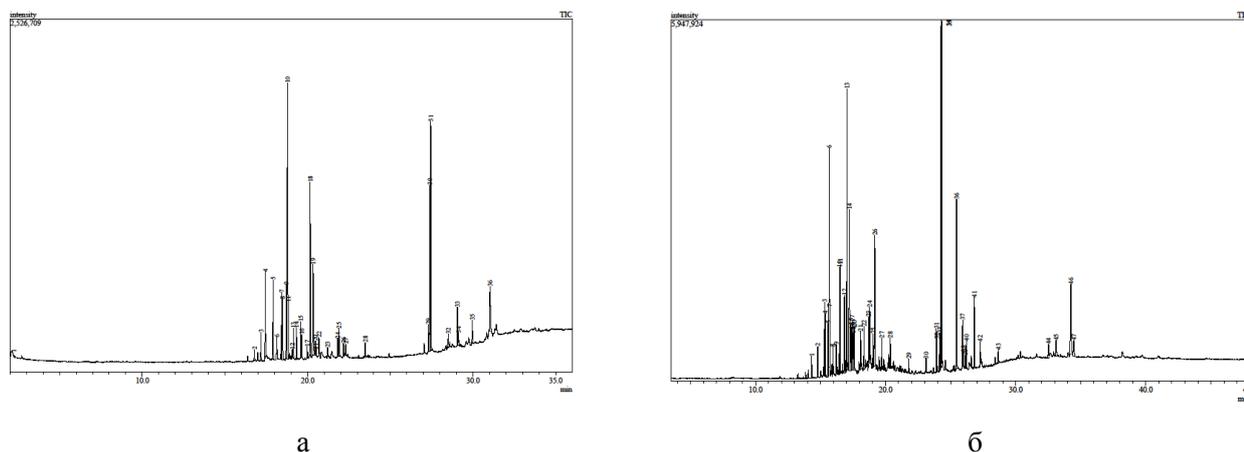


Рисунок 2 - Хроматограммы экстрактов, полученные методом ГХ-МС: а - после традиционной экстракции в аппарате Сокслета; б - после сверхкритической флюидной экстракции

Анализ экстрактов, полученных в ходе экстракции СК CO_2 с этанолом, показал, что, по сравнению с традиционной технологией экстракции, выход ЭВ при СКЭ ниже (3,2 масс. %). Проведение СК экстракции позволило увеличить количество извлекаемых индивидуальных компонентов. В СК экстракте древесины *Juniperus communis* L. обнаружено 47 компонентов (рисунок 2 б), из которых со степенью достоверности выше 80 % идентифицировано 33 соединения. Данный вид обработки позволяет выделить компоненты, не извлекаемые по традиционной технологии (сескви- и дитерпены кадален (1,3 %) и цембрен (0,4 %), сесквитерпеновые спирты α -муролол (6,9 %), спатчуленол (1,5 %), а также тритерпеновый спирт β -ситостерол (0,8 %), обладающий регенерирующим и антиоксидантным действием).

Проведенные морфологические исследования клеточных стенок исходных образцов выявили наличие в полостях клеток шарообразных смолоподобных образований (рисунок 3 а), являющихся местами скопления экстрактивных веществ вследствие отсутствия смоляных ходов в древесине можжевельника обыкновенного.

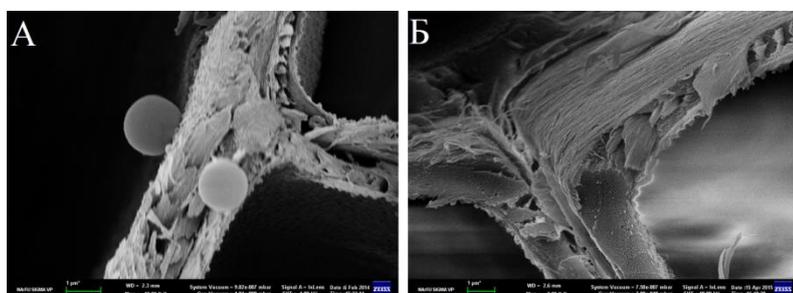


Рисунок 3 – Структура слоев клеточной стенки трахеиды на поперечных и продольных сколах образцов древесины можжевельника.

S_1 , S_2 , S_3 – слои вторичной клеточной стенки, W – бородавчатый слой.

а – исходный образец; б – образец после экстракции

В образце после проведения экстракции СК CO_2 с этанолом данные образования отсутствуют (рисунок 3 б), что подтверждает выдвинутое предположение о легкодоступности экстрактивных веществ и их удалении при подобных «мягких» видах обработки. Удаление

¹ Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.Л. Леонович. - М.: Экология, 1991. - 320 с.

экстрактивных веществ приводит к активации древесной матрицы и увеличению реакционной поверхности, изначально экранированной экстрактивными веществами и недоступной для последующих воздействий, о чем свидетельствует более рыхлая структура слоев клеточной стенки (рисунок 3 б). Таким образом, с применением сверхкритической флюидной экстракции и метода сканирующей электронной микроскопии установлено, что местами локализации экстрактивных веществ являются клеточные стенки.

Влияние сверхкритической флюидной экстракции на ультрамикростроение древесной матрицы

Предварительно проэкстрагированная этанолом древесина подвергалась термохимической активации методом сверхкритической флюидной экстракции бинарным растворителем. Использование сорастворителей позволяет повысить растворяющую способность СК CO_2 , поскольку чистый СК CO_2 является плохим растворителем для большинства полимеров. В работе применялись сорастворители, специфичные к определенным компонентам древесной матрицы. С позиций воздействия на полисахаридную составляющую лигноуглеводного комплекса древесины была выбрана уксусная кислота; в качестве реагента, имеющего сродство к экстрактивным веществам, - этанол; в качестве реагента, обладающего делигнифицирующей способностью, - ДМСО. В бинарном растворителе сверхкритический CO_2 выполняет роль транспортного агента, обеспечивая лучший доступ сорастворителя в межклеточное вещество и в слои клеточной стенки растительного сырья с последующим разрушением межмолекулярных связей и растворением компонентов клеточных стенок, что подтверждается проведенными морфологическими исследованиями древесины после СКЭ.

В ходе сверхкритической экстракции СК CO_2 с уксусной кислотой сохраняется устойчивость высокомолекулярных соединений ароматической природы – твердого раствора лигнина межклеточного пространства (рисунок 4 а, б). Отмечено наличие пустот между фибриллами целлюлозы после проведения СКЭ СК CO_2 с уксусной кислотой, связанное с деструкцией некоторой части гемицеллюлоз (рисунок 4 б).

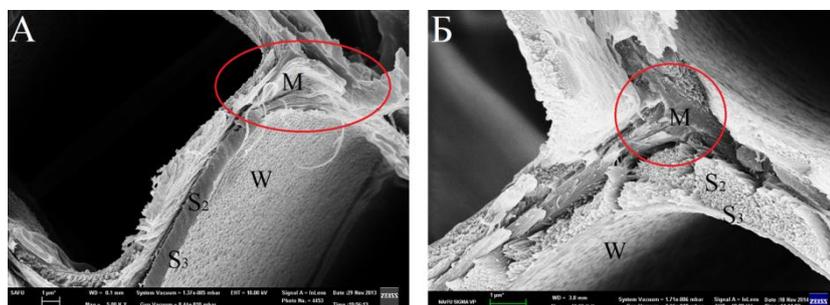


Рисунок 4 – Изменения в структуре клеточной стенки образца древесины можжевельника в результате сверхкритической флюидной экстракции с уксусной кислотой.

S_2 , S_3 – слои вторичной клеточной стенки; W – бородавчатый слой; M – межклеточное вещество.

а – исходный образец; б – образец после СКЭ

Показано, что после СКЭ СК CO_2 с этанолом также сохраняется устойчивость лигнина межклеточного пространства (рисунок 5 а, б), а на поверхности микрофибрилл слоя S_2 образцов видны шарообразные кластеры лигнина (рисунок 5 г). Появление данных глобул объясняется коалесценцией на поверхности фибрилл так называемого «псевдо-лигнина» - нерастворимого вещества, образующегося при химическом взаимодействии реакционноспособных продуктов деструкции лигноуглеводного комплекса (фурфурол, оксиметилфурфурол, растворенные экстрактивные вещества и т.д.) с лигнином и между собой в процессах конденсации лигнина. Отмечено, что после экстракции СК CO_2 с этанолом хорошо видны отдельные микрофибриллы слоя S_2 (рисунок 5 г), что, совместно с удалением бородавчатого слоя (рисунок 5 б), свидетельствует об удалении экстрактивных веществ, связанных с другими компонентами лигноуглеводной матрицы и недоступных при извлечении в условиях традиционной экстракции.

В ходе СКЭ СК CO_2 с ДМСО происходит удаление некоторой части лигнина из клеточной стенки в виде комплекса с гемицеллюлозами, что подтверждает делигнифицирующую способность ДМСО как сорастворителя. Лигнин межклеточного пространства является устойчивым в данных условиях (рисунок 6 а, б). Удаление лигнина совместно с легкогидролизуемыми полисахаридами с поверхности микрофибрилл целлюлозы приводит к

появлению между ними пустот (рисунок 6 г). В ходе экстракции СК CO_2 с ДМСО происходит некоторое набухание микрофибрилл целлюлозы (рисунок 6 б, г), четко прослеживаются все слои клеточной стенки, в особенности, слои S_2 и S_3 , основу которых составляют микрофибриллы целлюлозы.

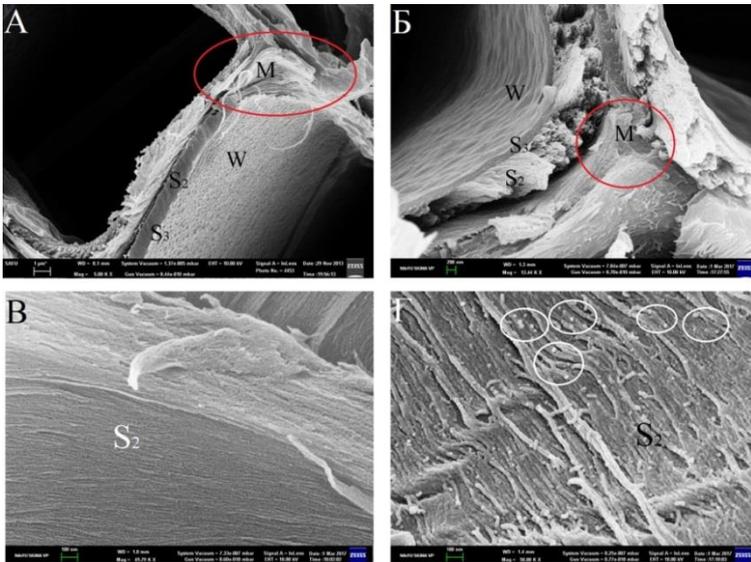


Рисунок 5 – Изменения в структуре клеточной стенки образца древесины можжевельника в результате сверхкритической флюидной экстракции с этанолом.
 S_2 , S_3 – слои вторичной клеточной стенки; W – бородавчатый слой; M – межклеточное вещество.

а, в – исходный образец; б, г - образец после активации

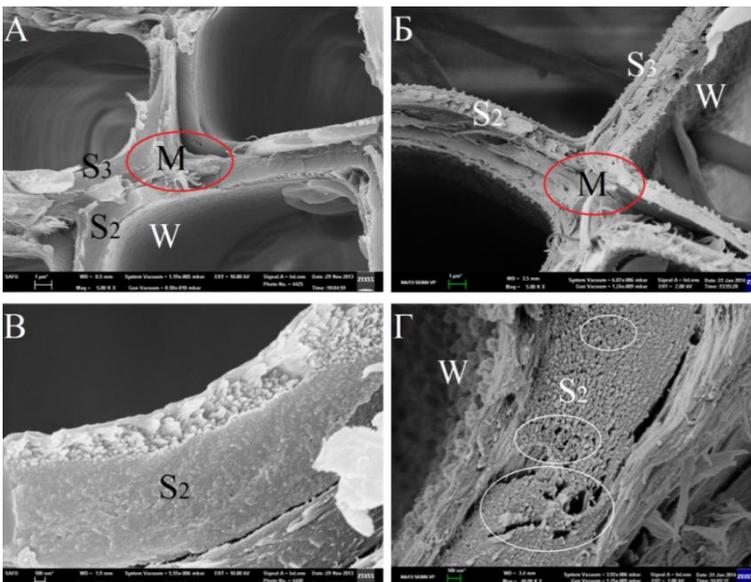


Рисунок 6 – Изменения в структуре клеточной стенки образца древесины можжевельника в результате сверхкритической флюидной экстракции с ДМСО.

S_2 , S_3 – слои вторичной клеточной стенки, W – бородавчатый слой, M – межклеточное вещество.

а, в – исходный образец; б, г - образец после активации

Таким образом, термохимическая активация древесного комплекса в сверхкритических условиях влечет за собой изменение капиллярно-пористой структуры образцов за счет растворения некоторой части компонентов клеточных стенок с сохранением основных полимеров – целлюлозы и лигнина.

Изменения в химическом составе древесной матрицы в результате активации в сверхкритических условиях

Для подтверждения изменений структуры, а также оценки степени воздействий, происходящих в древесном веществе в процессе термохимической активации биокомпозита методом сверхкритической флюидной экстракции с соразтворителями, был изучен компонентный состав древесины можжевельника до и после активации (таблица 1). Согласно полученным данным, наибольшая степень удаления гемицеллюлоз наблюдается в ходе СКЭ СК CO_2 с уксусной кислотой и приводит к росту степени кристалличности целлюлозы и повышению доли кристаллической части целлюлозы в твердом продукте с 30 до 35 % (рисунок 7).

Таблица 1 – Изменение компонентного состава твердых продуктов в результате термохимической активации методом СКЭ

Образец древесины	Компонентный состав, % к а.с.д.				Степень удаления лигнина, %	Степень удаления углеводов, %	Выход древесного остатка, %
	Лигнин Класона	Целлюлоза	Легкогидролизуемые полисахариды	Вещества, экстрагируемые этанолом			
Исходный образец	30,2±0,4	43,1±1,0	18,7±0,5	4,5±0,3	-	-	100
После СКЭ с уксусной кислотой	29,0±0,4	39,8±1,0	14,8±0,5	1,7±0,2	3,9	8,8	92
После СКЭ с этанолом	33,1±0,4	41,5±1,0	16,2±0,5	0,4±0,1	0	5,7	97
После СКЭ с ДМСО	29,0±0,4	43,1±1,0	16,9±0,5	1,1±0,1	4,1	3,1	95

Высокомолекулярные соединения ароматической природы (лигнин) являются достаточно устойчивой фракцией в сверхкритических условиях (степень удаления лигнина - 3,9 %), что согласуется с приведенными ранее снимками образцов древесины. Полученные ИК спектры демонстрируют снижение содержания углеводов в образце древесины после СКЭ с уксусной кислотой за счет уменьшения количества легкогидролизуемых полисахаридов (гемицеллюлоз), о чем свидетельствует снижение интенсивности полосы поглощения при 1060 см^{-1} (рисунок 8). Уменьшение содержания углеводов совместно с изменением относительного содержания лигнина приводит к снижению величины относительной оптической плотности, определенной методом ИК спектроскопии ($K=0,603$ для образца после СКЭ с уксусной кислотой; $0,649$ - для исходной древесины).

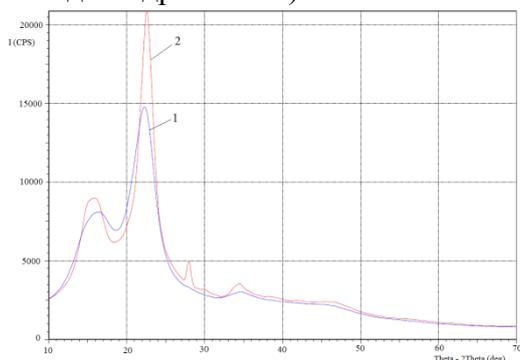


Рисунок 7 – Дифрактограммы образцов древесины.

1 – исходная древесина, 2 – после СКЭ CO_2 с уксусной кислотой

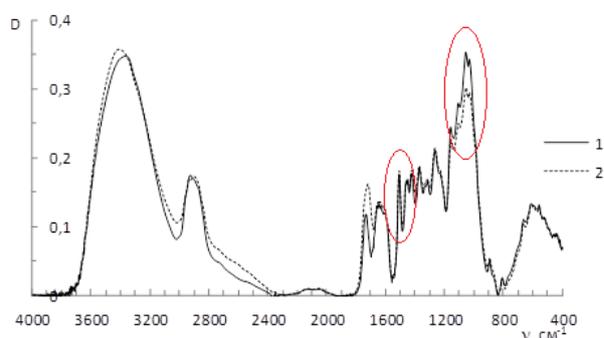


Рисунок 8 – ИК спектры образцов древесины.

1 – исходная древесина, 2 – после СКЭ CO_2 с уксусной кислотой

ДМСО и этанол являются менее эффективными с точки зрения воздействия на гемицеллюлозы - в результате обработок наблюдается устойчивость полисахаридной составляющей лигноуглеводной матрицы (степень удаления углеводов составляет 3,1 и 5,7 % для ДМСО и этанола соответственно).

Представленные в таблице 1 экспериментальные данные подтверждают избирательное действие этанола на экстрактивные вещества, приводящее к удалению более 90 % данной фракции. Участие растворенных экстрактивных веществ в конденсационных процессах, происходящих с макромолекулами лигнина, сказывается на увеличении содержания лигнина Класона и приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения при 1500 см^{-1} на ИК спектре (рисунок 9) с повышением величины относительной оптической плотности твердого продукта после обработки ($K=0,720$). Делигнифицирующая способность ДМСО подтверждается удалением некоторой части высокомолекулярных соединений ароматической природы (степень удаления лигнина - 4,1 %), а также низкомолекулярных ароматических соединений.

Подтверждением этому является снижение количества веществ, экстрагируемых этанолом, в образце после СКЭ с ДМСО более чем в 4 раза, совместно с уменьшением величины относительной оптической плотности K образца (0,643 после СКЭ с ДМСО по сравнению со значением $K=0,649$ для исходного образца).

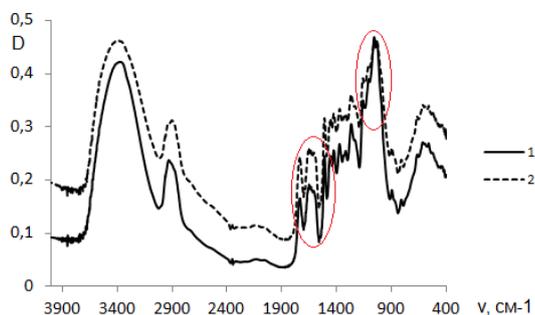


Рисунок 9 – ИК спектры образцов древесины.
1 – исходная древесина, 2 – после СКЭ CO_2 с этанолом

Несмотря на то, что диметилсульфоксид является хорошим растворителем лигнина, сверхкритическая экстракция древесины с его применением при достаточно низких температурах обработки ($120\text{ }^\circ\text{C}$) не приводит к значительному удалению лигнина. Таким образом, отсутствие в результате сверхкритической флюидной экстракции значительных изменений компонентного состава и морфологических особенностей строения клеточной стенки может быть обусловлено рядом причин, таких как невысокие температуры процесса, содержание соразтворителя во флюиде не более 20 %, высокая плотность древесной матрицы можжевельника.

Анализ состава жидких продуктов сверхкритических обработок древесины

Одновременное образование гемицеллюлоз, экстрактивных веществ и мономерных фенольных соединений - предшественников лигнина на ранних стадиях биосинтеза обуславливает наличие связей между этими компонентами. Следовательно, деструкция гемицеллюлоз приведет к разрушению этих связей и совместному извлечению гемицеллюлоз с небольшой долей низкомолекулярных фенольных соединений. Этот факт подтверждается определением в СК экстрактах общего содержания фенольных соединений (таблица 2).

Таблица 2 – Общее содержание компонентов фенольной природы в экстрактах, мг/г сухого вещества

Вид обработки	Экстракция этанолом (Сокслет)	СКЭ с ДМСО	СКЭ с этанолом	СКЭ с уксусной кислотой
Содержание фенольных соединений	3,2	9,8	1,0	1,0

Деструкция макромолекул лигнина зависит от природы реагента и свойств среды. Основными физико-химическими характеристиками растворителей, применяемых в химии, являются сольватохромные параметры Камлета-Тафта - полярность (π^*), основность (β) и кислотность (α), отражающие, соответственно, полярность растворителя, его электронодонорную и электроноакцепторную способности. Именно сочетание высоких значений параметров π^* и β обуславливает хорошую растворяющую способность используемого растворителя по отношению к лигнину, ключевым фактором в сольватации которого являются донорно-акцепторные взаимодействия с участием фенольных гидроксильных групп полимера. Параметр кислотности α является основным параметром, с повышением которого возрастает способность растворителя воздействовать на водородные связи. СК CO_2 является кислотой Льюиса ($\alpha \approx 0,22$), и его параметры Камлета - Тафта слабо зависят от давления и плотности. Поэтому, в случае использования бинарного растворителя имеет место синергетический эффект и параметры Камлета-Тафта СК CO_2 изменяются за счет природы соразтворителя.

Диметилсульфоксид не обладает кислотностью ($\alpha=0$), но при его введении в качестве соразтворителя резко изменяются параметры основности и кислотности бинарного растворителя, что говорит об увеличении сольватирующей способности бинарных систем, содержащих ДМСО, по отношению к компонентам древесины. Благодаря высокой основности

диметилсульфоксида, сольватационные эффекты будут наиболее выражены в его среде за счет деструкции внутри- и межмолекулярных водородных связей, что подтверждается наибольшим общим содержанием фенольных соединений в экстракте после экстракции СК CO₂ с ДМСО (таблица 2).

Добавление протолитических сорастворителей способствует изменению свойств бинарного растворителя и усилению гидролиза связей между компонентами лигноуглеводного комплекса благодаря высокой кислотности сорастворителей, что положительно сказывается на деструкции древесины и приводит к расширению спектра извлекаемых фенольных соединений в ионизированной форме при введении протонных растворителей по сравнению с апротонным ДМСО (рисунок 10 а). Идентификация индивидуальных мономерных фенольных соединений проводилась с применением метода ВЭЖХ.

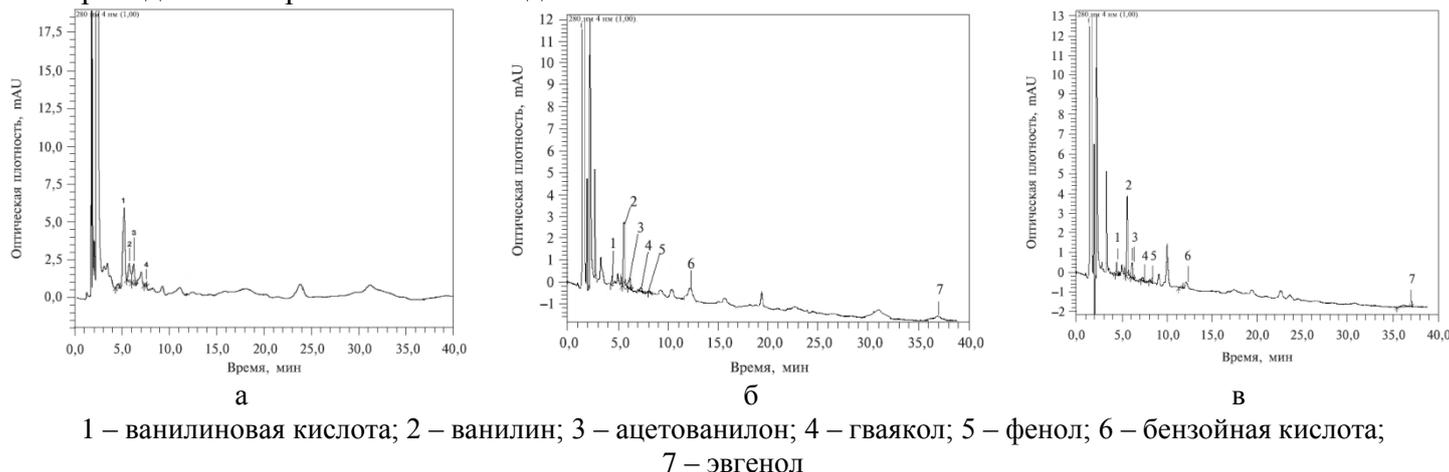


Рисунок 10 – Хроматограммы экстрактов, полученные методом ВЭЖХ, после обработки древесины можжевельника СК CO₂: а - с ДМСО; б - с этанолом; в - с уксусной кислотой

Так, этанол и ДМСО имеют близкие значения основности, однако, этанол характеризуется большей кислотностью ($\alpha=0,86$). Использование этанола в качестве добавки к бинарному растворителю позволяет извлекать, в-основном, бензойную кислоту (0,052 мг/г) и ванилин (0,022 мг/г) (рисунок 10 б), что обусловлено их наибольшими параметрами преимущественной сольватации.

Наибольшие значения параметра кислотности и наибольшую способность растворителя к извлечению не только низкомолекулярных фенольных соединений, но и к растворению полисахаридов, из выбранных сорастворителей имеет уксусная кислота, что подтверждает выдвинутые ранее предположения о деструкции гемицеллюлоз в среде СК CO₂ с уксусной кислотой (таблица 1). Уксусная кислота обладает более высоким, по сравнению с этанолом, значением полярности ($\pi^*=0,64$), что приводит к извлечению полярных соединений - ванилина (0,032 мг/г), эвгенола (0,038 мг/г) и ацетованилона (0,009 мг/г) (рисунок 10 в) в несколько больших количествах, чем в случае СК экстракции с этанолом.

Таким образом, введение сорастворителей приводит к изменению свойств растворителя, и, как следствие, ослаблению протолитических свойств фенолов и усилению сольватации относительно малополярных неионизированных фенольных форм, что обуславливает повышение эффективности и изменение селективности их извлечения.

Влияние взрывного автогидролиза на ультрамикростроение древесины можжевельника

С целью более глубокого воздействия на древесную матрицу, усиления деструкции эфирных связей в твердых растворах лигнина и гемицеллюлоз и максимального извлечения лигнина, необходимо проведение термохимической активации в более «жестких» условиях, превосходящей по своей энергетике энергию химических связей (взрывной автогидролиз). Механизм воздействия на древесную матрицу в процессе автогидролиза (АГ) заключается в протекании реакции деацетилирования гемицеллюлоз при повышенной температуре с образованием муравьиной и уксусной кислот. Каталитическое действие данных кислот на процессы деструкции компонентов клеточной стенки обуславливает химическую

составляющую воздействия. Резкий сброс давления после обработки приводит к разрушению химических связей между компонентами лигноуглеводной матрицы и механических зацеплений сегментов макромолекул вследствие локального повышения давления в порах и капиллярах древесной матрицы и обуславливает механическую составляющую воздействия.

Изучение структуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что в ходе АГ происходит разрыв или полное разрушение клеточных стенок трахеид по всей поверхности (рисунок 11 б, г), являющееся результатом воздействия механической составляющей процесса.

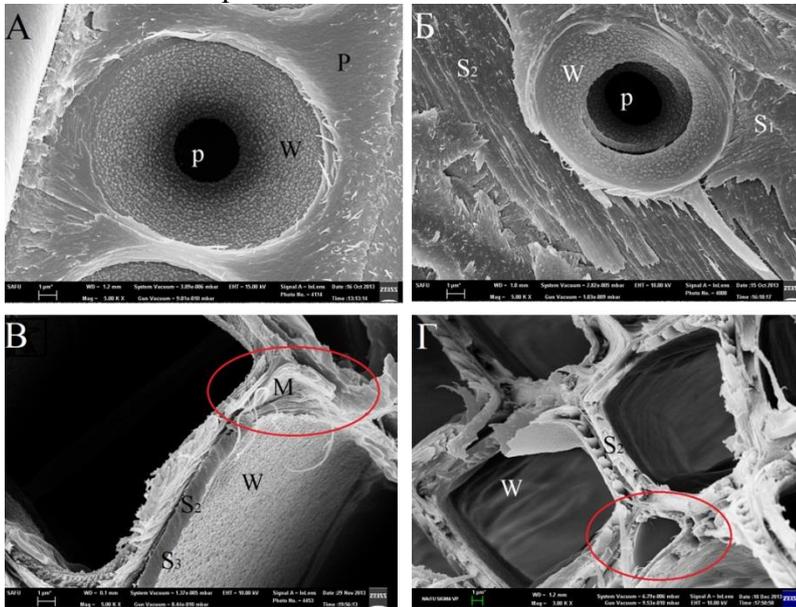


Рисунок 11 - Изменения в структуре клеточной стенки образца в результате термохимической активации взрывным автогидролизом.

S_1, S_2, S_3 – слои вторичной клеточной стенки; W – бородавчатый слой; M – межклеточное вещество; P – первичная клеточная стенка; p – наружная поверхность поры. а, в – исходный образец; б, г – образец после активации

Деструкция компонентов приводит к образованию дополнительных пустот в структуре клеточной стенки, расслоению внутренней структуры нанобиокомпозита и нарушению целостности клеточных оболочек. Перечисленные явления влекут за собой повышение капиллярности и пористости образца. Высокотемпературный кислотный гидролиз водородных и эфирных связей лигнина с углеводами приводит к практически полному удалению первичной оболочки P с поверхности исследуемых образцов (рисунок 11 б) и растворению компонентов срединной пластинки. Полученные снимки подтверждают лабильность твердого раствора гемицеллюлоз в лигнине межклеточного пространства и его извлечение в результате активации (рисунок 11 г).

Очаговые кавитационные воздействия приводят к разрыву окаймления межклеточных пор (рисунок 11 б), отщеплению отдельных фибрилл внешнего слоя S_1 , а местами к его полному удалению, что способствует раскрытию спиральной структуры наиболее объемного слоя вторичной клеточной оболочки – S_2 (рисунок 12 б), которая сохраняет свою целостность даже при столь «жестких» условиях обработки.

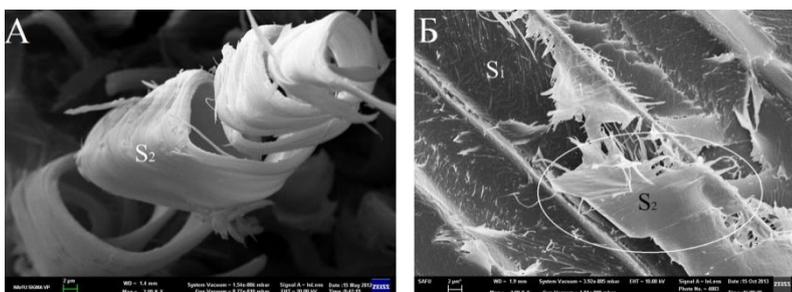


Рисунок 12 – Спиральная структура клеточной стенки трахеиды S_1, S_2 – слои вторичной клеточной стенки.

а – исходный образец²; б – образец после активации

² Bogolitsyn K.G., Zubov I.N., Guskova M.A., Krasikova A.A., et al. Juniper wood structure under the microscope. Planta. - 2015. - Vol. 241, Issue 5. - P. 1231-1239.

Изменения в химическом составе древесной матрицы в результате активации взрывным автогидролизом

Подтверждением происходящих процессов деструкции высокомолекулярных компонентов древесной матрицы в ходе взрывного автогидролиза являются экспериментальные данные по изменению компонентного состава исследуемых образцов (таблица 3).

Таблица 3 – Изменение химического состава древесины можжевельника в результате активации взрывным автогидролизом

Образец древесины	Компонентный состав, % к а.с. д.				Степень удаления лигнина, %	Степень удаления углеводов, %	Выход древесного остатка, %
	Лигнин Класона	Целлюлоза	Легкогидролизуемые полисахариды	Вещества, экстрагируемые этанолом			
Исходный образец	30,2±0,4	43,1±1,0	18,7±0,5	4,5±0,3	-	-	100
После АГ	22,7±0,4	27,5±1,0	0,02±0,5	4,0±0,3	24,9	52,2	56

Процесс деструкции гемицеллюлоз при высокотемпературном АГ является доминирующим (удаляется до 99 % легкогидролизуемых полисахаридов). Деструкция гемицеллюлоз в аморфных областях микрофибрилл целлюлозы приводит к обрывам целлюлозных макромолекул, снижению степени полимеризации и росту степени кристалличности целлюлозы твердом продукте с 30 до 39 % (рисунок 13).

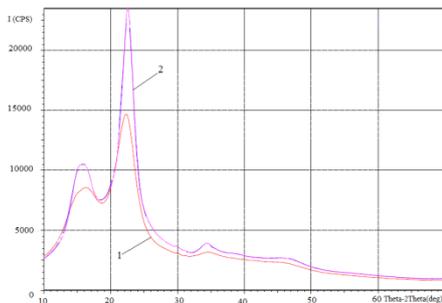


Рисунок 13 – Дифрактограммы образцов древесины.

1 – исходный образец; 2 – образец после активации взрывным автогидролизом

Суммарное количество извлекаемых в ходе АГ углеводов составило более половины от их первоначального содержания в древесине (52,2 %). Совместное удаление гемицеллюлоз и лигнина (степень удаления лигнина 24,9 %) свидетельствует о преимущественном извлечении твердого раствора гемицеллюлоз в лигнине межклеточного пространства (рисунок 11 г), что экспериментально подтверждает концепцию образования твердых растворов лигнина и гемицеллюлоз в древесной матрице. Выдвинутые предположения о деструкции химических и механических связей между компонентами лигноуглеводной матрицы в ходе взрывного АГ подтверждаются методом ИК спектроскопии. Уменьшение содержания лигнина в древесной матрице при обработке взрывным автогидролизом приводит к снижению относительной оптической плотности твердого продукта по сравнению с исходной древесиной (величина K составляет 0,498 для образца после АГ и 0,649 - для исходной древесины). На ИК спектре древесины, активированной в условиях взрывного автогидролиза, наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения в области $3200 - 3500 \text{ см}^{-1}$, вызванной валентными колебаниями ОН-групп, вовлечённых в водородные связи. Увеличение интенсивности поглощения при $1735 - 1740 \text{ см}^{-1}$ за счет валентных колебаний С=О - групп, свидетельствует об окислительных процессах, происходящих в древесной матрице в процессе автогидролиза (рисунок 14).

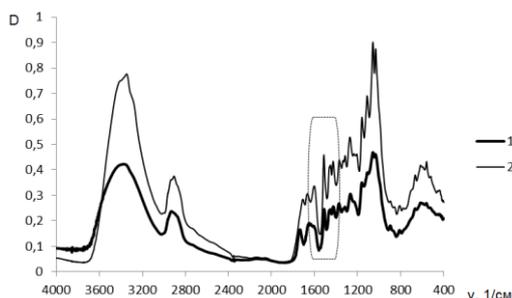


Рисунок 14 – ИК спектры образцов древесины.

1 – исходная древесина; 2 – образец после активации взрывным АГ

Происходящие процессы обусловлены как химической составляющей парового взрыва (кислотный гидролиз органическими кислотами), так и его механической составляющей. Их совместное действие

приводит к росту термодинамической неравновесности системы и расслоению компонентов клеточных оболочек, выражающимся в разрывах оболочек клеточных стенок древесины.

Влияние термохимической активации древесной матрицы в суб- и сверхкритических условиях на функциональный состав и свойства препаратов лигнина

Очевидно, что наблюдаемые изменения в структуре и свойствах лигноуглеводной матрицы в ходе проводимой активации в суб- и сверхкритических условиях будут отражаться и на отдельных ее компонентах. Лигнин, ввиду ароматической природы, является реакционноспособным компонентом лигноуглеводной матрицы, и происходящие изменения должны проявляться в первую очередь в изменении его функциональной природы и реакционных свойств (таблица 4).

Для оценки изменений состава и свойств был выделен препарат диоксанлигнина (ДЛМ) по методу Пеппера. Показателем эффективности метода выделения препаратов лигнина из твердого остатка является выход препарата. Применение термохимической активации древесины методом взрывного автогидролиза позволяет повысить выход препарата диоксанлигнина до 56 %, сверхкритической флюидной экстракцией СК CO₂ с уксусной кислотой - до 35 % по сравнению с исходным значением 23 %. СКЭ СК CO₂ с этанолом не приводит к повышению выхода препарата диоксанлигнина.

Таблица 4 – Характеристика препаратов лигнина

Образец диоксанлигнина	Функциональный состав, %				G/S	Выход препарата, % от содержания лигнина в древесине	M _n , ±100Да*	M _w , ±100Да*	M _n /M _w ±0,2*
	ОН _{фен} , ±0,2*	COOH, ±0,1*	CO, ±0,2*	OCH ₃ , ±0,2*					
ДЛМ исходной древесины	2,3	0,7	3,8	16,9	2,50	23	2100	7900	3,8
ДЛМ после обработки СКЭ с уксусной кислотой	2,4	0,7	3,5	16,0	2,59	35	1700	5100	3,0
ДЛМ после обработки СКЭ с этанолом	1,9	0,8	3,7	15,1	2,65	24	2300	9100	3,9
ДЛМ после обработки АГ	3,2	1,0	4,1	14,6	2,89	56	2400	9600	4,0

*стандартные отклонения полученных значений указаны для доверительного интервала 95%.

Изменение функциональной природы выделенных препаратов ДЛМ обусловлено разрывом простых эфирных связей между отдельными структурами лигнина, главным образом, связей β-О-4. В процессе термохимической активации древесной матрицы взрывным автогидролизом происходит значительное уменьшение содержания метоксильных групп (с 16,9 до 14,6 %) за счет протекания реакций деметоксилирования, а также увеличение содержания фенольных гидроксильных групп (с 2,3 до 3,2 %) (таблица 4). Повышение содержания карбоксильных (1,0 %) и карбонильных (4,1 %) функциональных групп в процессе АГ обусловлено окислительными процессами. Лигнин в ходе обработок в сверхкритических условиях с применением в качестве соразтворителей уксусной кислоты и этилового спирта не претерпевает существенных изменений. Изменение содержания карбонильных и карбоксильных групп находится в пределах погрешности, что свидетельствует об отсутствии выраженных окислительных процессов. Более значимые изменения наблюдаются в содержании метоксильных групп. В результате экстракции СК CO₂ с этанолом содержание фенольных гидроксильных групп снижается до 1,9 %, а метоксильных – до 15,1 %.

Полученные данные показывают, что молекулярная масса лигнина, выделенного после взрывного автогидролиза несколько выше, чем у исходного препарата, что объясняется разрывом взаимопроникающих сеток лигнина и полисахаридов в ходе высокотемпературного кислотного гидролиза и извлечением более крупных фрагментов лигнина при их экстракции по методу Пеппера. Препараты ДЛМ после экстракции СК CO₂ с уксусной кислотой

характеризуются меньшими значениями молекулярных масс и степени полидисперсности (таблица 4), что обуславливается процессами деструкции макромолекулы лигнина в результате кислотного гидролиза простых эфирных связей. Препараты ДЛМ после СКЭ СК CO₂ с этанолом, наоборот, имеют более высокие значения M_n и M_w, что совместно со снижением содержания фенольных гидроксильных групп служит подтверждением процессов конденсации и образования т.н. «псевдо-лигнина» в ходе активации (таблица 1, рисунок 5 г).

Фенольные гидроксильные группы являются основными реакционными центрами в макромолекулах лигнина и формируют реакционную способность природного полимера в кислотно-основных и окислительно-восстановительных взаимодействиях. Изменение содержания фенольных гидроксильных групп в препаратах ДЛМ приводит к изменению химической природы лигнина и выражается в изменении кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств. Макромолекула лигнина содержит фенольные структуры, обладающие различными кислотно-основными свойствами. К таким структурам относятся: структуры I с сопряженной с бензольным кольцом карбонильной группой, несопряженные гваяцильные IIa и сирингильные IIb структуры и конденсированные структуры III с углерод-углеродной связью в 5-м положении бензольного кольца (рисунок 15). Величины pK_a были дифференцировано определены для характеристики основных фенольных структур (таблица 5).

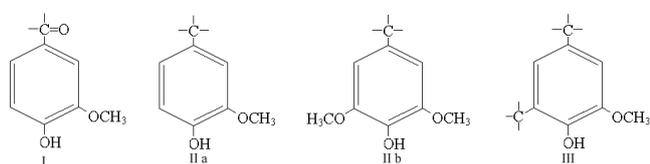


Рисунок 15 – Основные типы фенольных структур лигнина

Таблица 5 – Значения констант кислотности основных фенольных структур лигнина и окислительного потенциала диоксанлигнина для выделенных образцов

Образец	Константы кислотной ионизации, ±0,2 ед.**			Окислительный потенциал φ ₀₂ *, ±5мВ**	ΔG _{ок} , ± 1,0кДж/моль ОН _{фен} **
	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}		
ДЛМ исходной древесины	7,7	10,1	11,5	834	-160,9
ДЛМ после обработки СКЭ с уксусной кислотой	7,5	9,7	11,4	849	-163,8
ДЛМ после обработки СКЭ с этанолом	7,6	9,5	11,5	843	-162,7
ДЛМ после обработки АГ	7,6	9,6	11,8	854	-164,8

**стандартные отклонения полученных значений указаны для доверительного интервала 95%.

Препараты лигнина, выделенные после взрывного автогидролиза и имеющие большую молекулярную массу, характеризуются относительно большими значениями величины pK_a структур III типа по сравнению с исходным препаратом лигнина. В результате ионизации структур I и II типа за счет проявления электростатических факторов (электростатического отталкивания фенолят-анионами гидроксид-анионов) затрудняется ионизация конденсированных структур III типа лигнина, что обуславливает повышенное значение pK_a данных структур. Для лигнинов, выделенных из древесины после активации в сверхкритических условиях, не наблюдается выраженных различий их кислотно-основных свойств.

Критерием реакционной способности лигнина в окислительно-восстановительных процессах служит «эффективный» окислительный потенциал. По данным Δε-метода лигнин, выделенный из образца древесины после взрывного автогидролиза, характеризуется наибольшим содержанием фенольных гидроксильных структурных единиц с сопряженной карбонильной группой, а также повышенным содержанием карбоксильных групп (таблица 4), что приводит к повышению значения окислительного потенциала (854 мВ) (таблица 5). Для ДЛМ после СКЭ СК CO₂ с этанолом и уксусной кислотой наблюдается небольшое повышение окислительного потенциала относительно исходного образца, вызванное увеличением относительного содержания конденсированных фенольных структур с сопряженной

карбонильной группой. При сравнении величин эффективного окислительного потенциала исследуемых лигнинов различия являются статистически значимыми и превышают погрешность определения.

Для интерпретации различий реакционной способности лигнинов рассчитаны величины свободной энергии окисления фенольных структур $\Delta G_{\text{ок}}$ (таблица 5). Наименьшее значение энергии окисления фенольных структур $\Delta G_{\text{ок}}$ имеет препарат диоксанлигнина, выделенный после автогидролиза, что свидетельствует о большей реакционной способности данного препарата в редокс-взаимодействиях. Реакционная способность выделенных препаратов лигнина в ряду «ДЛМ после автогидролиза – ДЛМ после СКЭ с уксусной кислотой – ДЛМ после СКЭ с этанолом» убывает.

Таким образом, в результате обработки взрывным автогидролизом происходит разрушение структуры древесной матрицы вследствие локального повышения давления, что влечет за собой выход не только более подвижных глобул лигнина межклеточного пространства, но и комплекса твердого раствора лигнина в гемицеллюлозах, находящегося в клеточной стенке. Помимо этого, в ходе автогидролиза имеют место окислительные процессы, приводящие к изменению функциональной природы лигнина (главным образом, его окислению и деметоксилированию) и обуславливающие изменение его свойств и повышение реакционной способности. В свою очередь, сверхкритическая флюидная экстракция СК CO_2 с соразтворителями выступает в роли более «мягкого» воздействия и позволяют выделить препараты лигнина в малоизмененном состоянии с одновременным повышением выхода препарата до 35 %.

ВЫВОДЫ

1. На примере можжевельника обыкновенного *Juniperus Communis* L. научно обоснован и экспериментально подтвержден механизм термохимической активации лигноуглеводной матрицы в результате суб- и сверхкритических воздействий на древесный нанобиокомпозит. Установлены термодинамически устойчивые и подвижные лигноуглеводные образования.

2. С применением сверхкритической флюидной экстракции и метода сканирующей электронной микроскопии установлено, что местами локализации экстрактивных веществ вследствие отсутствия смоляных ходов в древесине можжевельника обыкновенного являются клеточные стенки. Отмечено, что комплекс экстрактивных веществ древесины можжевельника характеризуется наличием большого количества компонентов терпеновой и фенольной природы.

3. С позиций теории сольватации показано, что изменение состава бинарного растворителя на основе сверхкритического CO_2 за счет введения соразтворителя, позволяет направленно регулировать свойства бинарного растворителя, характеризуемые такими параметрами уравнения Камлета-Тафта как основность, кислотность, полярность, и, тем самым, повышать эффективность и селективность извлечения компонентов лигноуглеводной матрицы в условиях сверхкритической экстракции.

4. Отмечено, что наибольшей эффективностью среди используемых в сверхкритической экстракции соразтворителей (уксусная кислота, этанол, ДМСО) обладает уксусная кислота. Протекающие в кислой среде гидролитические процессы приводят к разрыву слабых химических связей между компонентами лигноуглеводной матрицы и деструкции ее компонентов.

5. Выявлена устойчивость спиралевидных структур микрофибрилл целлюлозы слоя S_2 и высокая подвижность комплекса твердого раствора гемицеллюлоз в лигнине межклеточного пространства в процессе термохимической активации древесины методом взрывного автогидролиза.

6. Установлено, что в результате термохимической активации лигноуглеводного комплекса методом взрывного автогидролиза происходит изменение функциональной природы лигнина, заключающееся в его окислении и деметоксилировании. Обработка в сверхкритических условиях оказывает более мягкое воздействие на лигноуглеводный комплекс и позволяет

выделять препараты лигнина в малоизмененном состоянии с одновременным повышением выхода получаемого продукта до 35 %.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи:

1. Krasikova A. Application of steam explosion as a method of wood matrix thermochemical activation / K. Bogolitsyn, J. Gravitis, M. Gusakova, S. Khviuzov, D. Chukhchin, A. Krasikova, I. Zubov // *Journal of the Indian Academy of Wood Science*. – 2016. - Vol.13 (1). – p.82-89. (Q3)

2. Krasikova A.A. Selective extraction of terpenoid compounds of *Juniperus Communis* L. wood in the medium of a binary solvent (supercritical CO₂ with modifier) / K.G. Bogolitsyn, A.A. Krasikova, M.A. Gusakova, A.D. Ivakhnov, J.A. Gravitis // *Phytochemical Analysis*. – 2019. – DOI:10.1002/pca.2833 (Q2)

3. Боголицын К.Г. Сверхкритические флюидные технологии в химии древесины и ее компонентов / К.Г. Боголицын, А.А. Красикова, М.А. Гусакова // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. – 2014. - Том 9 (3). - С.83-95.

- Bogolitsyn, K.G., Gusakova, M.A., Krasikova A.A. Supercritical fluid technologies in the chemistry of wood and its components // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2015. - Vol. 9. - No. 7. - pp. 1065–1073. (Q4)

4. Боголицын К.Г. Сверхкритические флюидные технологии в глубокой переработке растительного сырья / К.Г. Боголицын, А.А. Красикова, М.А. Гусакова // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. – 2015. - Том 10 (1). - С. 61-69.

- K.G. Bogolitsyn, A.A. Krasikova, M.A. Gusakova. Supercritical fluid technologies for the advanced processing of plant raw materials / *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2016. - Vol.10. - No. 7. - pp. 1048–1052. (Q3)

5. Красикова А.А. Сверхкритическая флюидная экстракция как метод термохимической активации клеточной стенки древесины / К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.А. Красикова, А.Д. Ивахнов, С.С. Хвиюзов, Д.Г. Чухчин, И.Н. Зубов // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. - 2016. - Том 11 (2). - С.53-62.

- K.G. Bogolitsyn, M.A. Gusakova, A.A. Krasikova, A.D. Ivakhnov, S.S. Khviuzov, D.G. Chukhchin, I.N. Zubov. Supercritical fluid extraction as a method of thermochemical activation of wood cell walls / *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2017. - Vol.11. - No.7. - pp.1089-1094. (Q3)

6. Красикова А.А. Анализ фенольных компонентов в сверхкритических экстрактах древесины *Juniperus Communis* L. методом ВЭЖХ / А.А. Красикова, К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.Д. Ивахнов, С.С. Хвиюзов, Н.А. Самсонова // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. - 2018, Том 13. №4. С. 41-49.

Материалы конференций и тезисы докладов:

7. Krasikova A.A. Study of the wood substance's morphological structure characteristics using the methods of steam explosion and supercritical fluid extraction treatment / K.G. Bogolitsyn, J. Gravitis, D.G. Chukhchin, A.A. Krasikova, M.A. Gusakova, I.N. Zubov, A.D. Ivakhnov, S.S. Khviuzov // *Proceedings of 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp EWLP*. – Seville, Spain. – 2014. – p. 231-234.

8. Красикова А.А. Изучение влияния термохимической активации (взрывным автогидролизом и сверхкритической флюидной экстракцией) на структуру клеточной стенки / А.А. Красикова, К.Г. Боголицын, Я. Гравитис, М.А. Гусакова, А.Д. Ивахнов, Д.Г. Чухчин // *Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: материалы V Всероссийской школы-конференции молодых ученых*. - Архангельск. – 2014. - с. 55-59.

9. Красикова А.А. Взрывной автогидролиз как метод термохимической активации клеточной стенки древесины / К.Г. Боголицын, А.А. Красикова, М.А. Гусакова, Я.А. Гравитис, И.Н. Зубов, Д.Г. Чухчин, С.С. Хвиюзов // *Физикохимия растительных полимеров: материалы VI международной конференции*. – Архангельск. – 2015. - с. 155-159.

10. Красикова А.А. Сверхкритическая флюидная экстракция как метод термохимической активации клеточной стенки древесины / К.Г. Боголицын, А.А. Красикова, М.А. Гусакова, А.Д. Ивахнов, Д.Г. Чухчин, С.С. Хвиюзов, И.Н. Зубов // *Сверхкритические флюиды (СКФ)*:

фундаментальные основы, технологии, инновации: материалы VIII Научно-практической конференции с международным участием. – Зеленоградск. – 2015. - с. 287-289.

11. **Красикова А.А.** Сверхкритические флюидные технологии как экологически чистый способ переработки растительного сырья / А.А. Красикова, И.Н. Зубов, С.С. Хвиюзов, М.А. Гусакова, К.Г. Боголицын // Экология – 2015: материалы докладов V международной молодежной научной конференции. – Архангельск. – 2015. - с. 28-29.

12. **Красикова А.А.** Направленный кислотный гидролиз полисахаридной составляющей лигноуглеводного комплекса древесины в среде СК CO₂ / А.А. Красикова, К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.Д. Ивахнов, С.С. Хвиюзов, Д.Г. Чухчин, И.Н. Зубов // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: создание перспективных материалов: материалы VII Всероссийской школы-конференции молодых учёных.– Архангельск. – 2016. - с.79-84.

13. **Красикова А.А.** Взрывной автогидролиз как метод термохимической активации и изучения тонкой структуры клеточной стенки древесины / К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.А. Красикова, Д.Г. Чухчин, И.Н. Зубов, С.С. Хвиюзов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. – Екатеринбург. – 2016. - с.98.

14. **Красикова А.А.** Взрывной автогидролиз как экологически чистый метод переработки растительного сырья / К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.А. Красикова, С.С. Хвиюзов, Д.Г. Чухчин, И.Н. Зубов // Природные ресурсы и комплексное освоение прибрежных районов арктической зоны: материалы второй международной научной конференции. – Архангельск. – 2016. - с. 55-61.

15. **Красикова А.А.** Анализ индивидуального состава этанольных экстрактов древесины можжевельника в среде сверхкритического CO₂ методом ГХ-МС / А.А. Красикова, К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.Д. Ивахнов, С.А. Покрышкин // Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации: материалы IX научно-практической конференции. – Сочи. – 2017. - с.134-136

16. **Красикова А.А.** Влияние термохимической активации древесной матрицы в суб- и сверхкритических условиях на функциональную природу и свойства препаратов лигнина / А.А. Красикова, К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, И.Н. Зубов, С.С. Хвиюзов, А.Д. Ивахнов // Физикохимия растительных полимеров: материалы VII международной конференции. – Архангельск. – 2017.- с.127-131.

17. **Krasikova A.** Scientific bases of development of effective environmentally friendly technologies for chemical processing of plant raw materials / A. Krasikova, K. Bogolitsyn, M. Gusakova, J. Gravitis // Renewable resources: chemistry, technology, medicine: proceedings of international conference. - Saint Petersburg. – 2017. - p.55-56.

18. **Красикова А.А.** Фенольные соединения можжевельника обыкновенного *Juniper Communis* L.: методы выделения, состав / А.А. Красикова, К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.Д. Ивахнов, С.С. Хвиюзов // Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: материалы X международного симпозиума. – Москва. – 2018. - с.311-315.

19. **Krasikova A.** The changes of the lignin-carbohydrate matrix structure under the critical treatments / K. Bogolitsyn, A. Krasikova, J. Gravitis, M. Gusakova, D. Chukhchin, A. Ivakhnov // Proceedings of 15th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. - Aveiro, Portugal. – 2018. – p.23-26.

20. **Красикова А.А.** Анализ фенольных компонентов в сверхкритических экстрактах древесины *Juniper Communis* L. методом ВЭЖХ / А.А. Красикова, К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.Д. Ивахнов, С.С. Хвиюзов // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: материалы IX всероссийской школы - конференции молодых учёных. – Барнаул. – 2018. – с.103-107.

21. **Красикова А.А.** Изменение структуры лигноуглеводной матрицы древесины в ходе суб- и сверхкритических воздействий / К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.А. Красикова, А.Д. Ивахнов, С.С. Хвиюзов, Д.Г. Чухчин // Физикохимия растительных полимеров: материалы VIII международной конференции. – Архангельск. - 2019 год. - с.79-83.

22. **Красикова А.А.** Комплекс экстрактивных веществ можжевельника обыкновенного *Juniperus Communis* L.: выделение, состав / К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.А. Красикова, Н.В. Селиванова // Химия и технология растительных веществ: материалы XI Всероссийской научной конференции с международным участием. – Сыктывкар. - 2019 г. - с.51.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова и ЦКП НО «Критические технологии РФ в области экологической безопасности Арктики» (ФГБУН ФИЦКИА РАН).

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в проведении исследований и подготовке диссертационной работы научным руководителям д.х.н., проф. Боголицыну К.Г. и к.т.н. Гусаковой М.А., коллективу Лаборатории химии растительных биополимеров ИЭПС ФИЦКИА РАН, а также сотрудникам Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» САФУ, и в особенности к.т.н. Чухчину Д.Г. и к.х.н. Ивахнову А.Д.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с указанием фамилии, имени, отчества, почтового адреса, адреса электронной почты, наименования организации, должности лица, составившего отзыв, подписанные и заверенные печатью, просим направлять по адресу: 163002, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, 17, диссертационный совет Д 212.008.02.

Согласно п. 28 Положения о порядке присуждения ученых степеней от 24.09.2013 №842 в отзыве указываются фамилия, имя, отчество представившего отзыв лица, почтовый адрес, телефон (при наличии), наименование организации, работником которой является указанное лицо и должность в этой организации.