

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А. В. БОГАТСКОГО

На правах рукописи

ДОВГАНЬ Ирина Валентиновна

**ЛИГНИНЫ
МОРСКИХ ВОДОРОСЛЕЙ И ТРАВ**

02.00.10 Биоорганическая химия, химия природных
и физиологически активных веществ

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

ОДЕССА 1993



00825690 (U)

AB 26.417

Работа выполнена на кафедре химии Одесского инженерно-строительного института.

Научный консультант: доктор биологических наук,
профессор **Е. И. Медведева**

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор **Ю. Л. Жеребин**
доктор химических наук,
профессор **Л. М. Ягупольский**
доктор биологических наук,
профессор **А. П. Левницкий**

Ведущая организация: Симферопольский государственный университет

Защита диссертации состоится 17 февраля 1993 г. в 10 ч. на заседании специализированного Совета Д 016.58.02 при Физико-химическом институте им. А. В. Богатского АН Украины.

Адрес: 270080, Одесса, Черноморская дорога, 86, Физико-химический институт АН Украины.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-химического института.

Автореферат разослан «12» января 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета,
кандидат химических наук

ЛННБ ім. В. Стефаніка
Л. А. Литвинова
Л. А. ЛИТВИНОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Растительные ресурсы являются: величайшим производителем органических веществ, основная масса которых представлена такими биополимерами как лигнин, белки, углеводы. Заметное истощение запасов древесины при одновременном снижении нефтедобычи предопределяет поиск новых источников органических веществ. Таким доступным источником природного сырья, возобновляющимся в процессе фото- и биосинтеза, являются растительные ресурсы моря. Производимая ими органическая биомасса на порядок выше, чем в древесине, и достигает 500 млрд. т в год. Однако использование химической промышленностью этого потенциально ценного возобновляемого сырья ограничено из-за отсутствия сведений об особенностях строения и свойств биополимеров водорослевого происхождения. Несмотря на то, что многие отечественные и зарубежные авторы исследовали биохимический состав морских растений, полученные результаты противоречивы и несопоставимы. Это обусловлено исключительной морфологической изменчивостью морских водорослей и трав в зависимости от возраста, места обитания, экологических условий и др. И если такие биополимеры, как белки и полисахариды до некоторой степени исследованы, то строение лигнинных соединений водорослей практически не изучено, чему в немалой степени способствовало укоренившееся мнение об отсутствии подобных соединений в этой группе растений. Анализ данных литературы показал, что сведения о лигнинах водорослей отрывочны, а в ряде случаев для промысловых водорослей отсутствуют. Неизвестны в должной степени количественные характеристики, местонахождение и функции лигнина в талломе гидрофитов, специфические особенности строения и свойств этого биополимера. Поэтому возможности целенаправленного использования лигнинных соединений резко ограничены. Исследование лигнинов низших растений - морских водорослей и трав представляет несомненный интерес как для углубления и расширения научных представлений о лигнине гидрофитов, так и для изыскания путей рационального и комплексного использования водорослей и морских трав в целом и решения существующих экологических и экономических проблем.

Таким образом, глубокое и систематическое изучение строения лигнинов водорослей, их химических превращений и физико-химических свойств, установление взаимосвязи между структурой и свойствами позволяет расширить представления о структурной организации различных лигнинов, создаст теоретические основы для экономических, экологических и ресурсосберегающих процессов их переработки.

Работа выполнялась в рамках координационного плана АН Украины по теме 2.11.2.2. п.1 "Научное обоснование путей использования массовых промысловых водорослей Черного моря и другого растительного сырья юга Украины", координационного плана АН УССР по теме 2.23.13.2 "Исследование некоторых видов растительного сырья юга Украины с целью обоснования его использования", координационного плана АН Латвии "Химия древесины и ее основных компонентов", общесоюзной программы фундаментальных исследований "Проблемы биоповреждений" АН СССР.

Целью исследования является выделение, исследование строения, физико-химических свойств, биологической стойкости лигнинов морских водорослей и трав, а также эволюционной лигнификации их клеточных оболочек.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- идентификация выделенных лигнинов и установление их химического состава, физико-химических характеристик (УФ; ИК; ^1H ЯМР; ^{13}C ЯМР - спектроскопия) и полимерных свойств (в сопоставлении с лигнинами древесины ели и березы);
- установление особенностей строения лигнина водорослей и морских трав взаимодополняющими методами химической и биологической деструкции этого биополимера;
- обоснование направлений практического использования лигнинных соединений, обеспечивающих комплексную переработку морских водорослей и трав.

Научная новизна.

1. Впервые выделены лигнинные соединения из основных промысловых водорослей и морских трав Черного, Балтийского и Белого морей естественного произрастания и марикультуры. Определены условия их выделения.

2. Впервые выявлена закономерность изменений химического состава лигнинов в филогенетическом ряду растений: бурые водоросли, красные водоросли, морские травы. Установлено закономерное уменьшение степени метоксилирования лигнинов данного ряда (от 7,24% до 4,61%) и увеличение массовой доли гидрофильных групп (от 9,1% до 12,3%).

3. Изучены физико-химические свойства лигнинов водорослей и их взаимодействие с нуклеофильными реагентами.

4. Впервые исследованы анатомические и химические изменения клеточных стенок водорослей под действием дереворазрушающих грибов.

5. На основании результатов, полученных с помощью физических, физико-химических исследований, решен ряд задач экспериментально-теоретического характера:

- составлена гипотетическая модель строения фрагмента лигнина водорослей;
- определено влияние функционального состава лигнинных соединений водорослей на их реакционную способность в процессах биодеструкции и получены данные о повышенной биостойкости лигнина водорослей;
- количественно оценено влияние заместителей ароматического кольца на выход и состав продуктов деструкции лигнинных соединений водорослей;
- установлено существование зависимости биостойкости лигнина водорослей от строения макромолекулы лигнина (связи "структура - биостойкость").

Практическая значимость.

1. Работа имеет научно-практический характер. Совокупность полученных результатов является теоретическим обобщением научной проблемы в целенаправленном поиске высокоэффективных и комплексных технологий переработки растительного сырья.

2. Настоящая работа является вкладом в проблему филогении лигнина и расширяет представления о функции лигнина в растении.

3. Определены условия выделения препаратов лигнина морских водорослей и трав.

4. Полученные сведения о спектральных характеристиках, физико-химических свойствах, химических превращениях изученных биополимеров значительно углубляют представления о взаимосвязи реакционной способности и тонким химическим строением и могут оказать практическую помощь для направленной модификации лигнинов древесины и создания биостойких технических материалов.

5. По результатам исследований получены следующие строительные материалы на основе вторичных отходов переработки водорослей и морских трав: композиционные теплоизоляционные материалы, пресс-материалы, гипсо-волоконные плиты. Все материалы обладают повышенной биостойкостью.

6. Разработан способ изготовления био- и огнестойких гипсо-волоконных плит с использованием отходов переработки водорослей.

Основные положения, выносимые на защиту:

- лигнификация клеточных оболочек морских водорослей и трав с трансформацией строения макромолекулы лигнина в эволюционном

- ряду растений;
- характеристика физико-химических свойств лигнинов гидродитов в сопоставлении с лигнинами высших растений и закономерности изменения этих свойств в различных филогенетических группах растений;
 - концепция строения фрагмента макромолекулы лигнина водорослей, базирующаяся на взаимодополняющих результатах химических и физико-химических исследований;
 - взаимосвязь между строением лигнинов различных групп растений и их биостойкостью;
 - новое направление использования отходов переработки водорослей в качестве биостойкого лигнинсодержащего сырья.

Личное участие автора. Диссертантом поставлены и обоснованы цели и задачи работы, выбраны и разработаны экспериментальные подходы и методики исследований, интерпретированы и обобщены полученные результаты. Автор принимал непосредственное участие в выполнении экспериментальных и теоретических исследований, в обработке полученных данных. Публикации написаны лично или в соавторстве при непосредственном участии диссертанта.

Публикации и апробация работы. Основное содержание работы изложено в 50 публикациях. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на У, У1, УП Международных симпозиумах "Модификация древесины" (Познань, 1985, 1987, 1989), I Всесоюзной конференции "Актуальные проблемы современной альгологии" (Черкассы, 1987), III-У Межреспубликанской конференции молодых ученых "Исследования в области химии древесины" (Рига, 1981, 1988), УП Всесоюзной конференции по химии и использованию лигнина (Рига, 1987), Всесоюзной конференции "Научно-технические проблемы марикультуры в стране" (Владивосток, 1989), Всесоюзной конференции "Защита древесины и целлюлозосодержащих материалов от биоповреждений" (Рига, 1989), Уш Международном симпозиуме "Фундаментальные исследования древесины" (Варшава, 1990), III Всесоюзном научном семинаре "Преобразования древесины при ферментативском и микробиологическом воздействиях" (Рига, 1988), Всесоюзном совещании "Био-огические активные вещества при комплексной утилизации гидробионтов" (Владивосток, 1988), I Республиканской научно-технической конференции в области охраны окружающей среды (Тбилиси, 1983), Всесоюзном семинаре "Проблемы производства продукции из красных и бурых водорослей" (Владивосток, 1987), научно-техническом семинаре по использованию лигнина и его производных в сельском хо-

зйстве (Ленинград-Пушкин, 1989), Республиканской научно-технической конференции "Научно-технический прогресс в технологии строительных материалов (Алма-Ата, 1990), Всесоюзной научной конференции "Человек - океан" (Махачкала, 1990), Всесоюзной конференции по морской биологии (Севастополь, 1988), VIII Международном симпозиуме "Древесно-полимерные композиционные материалы и изделия" (Гомель, 1991), IV Всесоюзной конференции по биоповреждениям (Нижний Новгород, 1991), Международном симпозиуме "Строение, гидролиз и биотехнология растительной биомассы" (С.-Петербург, 1992).

Объем и структура диссертаций. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы из 287 наименований. Материал изложен на 267 страницах, включая 48 таблиц и 45 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны лигнины морских водорослей и трав. В таксономическом и филогенетическом отношении представляло интерес исследовать лигнины различных популяций гидрофитов в эволюционном ряду растений, включающем как наиболее высокоорганизованные многолетние водоросли, так и однолетние цветковые водные растения. Различные условия произрастания гидрофитов (глубина, освещенность, регион, экологические условия) являвшихся сырьевым источником получения лигнина, определяют возможное разнообразие путей биосинтеза природных соединений и, в частности, лигнина в талломе морских водорослей и трав.

Для выделения объектов исследования использованы следующие гидрофиты различных регионов, отличающиеся условиями произрастания:

Cystoseira barbata (Good et Wood.) Ag. (цистозира) - черноморская бурая водоросль, глубина произрастания до 3 м; промышленные запасы оцениваются в 12 млн.т.

Fucus aspargilus (L.) (фукус I) и *Fucus vesiculosus* (L.) (фукус II) - многолетние промышленные водоросли Балтийского и Белого морей; глубина произрастания 1-2 м; промышленные запасы составляют 300-350 тыс.т.

Phyllophora lizova (DC.) Grev. (филлофора) - черноморская многолетняя красная водоросль; глубина произрастания 3-15 м; промышленные запасы составляют 0,5 млн.т.

Gracilaria verrucosa (Huds.) Etenf. (грацилярия) - черноморская многолетняя водоросль, произрастающая на глубине 5-20 м. В Дальневосточных регионах промышленные запасы составляют 400 тыс.т.

Gracilaria verrucosa (Huds.) Papenf. (грацилярия м.) - красная водоросль, искусственно выращенная (марикультура).

Zostera noltii Hornem. (зостера) - однодольное цветковое водное растение, морская трава; глубина произрастания 0,2-0,8 м; промысловые запасы в Черном море достигают I млн.т.

В качестве объектов сравнительного исследования использованы лигнины, выделенные из древесины березы (*Betula pendula*) 40-50-летнего возраста и древесины ели (*Picea excelsa*) 30-40-летнего возраста. Образцы древесины лиственных и хвойных пород предоставлены Институтом химии древесины АН Латвии.

Учитывая исключительную морфологическую и биохимическую изменчивость морских водорослей и трав, исследован их химический состав. Полученные данные использованы для сравнительной оценки содержания лигнина в растительном сырье и для характеристики примесей углеводов и азотистых веществ в объектах исследования.

Для выделения лигнинов морских водорослей и трав использован метод Бьеркмана, который признан наиболее щадящим из всех существующих способов выделения лигнина и благодаря своему широкому распространению считается стандартным. Из образцов водорослей и морской травы выделены аморфные препараты лигнина (ЛМР - лигнин молотого растения), хорошо растворимые в диоксане, ДМСО, 90%-ной уксусной кислоте и пиридине, хуже - в этаноле, нерастворимые в этиловом эфире и воде. Все препараты ЛМР содержали I,64-3,53% углеводов. Однако выход лигнина гидрофитов по методу Бьеркмана не превышал I,4% (в расчете на сухую беззольную навеску). При обработке в аналогичных условиях образцов древесины ели и березы получены аморфные препараты лигнина с выходом 8,9%.

Для более полного извлечения лигнина водорослей использован метод ацидолиза водным диоксаном в токе азота, модифицированный предварительным механическим размолотом растительной ткани. Выделенные препараты диоксанлигнина (ДЛА) представляют собой аморфные порошки, более интенсивно окрашенные, чем препараты ЛМР гидрофитов. При этом выход препаратов ДЛА достигал 2,7%.

Обобщая приведенные в литературе данные, нами были выбраны следующие основные критерии идентификации и характеристики лигнинов:

- выделение лигнина из растительной ткани как методами гидролиза, так и методами, позволяющими извлечь его в наименее измененном виде;
- характерный для лигнинов элементный и функциональный состав;

- данные о высокомолекулярной природе препаратов лигнина;
- характерные для лигнинов УФ, ИК, ПМР и ^{13}C ЯМР спектры;
- деструкция полимера нитробензолом, металлическим натрием в жидком аммиаке и другими реагентами с образованием характерных фенолпропановых производных и ароматических продуктов;

Характеристика препаратов лигнина морских водорослей и трав осуществлялась в соответствии с указанными критериями с использованием химических, физических и физико-химических методов исследования, принятых в химии лигнина.

2. Характеристика химического состава препаратов лигнина морских водорослей и трав

2.1. Элементный и функциональный состав

Исследования элементного состава показали (табл. I), что препараты лигнина гидрофитов отличаются от лигнинов высших растений, хотя по содержанию углерода и водорода эти различия невелики.

Таблица I
Элементный состав препаратов диоксанлигнина морских водорослей и трав (%)

Растение	С	Н	О
Цистозира	61,19	5,92	31,79
Фукус I	58,06	6,03	34,84
Фукус II	58,24	5,96	34,37
Грацилярия	61,18	5,82	32,41
Грацилярия м.	59,56	5,91	33,39
Филлора	60,78	6,01	32,45
Зостера	59,58	6,71	32,97
Ель	61,32	6,10	32,58
Береза	58,85	6,29	34,86

Препараты лигнина, выделенные из гидрофитов и древесины, содержат углеводы. Согласно полученным данным их содержание в объектах исследования изменяется от 0,7 до 3,2%, что является результатом неполного разрушения лигноуглеводных связей в процессе выделения и характерно как для высших, так и для низкорганизованных растений.

В препаратах ДДА бурых водорослей обнаружены следы бромбенольных соединений, входящих в состав водорослей. Кроме того, исследуемые препараты содержали 1,5–2,1% азота, что, вероятно, обусловлено более высоким удельным весом азотистых компонентов в данной группе растений. Необходимо отметить, что в лигнинах, выделенных из формирующихся древесных тканей, содержится до 5,6% азота.

Согласно полученным данным, элементный состав препаратов лигнина гидрофитов изменяется в зависимости от вида водоросли. Это позволяет предположить, что и по функциональному составу выделенные препараты будут отличаться как от лигнинов высших растений, так и между собой. Результаты анализа функционального состава исследуемых препаратов лигнина подтверждают выдвинутое предположение (см. табл. 2). Количество OCH_3 -групп в лигнинах гидрофитов сравнительно низкое и в наиболее высокоорганизованной многолетней водоросли цистозире достигает 7,24%. В препаратах ДДА морской травы zostеры содержание OCH_3 -групп минимально и составляет 4,61%. Сопоставление полученных результатов с данными литературы позволило установить, что низкая степень метоксилирования характерна для лигнинов водорослей и других низкоорганизованных растений, лигнин метоксилируется по мере эволюционного развития от водорослей к ели.

Таблица 2

Функциональный состав препаратов диоксанлигнина
(% к сухой беззольной навеске)

Растение	Функциональные группы				
	OCH_3	$\text{OH}_{\text{цен}}$	$\text{OH}_{\text{алиф}}$	COOH	CO
Цистозира	7,24	5,25	5,78	2,08	8,70
Фукус I	3,41	4,31	8,03	3,03	8,36
Фукус II	6,06	3,39	6,17	2,71	8,41
Грацилярия	5,86	3,62	7,44	2,07	9,33
Грацилярия м.	5,61	4,06	5,15	2,21	9,24
Филлофора	5,91	4,86	7,06	2,18	5,90
Зостера	4,61	3,83	7,20	1,62	6,43
Ель	15,90	2,81	9,18	0,53	3,25
Береза	21,70	1,93	8,68	0,75	3,20

Массовая доля алифатических OH-групп в лигнинах водорослей ниже, чем в лигнинах древесины. В препаратах ДЛА бурых водорослей количество алифатических OH-групп наиболее низкое и составляет 5,78%. Вместе с тем, массовая доля фенольных OH-групп в исследуемых лигнинах в 1,5–2,0 раза выше, чем в дисксанлигнинах древесины ели и березы. В лигнинах различных видов водорослей значительных изменений массовой доли фенольных OH-групп не выявлено. Содержание карбонильных и карбоксильных групп в препаратах ДЛА гидрофитов сравнительно высокое и достигает 2,71% и 9,33%, соответственно.

На основании данных элементного и функционального составов рассчитаны эмпирические (табл.3) и полуэмпирические формулы препаратов лигнина водорослей и морской травы на элементарное звено C_9 с учетом наличия углеводов.

Таблица 3
Эмпирические формулы и молекулярные массы
ЭПЭ препаратов лигнина

Наименование препарата растения	Эмпирическая формула	Молекулярная масса
ДЛА зостеры	$C_9H_{11,7}O_{3,67}(OCH_3)_{0,28}$	187,2
ДЛА грацилярии	$C_9H_9,31O_{3,39}(OCH_3)_{0,35}$	182,5
ДЛА филофоры	$C_9H_9,94O_{3,42}(OCH_3)_{0,36}$	183,9
ДЛА фукуса I	$C_9H_{10,8}O_{4,08}(OCH_3)_{0,21}$	190,7
ДЛА фукуса II	$C_9H_{10,3}O_{3,89}(OCH_3)_{0,38}$	192,4
ДЛА цистозиры	$C_9H_7,46O_{3,33}(OCH_3)_{0,45}$	182,8
ЛМР цистозиры	$C_9H_8,99O_{3,27}(OCH_3)_{0,46}$	183,0
ДЛА ели	$C_9H_9,31O_{2,58}(OCH_3)_{1,02}$	190,4
ЛМР ели	$C_9H_9,03O_{2,44}(OCH_3)_{0,96}$	186,0
ДЛА березы	$C_9H_8,94O_{3,02}(OCH_3)_{1,16}$	201,4
ЛМР березы	$C_9H_9,68O_{2,87}(OCH_3)_{1,14}$	205,3

Полученные формулы более наглядно показали, что препараты лигнина гидрофитов отличаются по химическому составу как между собой, так и от лигнинов древесины. Различия наблюдаются, в основном, по

массовой доле метоксильных, гидроксильных и карбонильных групп. Молекулярная масса структурного звена C_6C_3 колеблется в пределах 180-200, типичных для лигнинов. Прослеживается определенная закономерность уменьшения массовой доли гидрофильных групп и увеличение гидрофобных OCH_3 -групп в ряду морские травы - красные водоросли - бурые водоросли - ель-береза, которая иллюстрируется рис. 1. По мере увеличения степени одревеснения клеточных стенок растений данного ряда эволюционно меняется и состав лигнинов: увеличивается степень метоксильирования ароматического кольца фенолпропановой структурной единицы наряду с уменьшением гидрофильности биополимера.

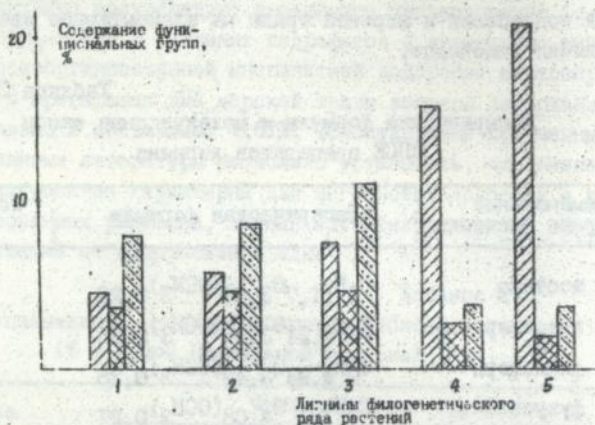


Рис. 1. Изменение функционального состава в препаратах лигнина морской травы (1), красных (2) и бурых (3) водорослей, древесины ели (4) и березы (5). Гидрофильные группы: $\text{OH}_{фен}$ -группы; CO -, $COOH$ -группы. Гидрофобные группы: OCH_3 -группы (для красных и бурых водорослей приведены усредненные данные по функциональному составу).

3. Строение структурных звеньев лигнинов морских водорослей и трав

3.1. Нитробензольное окисление

Для установления ароматической природы выделенных препаратов лигнина и изучения их структурных особенностей проведено нитробен-

зольное окисление (НЭО) объектов исследования в сопоставлении с препаратами лигнина ели и березы. В табл.4 приведены результаты ГЖХ анализа продуктов реакции.

По составу продуктов НЭО препараты лигнина гидрофитов близки между собой. В продуктах окисления исследуемых лигнинов обнаружены альдегиды и кислоты I-В. Такой состав продуктов НЭО свидетельствует об ароматической природе препаратов, выделенных из гидрофитов и, в основном, соответствует составу альдегидов и кислот, образующихся при окислении в аналогичных условиях препаратов лигнинов древесины (см. табл.4).

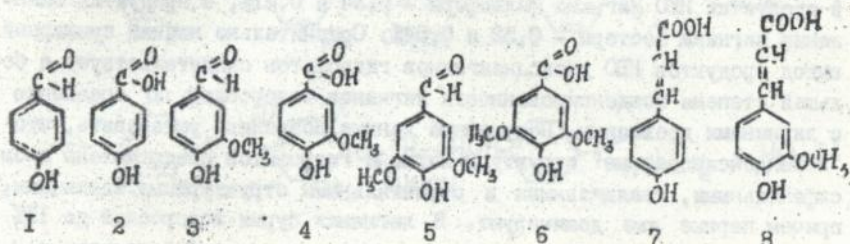


Таблица 4

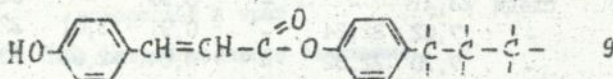
Выход продуктов нитробензольного окисления лигнинов водорослей и морских трав в сопоставлении с лигнинами древесины (% к абс. сухому веществу)

Наименование препарата лигнина	Альдегиды			Кислоты			Сумма
	п-окси-бенза-льдегид	ванилин	сиреневый	п-окси-бензойная	ванилиновая	сиреневая	
ДЛА zostеры	0,82	3,71	0,34	0,10	1,32	-	6,29
ДЛА филофоры	0,87	4,81	0,70	0,43	2,41	0,02	9,24
ДЛА грацилярии	0,90	4,64	0,92	0,38	2,59	0,02	9,45
ДЛА фукуса I	0,71	4,56	0,83	0,63	2,08	0,04	8,35
ДЛА фукуса II	0,43	4,33	1,05	0,11	1,16	0,05	7,14
ДЛА цистозиры	1,64	6,53	-	0,91	3,43	-	12,51
ЛМР цистозиры	1,19	9,84	-	0,61	3,95	-	15,49
ДЛА ели	следы	22,11	-	следы	9,32	-	31,43
ЛМР ели	следы	23,21	-	-	8,33	-	32,14
ДЛА березы	-	7,52	22,24	-	0,91	2,01	32,68
ЛМР березы	-	7,70	22,82	-	0,84	2,91	32,27

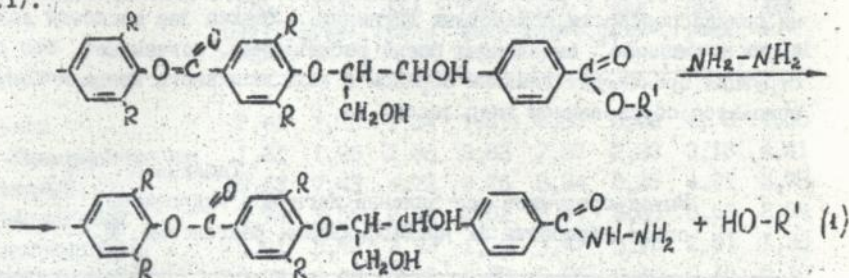
По данным количественного анализа в продуктах НБО лигнина цистозирь преобладают ванилиновые компоненты, причем по массовой доле они превосходят п-оксибензильные в 3,8 раза. В продуктах окисления лигнина фукуса обнаружены все три типа структурных единиц с преобладанием ванилиновых стр.ур. Среди продуктов окисления лигнина красных водорослей и травы zostеры наряду с п-оксибензильными, гваяцильными и сирингильными компонентами идентифицированы п-кумаровая и феруловая кислоты (7, 8). Массовая доля этих кислот в продуктах окисления ДДА грацилярии составляет 0,41 и 0,37%, соответственно; в продуктах НБО лигнина филофоры - 0,34 и 0,21%, в продуктах окисления лигнина zostеры - 0,52 и 0,64%. Сравнительно низкий суммарный выход продуктов НБО диоксанлигнинов гидрофитов свидетельствует о большей степени "конденсированности" лигнинов водорослей по сравнению с лигнинами древесины. Полученные данные позволили установить, что "неконденсированные" структуры лигнина гидрофитов представлены п-оксибензильными, гваяцильными и сирингильными структурными единицами, причем первые две доминируют. В лигнинах бурых водорослей до 15% указанных структурных фрагментов соединены между собой посредством ариалкильной эфирной связи. Эти данные подтверждены результатами ГЖХ анализа продуктов деструкции лигнина цистозирь металлическим натрием в жидком аммиаке. Кроме того, сравнительные исследования продуктов расщепления лигнинов водоросли и древесины тиоуксусной кислотой в присутствии BF_3 также подтвердили достоверность полученных результатов и показали, что на долю β -арилалкильной эфирной связи между структурными звеньями в лигнине гидрофитов приходится примерно 1/3 всех связей биополимера.

3.2. Расщепление лигнинов морских водорослей и трав под действием нуклеофильных реагентов

Присутствие в продуктах окислительной деструкции лигнинов гидрофитов п-кумаровой (7) и феруловой (8) кислот свидетельствует о том, что структурные фрагменты исследуемых лигнинов связаны между собой не только типичными С-С и простыми эфирными связями, но и сложной эфирной связью с образованием структурного звена типа 9:



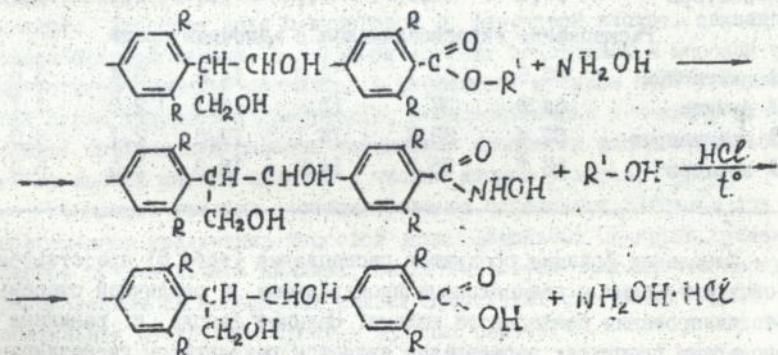
Для изучения характера связей между структурными звеньями лигнина водорослей и подтверждения выдвинутого предположения проведено их расщепление под действием гидразина и гидроксилламина. Эти нуклеофильные реагенты способны селективно расщеплять сложноэфирные связи в лигнинах. Расщепление при воздействии гидразина сопровождается образованием гидразидов с отщеплением концевых звеньев по уравнению (I).



где R - H, OCH₃; R' - алифатический остаток спирта или кислоты.

Возможно также расщепление сложноэфирных связей, образованных гидроксильными фенолпропановыми структурами и оксиароматическими кислотами и алифатической кислотой.

При расщеплении гидроксилламином в щелочной среде происходит образование гидроксамовых кислот, которые при нагревании в кислой среде переходят в соответствующие карбоновые кислоты:



где R - H, OCH₃; R' - C₆H₅.

Исследования показали, что степень расщепления препаратов лигнина под действием гидразина и гидроксилламина изменяется от 27 до 41% в зависимости от характера нуклеофильного реагента и вида расщепляемого лигнина (см. табл. 5). Полученные данные позволяют предположить, что расщеплению подвергаются преимущественно низкомолекулярные, менее экранированные фракции лигнина гидрофитов. Об этом свидетельствует снижение массовой доли углерода и уменьшение степени полидисперсности остаточных лигнинов. Увеличение массовой доли азота в лигнинах, выделенных после расщепления, показывает, что деструкция происходит главным образом с карбоксильного конца и сопровождается образованием гидразидов.

Таблица 5
Выход продуктов расщепления лигнинов гидрофитов
после обработки их нуклеофильными реагентами, %

Препарат лигнина	Остаток лигнина после расщепл.	Выход мономерных продуктов, %			Потери, %	
		общее кол-во	энолы	кислоты: нейтр. соед.		
Расщепление гидразином в среде н-Б-ланола						
для цистозиры	71,2	24,5	8,1	7,8	8,7	4,3
для фукуса	72,8	23,2	8,0	6,4	8,8	4,0
для грацилярии	69,1	25,6	9,3	7,9	8,4	5,3
для зоастеры	67,9	26,2	9,7	8,4	8,1	5,9
Расщепление гидроксилламинам в щелочной среде						
для цистозиры	65,3	31,3	12,9	14,8	3,4	3,6
для фукуса	64,8	32,1	13,8	16,1	2,2	3,1
для грацилярии	61,4	33,8	14,1	17,6	2,1	4,3
для зоастеры	58,7	36,7	14,9	18,3	3,5	4,6

Фенольная фракция продуктов расщепления (табл. 6) представлена *p*-оксибензильными и гваяцильными производными с различной степенью метоксилирования бензольного кольца. Наличие фенола и ганилина в мономерных продуктах расщепления является результатом гидразинолиза сложноефирных связей, участвующих в образовании ответвлений от основной цепи макромолекулы лигнина.

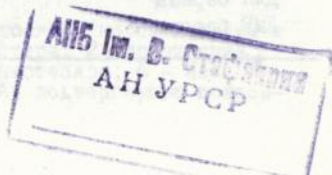
Таблица 6

Состав и выход фенольных продуктов расщепления лигнина водорослей гидразином и гидроксиламином (% в смеси)

Р звание фенолов	Гидразин в н-бутаноле				Гидроксиламин в щелочной среде			
	ДДА чисто зиры	ДДА фуку- са	ДДА граци- лярии	ДДА зос- терь	ДДА чисто зиры	ДДА фуку- са	ДДА граци- лярии	ДДА зо- стерь
Фенол	2,46	2,73	1,24	1,31	3,35	3,49	4,06	4,36
п-Оксифенилпропан	1,81	1,96	2,68	3,83	2,57	2,33	3,16	4,41
Гваякол	8,63	7,43	4,73	3,26	8,34	6,25	4,91	3,78
Гваяцилэтан	4,74	3,56	2,14	2,02	3,91	3,86	3,83	3,04
Гваяцилпропан	5,01	3,42	2,93	1,74	5,47	3,92	2,01	1,36
Ацетованилон	0,92	0,46	0,36	0,30	0,26	0,10	0,16	0,10
Эвгенол	1,63	1,12	1,01	0,21	1,87	1,56	1,25	0,30
Ванилин	0,83	0,61	0,48	0,20	2,41	1,12	0,56	0,41
п-Оксисбенальдегид	1,38	0,29	0,53	0,47	0,96	0,20	0,34	0,32
Сиреневый альдегид	-	следы	0,27	следы	-	0,43	0,30	0,21

Кислотные фракции продуктов расщепления лигнина гидразитов представляют смеси оксиароматических (1,3,5,7,8) и высших жирных кислот. Массовая доля п-кумаровой и феруловой кислот, связанных сложноэфирной связью, в лигнинах красных водорослей и морской травы зостеры примерно одинаково и составляет в сумме 8,15%. В лигнинах бурых водорослей преобладают п-оксисбензойная и п-кумаровая кислоты. Фракция нейтральных соединений продуктов расщепления состоит из высших жирных спиртов с числом атомов углерода C₉-C₁₈.

Снижение степени метоксилирования остаточных лигнинов при одновременном увеличении массовой доли фенольных OH-групп, установленное в результате анализа, свидетельствует о том, что наряду с расщеплением сложноэфирных связей происходит частичная (~20%) нуклеофильная деструкция простых эфирных связей.



3.5. Полимерные свойства лигнина морских водорослей и трав

3.3.1. Молекулярно-массовое распределение и полидисперсность препаратов лигнина гидрофитов

Для сравнительного исследования молекулярно-массового распределения (ММР) препаратов лигнина гидрофитов нами использован метод эксклюзионной жидкостной хроматографии. Исследования показали, что для всех препаратов лигнина ММР имеет мономодальную форму (рис.2). Согласно расчетным данным (табл.7), они представляют собой высокомолекулярные соединения со среднемассовой молекулярной массой от 9100 до 11200 при полидисперсности 1,8–2,3.

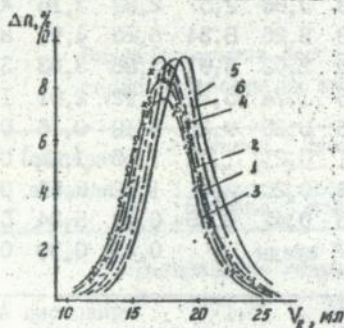


Рис.2. Совмещенные нормированные по площади: хроматограммы препаратов ДЛА водорослей и морской травы: 1 - цистозира; 2 - фукус I; 3 - фукус II; 4 - грацилария; 5 - филлофора; 6 - zostера.

Таблица 7

Молекулярная масса и степень полидисперсности исследуемых препаратов лигнина

Препарат лигнина	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
ДЛА эстеры	9100	4700	1,9
ДЛА филлофоры	8600	4500	1,9
ДЛА грациларии	9700	4900	2,0
ДЛА фукуса I	10240	5000	2,1
ДЛА фукуса II	10900	4900	2,3
ММР цистозиры	10150	4600	2,2
ММР цистозиры	9300	4500	2,1
ДЛА ели	7200	4000	1,8
ММР ели	7100	4100	1,7
ДЛА березы	8500	4500	1,9
ММР березы	8000	4400	1,8

По характеру ММР и полидисперсности исследуемые лигнины отличаются как от лигнинов вышних растений, так и между собой в зависимости от вида водоросли и способа выделения Сиополимера.

3.3.2. Термомеханические свойства препаратов лигнина

Для таких высокомолекулярных природных соединений как лигнин характерны температурные переходы, проявление которых фиксируется в виде скачка на кривой зависимости физических свойств полимера от температуры. Основным температурным переходом (T_g) для аморфных полимеров является стеклование. Регистрируемая при этом температурная граница определяет сегментальную подвижность маг. омолекул. Данные, приведенные в разделе 2, свидетельствуют о том, что лигнины в водорослей и морских трав отличаются по строению как между собой, так и от лигнинов древесины. Естественно ожидать, что структурные изменения строения лигнина данного ряда растений (соотношение фенилпропановых единиц, степени "конденсированности" и др.) будут оказывать влияние на гибкость макромолекулы в конформационных превращениях и проявляться в виде разных T_g . Для подтверждения этого предположения, а также для оценки термомеханических свойств лигнина в растительных тканях, проведен термомеханический анализ (ТМ анализ) исследуемых препаратов лигнина. Полученные ТМ кривые приведены на рис.3. Данные по температурным переходам представлены в табл.8.

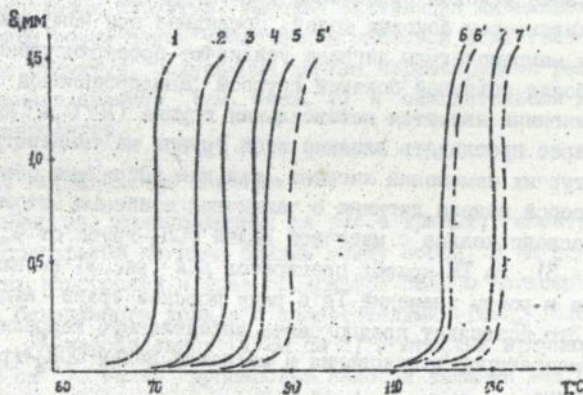


Рис.3. ТМ кривые препаратов ДЛА водорослей, морской травы и древесины ели и березы. 1 - зоостера; 2 - грацилария; 3 - филлозопа; 4 - фукус II; 5 - цистозира; 6 - ель; 7 - береза; 6, 6', 7' - препараты ДЛА, подвергнутые повторному нагреву.

Таблица 8

Температурные переходы (°С) препаратов лигнина

Препарат лигнина	Tп ₁	Tп ₂	Tп ₃	Препарат лигнина	Tп ₁	Tп ₂	Tп ₃
ЛМР зостеры	64	68	80	ДЛА фукуса	84	-	-
ДЛА зостеры	70	-	-	ЛМР цистозиры	81	86	90
ЛМР грацилярии	71	75	80	ДЛА цистозиры	83	-	-
ДЛА грацилярии	71	-	-	ЛМР ели	88	95	105
ЛМР филлофоры	74	78	83	ДЛА ели	117	-	-
ДЛА филлофоры	80	-	-	ЛМР березы	95	104	112
ЛМР фукуса	82	88	92	ДЛА березы	130	-	-

Установлено, что при равной молекулярной массе растворимых фракций лигнина водорослей и древесины препараты ДЛА характеризуются более высокими значениями Tп, чем препараты ЛМР. Все исследуемые препараты ЛМР обнаруживают на термомеханической кривой участок "конденсационных" превращений Tп₂-Tп₃, доказанных по снижению выхода продуктов нитробензольного окисления на 7-43% и повышению полидисперсности. Определены значения Tп для лигнинов гидрофитов, значения которых на 30-45°С ниже, чем для препаратов лигнина древесины. Это связано с различной гибкостью цепей биополимера. Кроме того, как известно, основные условия проявления сегментальной подвижности связаны также с характером боковых цепей. Последние при конформационных превращениях макромолекулы лигнина усиливают пространственные затруднения. Наиболее объемной боковой группой фенилпропановой структурной единицы лигнина является метоксильная группа (R-0,45 нм). Представляло интерес проследить влияние этой группы на температурную границу структурных изменений лигнина, так как выбранные объекты представляют собой модели лигнина с различной степенью метоксилирования ароматического кольца с массовой долей ОСН₃-групп от 4,61 до 21,7% (см. табл.3). На ТМ-кривых препаратов ДЛА (рис.3) выявлена четкая тенденция к росту значений Tп в ряду морские травы - водоросли - древесина. Это позволяет предположить определенную корреляционную связь между температурой стеклования и массовой долей ОСН₃-групп в препарате лигнина.

Определение значений Tп для исходных гидрофитов и отходов их промышленной переработки позволило установить температурные режимы

в технологии переработки сырья, которые не сопровождаются изменением физико-химических свойств основных компонентов растительной ткани водорослей.

3.4. Спектроскопия препаратов лигнина морских водорослей и трав

Согласно выбранным критериям идентификации лигнина были изучены УФ спектры исследуемых препаратов. Кривые УФ поглощения препаратов, выделенных из гидрофитов, имеют три четко выраженных полосы поглощения, характерные дл. лигнинов: полоса с $\lambda_{max} = 210-220$ нм, полоса с $\lambda_{max} = 275-280$ нм (В-полоса) и поглощение в области 300-310 нм (К-полоса).

Сопоставляя УФ спектры лигнинов различных видов водорослей, можно отметить различия по положению и интенсивности В-полосы. Учитывая близкие значения молекулярных масс ФПСЕ этих препаратов (см. табл.3), разная интенсивность поглощения в этой области свидетельствует о различных хромофорах в исследуемых лигнинах. Интенсивность этой полосы зависит от степени замещенности бензольного кольца, она максимальна у гваяцилового ряда и значительно ниже у п-кумаровых и сиреневых производных. Уменьшение интенсивности и некоторое смещение В-полосы в лигнинах зостеры и грацилярии обусловлено присутствием п-кумаровых производных, что подтверждает расчет молярных экстинкций препаратов. Их увеличение в лигнинах филофоры и фукуса показывает, что наряду с п-кумаровыми производными возрастает количество гваяциловых структур. Высокая экстинкция лигнинных препаратов цистозиры обусловлена увеличением массовой доли гваяциловых и дифениловых структур. Полученные данные коррелируют с результатами функционального анализа (см. табл. 2) и окислительной деструкции лигнинов гидрофитов.

3.4.2. Инфракрасные спектры

Как видно из представленных на рис.4 кривых, спектры всех исследуемых препаратов лигнина близки между собой. В ИК спектрах лигнина морских водорослей и трав содержатся полосы поглощения, характерные для бензольного кольца с заместителями ($1595, 1510, 1450-1470$ см⁻¹), β -карбонильных (1720 см⁻¹) и простых эфирных связей ($1230, 1040$ см⁻¹). Такая группировка полос и внешний вид спектров позволяет однозначно идентифицировать лигнин.

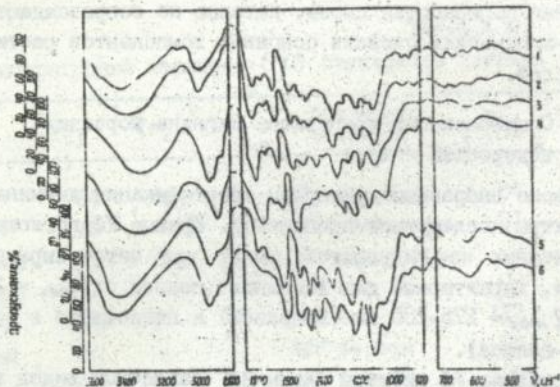


Рис. 4. ИК спектры диоксеchигнинов морских водорослей и трав: 1 - зостера; 2 - филофора; 3 - грацилрия; 4 - фукус I; 5 - фукус II; 6 - цистозира.

Количественная обработка ИК спектров исследуемых препаратов на основе расчета относительных оптических плотностей позволила составить полученные данные с результатами функционального анализа. В ИК-спектре лигнина цистозирны наблюдается широкая полоса поглощения в области $3200-3600\text{ см}^{-1}$, которая обусловлена валентными колебаниями гидроксильных групп. По сравнению с лигнинами древесины интенсивность этой полосы в спектре ДДА цистозирны выше. Увеличение интенсивности поглощения в этой области в спектрах лигнинов красных водорослей (рис. 4, кривые 2, 3) и морской травы зостеры (кривая 1) соответствует более высокой массовой доле в них общих гидроксильных, фенольных гидроксильных и карбоксильных групп (см. табл. 2).

Интенсивность полосы поглощения в области $2800-3000\text{ см}^{-1}$ при этом уменьшается, а в спектре лигнинов зостеры полоса 2840 см^{-1} минимальна, что согласуется с низкой массовой долей OCH_3 -групп в лигнине зостеры и подтверждает достоверность интерпретации этой полосы поглощения. Аналогичным образом изменяется интенсивность поглощения при 1460 см^{-1} , относящегося к $\delta_3(\text{CH})$ -метоксильных групп, а также поглощение в области 1270 см^{-1} .

Поглощение при $1720-1735\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о высоком содержании карбонильных групп, сопряженных с бензольным кольцом. Интенсивность поглощения в этой области спектра лигнинов цистозирны и

фукуса значительно выше, чем в лигнинах древесины, и остается достаточно высокой и в препаратах лигнина красных водорослей и морской травы. [имеющимся в литературе данным поглощение в этой области спектра может быть обусловлено также поглощением сложнэфирных групп.

Согласно приведенной интерпретации, наиболее характерны для лигнинов полосы поглощения в областях 1510 и 1600 см^{-1} (колебания ароматического кольца). В спектрах всех исследуемых препаратов лигнина гидрофитов и древесины имеются полосы поглощения в этих областях. Поглощение при 1510 см^{-1} , используемое для доказательства присутствия лигнина в растительной ткани, в спектрах лигнинов бурых водорослей менее интенсивное, чем в лигнине ели. По сравнению с лигнинами березы интенсивность поглощения в этой области спектра для лигнинов водорослей выше.

Небольшие изменения интенсивности полосы 1225-1215 см^{-1} , отмеченные при сравнении спектров лигнинов гидрофитов и древесины, обусловлены колебаниями фенольных OH-групп.

Изменения интенсивности в области деформационных внеплоскостных колебаний C-H-связи в бензольном кольце (900-800 см^{-1}) в спектрах лигнинов морских водорослей и трав свидетельствуют о различном соотношении п-оксиженильных и гваяцильных структур, входящих в состав макромолекулы лигнина различных видов водорослей.

3.4.3. ^1H спектры ядерного магнитного резонанса

Идентификация ^1H ЯМР спектров исследуемых препаратов приведена в табл.9.

Таблица 9
Интерпретация спектра ^1H ЯМР ацетилованных и неацетилованных препаратов лигнина

Зона	Границы зон δ , млн $^{-1}$	Отнесение сигнала
I	9,65-11,00	Примесь углеводов, карбонильные и карбоксильные протоны
II	6,35-7,90	Ароматические и α -винильные протоны
	7,20-7,90	Ароматические протоны в орто-положении к карбонилу типа
	7,85	оксиженильного

Продолжение табл.9

Зона	Границы зон δ , млн ⁻¹	Отнесение сигнала
	7,23-7,78	гваяцильного
	7,24-7,27	сирингильного
	7,02	Другие ароматические протоны типа:
	6,35-7,24	оксибенильного
	6,35-6,61	гваяцильного
	6,35-6,61	сирингильного
III	5,75-6,35	β -Винильные и бензилэфирные протоны боковой цепи
IV	5,30-5,80	Бензильные протоны в ацетатах β -5 дилигнолов, протоны кумарановых структур, гидроксильные протоны (у неацетилованных препаратов)
Уа	3,55-4,00	Протоны ОСН ₃ -групп
У	4,40-5,30	Остальные α -, β -, γ -протоны боковой цепи
УI	2,10-2,40	Протоны ароматических ацетоксигрупп
УП	1,75-2,10	Протоны алифатических ацетоксигрупп
УШ	0,75-1,75	Высококранированные протоны СН ₃ - и СН ₂ -алифатических групп

По общепринятой методике спектры были разделены на 8 зон химических сдвигов однотипных протонов. Как показали исследования, ¹H спектры ацетилованных препаратов ДЛА водорослей сходны (рис.5), однако по расчетным данным содержат разное количество протонов, приходящееся на структурное звено С₉. Согласно расчетным данным по количеству ароматических протонов (зона II), а следовательно, по степени замещенности ароматических ядер препараты ДМР цистозигры и дресины отличаются незначительно.

Число свободных ароматических протонов в лигнинах красных водорослей и морской травы zostеры значительно ниже, что свидетельствует об увеличении степени замещенности ароматических ядер. По числу протонов в этой зоне все исследуемые лигнины можно расположить в ряд: ДЛА ели > ДЛА цистозигры > ДЛА фукуса > ДЛА филофоры > ДЛА грацилярии > ДЛА zostеры. Если учесть, что массовая доля ОСН₃-групп в указанных лигнинах изменяется в той же последовательности, то можно сделать вывод об увеличении степени "конденсированности" лигнина

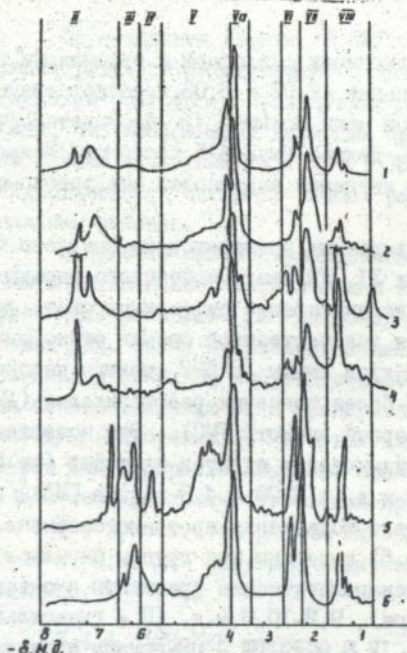


Рис. 5. ПМР спектры препаратов диоксанлигнина морских водорослей и трав: I - цистозира; 2 - фукус I; 3 - фукус II; 4 - грацилярия; 5 - диллофора; 6 - zostera.

данного ряда. Наиболее "конденсированным" является препарат ДЛА zostеры, так как он содержит меньшее число ароматических протонов и OSn_3 -групп, приходящееся на C_9 . Это подтверждено расчетными данными по массовой доле протонов, находящихся в кумарановых структурах (зона IV). Количество таких структур максимально в лигнинах zostеры и уменьшается в препаратах цистозеры и ели примерно в 2 раза.

В зоне III проявляются протоны бензилацетатных групп, соответствующие C' -группам в α -положении к бензольному кольцу. Количество этих протонов, приходящееся на C_9 , меняется от 0,52-0,54 для ЛМР и ДЛА цистозеры до 0,35 в ДЛА zostеры. Это указывает на то, что в каждой второй C' -группе лигнина цистозеры есть OH -группа, находящаяся в α -положении к ароматическому кольцу. В ДЛА диллофоры и грацилярии - 0,45 и 0,42, соответственно, в ДЛА zostеры - 0,35.

Количество α -, β - и γ -протонов, присоединенных к боковой цепочке C_3 (зона V), в исследуемых препаратах лигнина различное и составляет для красных водорослей 3,0 и 2,97 протона на C_9 , для zostеры - 3,49 протона; для C' -рых водорослей - 3,38-3,41. Это свидетельствует о том, что степень замещенности боковой цепочки C_3 в исследуемых

двух лигнинах неодинакова. В лигнинах филофоры и грацилярии число алифатических протонов наименьшее (2,02 и 3,03, соответственно), т.е. степень замещенности боковой цепи больше. По биогенетической теории лигнина в боковой цепи C_3 должно быть 4-5 протонов. Полученные данные показывают, что для лигнинов водорослей эта закономерность в основном сохраняется.

В 1H ЯМР спектрах всех исследуемых препаратов не выявлено четкого разделения протонов в зонах VI, VII ввиду частичного перекрытия сигналов. Это не позволяет количественно дифференцировать фенольные и спиртовые OH-группы. Для количественной оценки этих функциональных групп в лигнинах гидрофитов сняты 1H ЯМР спектры немодифицированных препаратов лигнина в более основных растворителях (ДМСО- d_6 , гексаметилфосфотриамид фосфорной кислоты ГМП). Это позволяет существенно расширить диапазон химических сдвигов протонов (от 0,9 м.д. в дейтерохлороформе до 2,0 м.д. в ДМСО и 4,8 м.д. в ГМП) и приводит к сужению сигнала вследствие подавления протонного обмена.

В полученных спектрах (рис.6) выделены три группы сигналов в диапазонах 8,1-9,2 м.д. (I - оксиароматические фрагменты с о-заместителями по отношению к OH-группе), 9,2-10,8 м.д. (II - гваяцильные и сирингильные фрагменты), 11,1-12,8 м.д. (III - OH-группы оксиароматических фрагментов с окисленными в α - и β -положениях боковыми цепочками). В указанной области спектра отсутствует поглощение других протонов, что обеспечивает надежную количественную оценку массовой доли OH-групп.

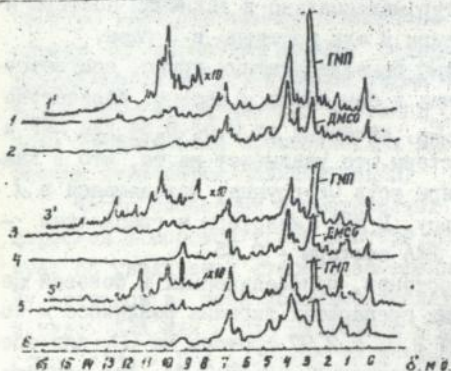


Рис.6. Спектры ЯМР 1H препаратов лигнина грацилярии в растворе ГМП (1) и ДМСО (2); филофоры в растворе ГМП (3) и ДМСО (4); востеры в растворе ГМП (5) и ДМСО (6); I', 3', 5' - увеличенная в 10 раз область химических сдвигов OH-групп в препаратах лигнина.

На основании данных ^1H ЯМР спектров, снятых в ГМП и ДМСО, а также результатов элементного анализа (см. табл. I) рассчитано содержание ОН-групп в исследуемых лигнинах водорослей. Расчеты показали, что коэффициент вариации при распределении ОН-групп не превышает ошибки эксперимента (3,5%) и подтвердили тенденцию увеличения гидрофильности лигнинов низших растений, выявленную при их функциональном анализе.

В области высокоэкранированных протонов, относящихся к метильным и метиленовым алифатическим группам (зона УШ, рис. 5), в ацетилированных препаратах ЛМР цистозиры доля протонов меньше, чем в препаратах ДИА. Такое же распределение протонов отмечено и в препаратах лигнина древесины, что свидетельствует о разной степени замещенности боковой цепочки C_3 в препаратах, выделенных методом ацидолиза и методом виброразмолта. Массовая доля протонов в этой зоне ^1H ЯМР спектров ДИА водорослей выше по сравнению с диоксанлигнинами древесины. В ДИА zostеры количество таких протонов наибольшее и достигает 4,15 на C_3 ; в красных водорослях их содержание колеблется в пределах 2,48-2,62; в ДИА фукуса II и цистозиры - 2,46 и 2,16 на C_3 , соответственно.

3.4.4. ^{13}C ЯМР спектры

Для количественной оценки основных структурных фрагментов лигнина нами использован метод спектроскопии ЯМР ^{13}C в сочетании с ^1H спектрами. Анализ проведен на препаратах ЛМР цистозиры и древесины ели. Препарат ЛМР ели с точки зрения строения изучен наиболее полно по сравнению с лигнинами других пород древесины. Это позволяет сопоставлять полученные результаты с известными данными литературы. Среди лигнинов водорослей наиболее полные данные о строении и звействах имеются только для бурой водоросли цистозиры. По данным ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии рассчитано содержание основных функциональных групп, структурных фрагментов и связей в препаратах лигнина цистозиры и ели (табл. IO). Сопоставление результатов двух независимых методов - ЯМР ^1H и ^{13}C показало, что относительная ошибка фрагментарного анализа в данном эксперименте не превышает 5%.

Резонансные сигналы незамещенных ароматических атомов угля проявляются в диапазоне 100-125 м.д. ^{13}C спектра. В лигнине еликих атомов углерода больше, чем в лигнине цистозиры (см. табл. IO). Принимая во внимание низкую степень метоксилирования лигнина водоросли, это свидетельствует о большей степени конденсированности данно-

го препарата. Следовательно, в лигнине цистозирь структурные фрагменты связаны между собой углерод-углеродными связями, доля которых на 10% выше, чем в лигнине ели. Этот вывод согласуется с результатами исследования полимерных свойств изучаемых лигнинов, а также с данными, полученными при НЭО (см. табл.4) и химическом анализе (см. табл.3).

Табл.ца 10

Количественная оценка основных структурных фрагментов в ЛМР цистозирь и ели, приходящихся на I ароматическое кольцо

№ фрагмента	Структурный фрагмент	Данные ЯМР анализа		
		цистозира	ель	данные лит-ры для ели
I	- C=O	0,359	0,392	0,20-0,38
2	- C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	0,086	0,071	0,06-0,13
3	- C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	0,310	0,240	0,22
4	- C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	0,126	0,031	0,05-0,06
5	- OH _{фен}	0,371	0,354	0,16-0,36
6	- OH _{γ спирт}	0,769	0,791	0,78-0,84
7	- OCH ₃	0,478	0,997	0,91-0,98
8	H _{ар}	2,29	2,53	2,32-2,57
9	α- O-4	0,379	0,182	0,13-0,20
10	β- O-4	0,471	0,530	0,45-0,53
II	C _{ар} -C (конденсированные)	0,586	0,503	0,27-0,47

Сравнительный анализ ароматической части спектров (диапазон 100-180 м.д.) показал, что в спектре лигнина ели обнаружены сигналы исключительно гваяцильных структур (диапазон 145-149 и 110-120 м.д.). В спектре лигнина цистозирь наряду с гваяцильными производными обнаружены сигналы этерифицированных п-гидроксисбензильных единиц (диапазон 162-167 м.д.). Расчеты суммарной интегральной интенсивности сигналов в диапазоне гваяцильных структур, п-оксибензильных и фенилкумарановых единиц позволили определить соотношение указанных структурных фрагментов в лигнине цистозирь. Это соотношение со-

ставляет 1:0,2 и, в целом, соответствует данным, полученным при анализе продуктов деструкции ЛМР-цистозирн металлическим натрием в жидком аммиаке, а также при расщеплении тиоуксусной кислотой.

Расчеты интегральной интенсивности сигналов ОН-групп боковой цепи (диапазон 59-65 м.д.) коррелируют с данными ^1H ЯМР спектроскопии и подтверждают результаты химического анализа функциональных групп исследуемых лигнинов. Резонансный сигнал в диапазоне 180-160 м.д., интенсивность которого в спектре лигнина цистозирн значительно выше, чем в спектре лигнина ели, свидетельствует о наличии сложновещной связи между структурными единицами лигнина водоросли и подтверждает данные, полученные при расщеплении под действием нуклеофильных реагентов.

На основании результатов ЯМР спектроскопии и фрагментного анализа составлена гипотетическая модель строения фрагмента макромолекулы лигнина цистозирн (рис. 7). Такая модель более наглядно отражает структурные особенности этого биополимера и позволяет выявить взаимосвязь между его строением и реакционной способностью.

При моделировании схемы фрагмента макромолекулы лигнина: а цистозирн, состоящей из 16 звеньев, были учтены следующие экспериментальные и расчетные данные:

1. Соотношение производных коричневого спирта в молекуле лигнина.
2. Соответствие схемы экспериментально установленному количеству функциональных групп - метоксильных, гидроксильных фенольных и алифатических (включая первичные, вторичные и бензилспиртовые), карбонильных и карбоксильных групп (см. табл. 2).
3. Соотношение основных типов связей между структурными фрагментами лигнина, установленное при окислительной деструкции: преобладание углерод-углеродных связей, наличие как простых, так и сложновещных связей.

4. Количество "конденсированных" структурных фрагментов, что определялось экспериментально по данным нитробензольного окисления и расчетными методами при анализе ^1H и ^{13}C ЯМР спектров лигнина цистозирн.

В представленной схеме (рис. 7) все 16 звеньев имеют различную структуру. 14% структурных фрагментов способны образовывать ванилин, 2,5% - п-оксибензальдегид (экспериментально установлено по продуктам НВО 13,8 и 1,8%, соответственно). Количество ароматических протонов - 2,4 на C_6C_3 (по экспериментальным данным - 2,3). Число атомов водорода, связанных с углеродными атомами боковых цепей в схе-

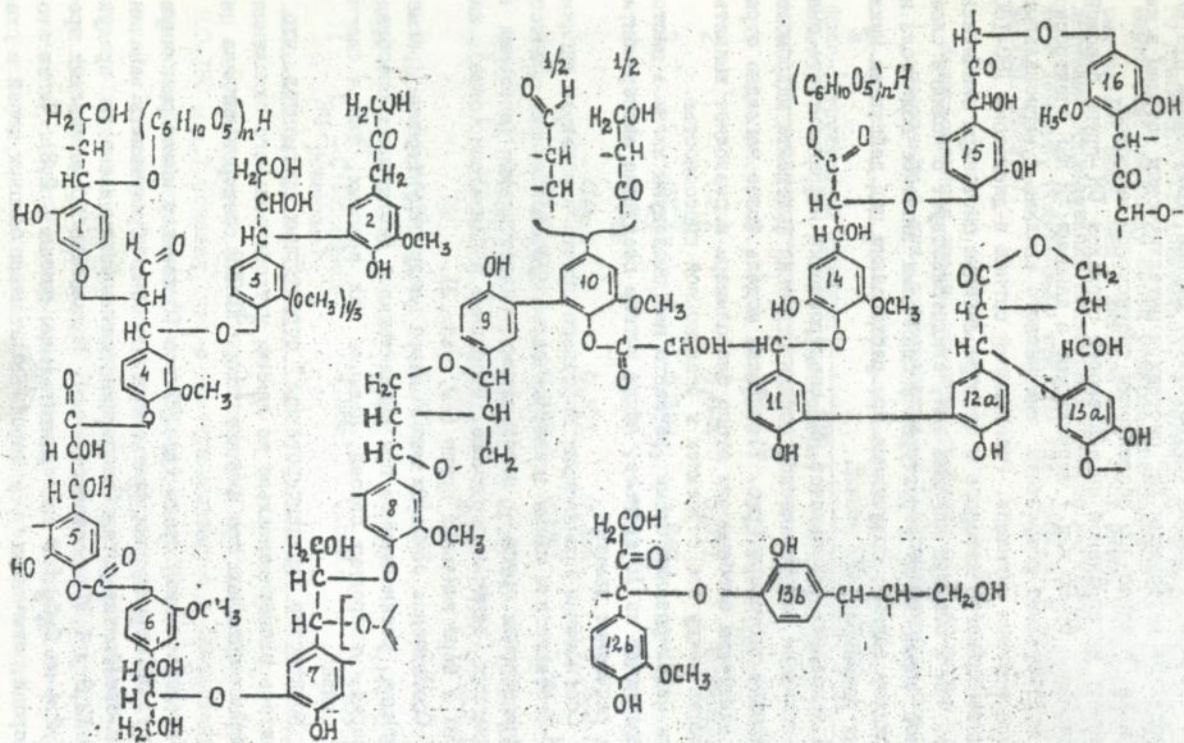


Рис. 7. Гипотетическая схема строения фрагмента лигнина бурой водоросли цистозии

ме - 3,2 (установлено экспериментально 3,4). Связи между звеньями 2 и 3, 12 и 13 образованы за счет перегруппировки бензилариловых эфиров. Структуры циклолигненолида (I2a-I3a), которые могут образовываться при дегидратации лактона лигненида, ароматизируются в процессе биосинтеза лигнина. Правомерность присутствия таких циклолигнениновых структур подтверждают идентифицированные в продуктах гидроксиламинолиза лигнина цистозирь бензолполикарбоновые кислоты. Ксиформационно более устойчивая структура этих звеньев представлена на схеме димером I26-I36.

Схема соответствует массовой доле функциональных групп, установленных экспериментально. Кроме того, все изученные химические превращения лигнина цистозирь вполне укладываются в эту схему. Так, оксиароматические кислоты, идентифицированные при расщеплении лигнина цистозирь нуклеофильными реагентами, образуются при деструкции звеньев 4-5, 5-6, 10-11, 14-15. Мономеры 2,5,7,11,15,16 найдены в продуктах расщепления лигнина цистозирь металлическим натрием в жидком аммиаке. Димеры типа β -гваяцилового эфира α -гваяцилглицерина идентифицированы в продуктах деструкции тисуксусной кислотой. При этом следует отметить, что приведенная схема дает лишь общее представление о строении лигнина водорослей и является одним из возможных и наиболее вероятных вариантов построения этого биополимера.

5. Биодеструкция лигнинов водорослей под действием окислительных ферментов и дереворазрушающих грибов

Для доказательства достоверности предложенной структуры лигнина цистозирь были использованы независимые биохимические методы деструкции макромолекулы, которые позволяют разрушать определенные структурные фрагменты и связи в биополимере.

Согласно предложенной схеме (см. рис. 7), в макромолекуле лигнина цистозирь содержатся фенолкумарановые производные, доля которых выше, чем в лигнинах древесины; кроме того, по функциональному составу исследуемые лигнины отличаются низкой степенью метоксилирования и являются более гидрофильными. Только около 1/3 связей между структурными единицами макромолекулы представлены аралкильными эфирными связями. По данным отечественных и зарубежных авторов, такие структуры отличаются повышенной устойчивостью к действию дереворазрушающих грибов и ферментов. Экспериментальное подтверждение этого предположения позволяет, с одной стороны, проверить достоверность предлагаемой модели строения лигнина цистозирь и установить взаимно-

связь между структурой биополимера и его реакционной способностью. С другой стороны, это позволяет изучить процесс биодegradации лигнина водорослей, ранее не исследованный. Взаимоподтверждающие данные химического анализа и физико-химических методов исследования позволили установить, что изолированные препараты ЛМР цистозирн проявляют повышенную устойчивость к действию такого активного в процессах биоокислительной деструкции лигнина древесины фермента, как лакказа.

При воздействии комплекса окислительных ферментов таких дереворазрушающих грибов бурой и белой гнили как *Coniophora puteana*, *Poria placenta*, *Trametes versicolor* на таллом цистозирн, лигнинные компоненты также проявляют повышенную устойчивость. Максимальные потери лигнина после воздействия грибов в течение 2 месяцев составляют 5,7% (для грибов бурой гнили) и 7,1% (для грибов белой гнили). Сравнительные исследования биодеструкции древесины ели и березы при воздействии указанных грибов показали, что потери лигнина в них достигают 28,5% (для грибов бурой гнили) и 57,1% (для грибов белой гнили).

Дальнейшие исследования биотрансформации лигнина цистозирн проведены с использованием грибов штаммов *Phanerochaete* и *Lentinus*. Эти грибы способны селективно разрушать до 55% лигнина древесины, незначительно затрагивая углеводные компоненты (потери целлюлозы не превышают 2%). Согласно полученным данным, лигнин цистозирн проявляет устойчивость даже к этим видам грибов, отличающихся повышенной лигниназной активностью. Потери лигнина цистозирн после воздействия гриба *Lentinus tigrinus* и *Phanerochaete sanguinea* в течение 2 месяцев составляют 14,3 и 15,2%, соответственно. Для контроля процесса деструкции и фиксации анатомических изменений компонентов растительной ткани водоросли использованы химические и физико-химические методы, а также методы электронной микроскопии.

Результаты экспериментальных исследований показали, что биостойкость лигнинов как высших, так и низкоорганизованных растений зависит от строения этого природного биополимера: для лигнина цистозирн она обусловлена низкой степенью метоксилирования, высоким содержанием гидроксильных функциональных групп, наличием фенолкупрановых структурных единиц, связанных в макромолекуле посредством углерод-углеродных связей, низким содержанием арилалкильных эфирных связей. На основании полученных данных установлена связь "структура - биостойкость".

Установленная зависимость позволяет определить новые направления модификации лигнинсодержащего растительного сырья с получением биостойких технических материалов со структурами, аналогичными природным лигнинам водорослей. Исследования показали, что лигнотуговодные компоненты водоросли в целом более устойчивы к действию дереворазрушающих грибов (максимальные потери углеводов не превышают 20-25%), что дает возможность использовать водоросли и отходы их переработки в качестве источника биологически стойкого растительного сырья.

6. Направления практического использования лигнинных соединений, обеспечивающие комплексную рациональную переработку морских водорослей и трав

Особенности строения и свойства лигнинных соединений морских водорослей и трав, их месторасположение в растительной ткани позволили научно обосновать и экспериментально апробировать следующие направления их практического использования.

Во-первых, лигнины гидрофитов могут быть использованы в качестве ингредиентов для получения композиционных материалов. Такие материалы на основе древесины и отходов ее переработки широко применяются в строительстве. Для регионов, испытывающих дефицит древесной сырьевой базы, в получении композиционных материалов могут быть использованы отходы, заменяющие традиционные виды сырья, и, в частности, негидролизующие отходы переработки водорослей. Основную массу этих отходов, как показали исследования, составляют лигнинные вещества.

Во-вторых, водоросли и отходы их переработки могут быть использованы в качестве источника биологически стойкого растительного сырья для получения строительных материалов на основе лигнинных композиций и минеральных веществ. Кроме того, лигнины водорослей могут быть использованы в качестве биологически стойкой добавки при получении строительных материалов.

Термомеханические свойства лигнина водорослей, установленными, позволяют определить температурные режимы их обработки в процессе получения композиционных материалов при сохранении основных природных свойств этих биополимеров.

В-третьих, рациональным и доступным способом использования лигнинсодержащих продуктов морских водорослей и трав в синтетических материалах можно считать замену ими части дефицитных и токсичных

компонентов, например, фенола в фенолоформальдегидных смолах. Установленные в процессе исследования особенности строения макромолекулы лигнина водорослей позволяют предположить достаточно высокую эффективность такого направления использования.

Диформетилирование растворимых фрагментов лигнина водорослей приводит к химической трансформации макромолекулы и открывает новые возможности модификации лигнинов.

Практическая реализация указанных направлений обеспечивает комплексную ресурсосберегающую технологию переработки водорослевых ресурсов, полное использование этого ценного природного сырья и вторичных отходов. Как отмечалось ранее, водоросли и морские травы, используемые нами в качестве объекта для извлечения лигнинных соединений, являются промысловыми видами растительных ресурсов и используются в промышленности для получения студнеобразователей и загустителей. В процессе переработки этих водорослей и морских трав негидролизующие отходы производства составляют 70-75% от исходного сырья, которые накапливаются в отвалах и являются источником загрязнения водного бассейна, почвы. Согласно имеющимся данным, из 1 т первично-добываемого сырья получается 0,3-0,75 т негидролизующих твердых отходов, большая часть которых представлена продуктами гидролиза лигнинных соединений, а также минеральными компонентами. Разработка направлений использования этих отходов является актуальной как с точки зрения рационального комплексного использования водорослевых ресурсов, так и для охраны окружающей среды от загрязнений.

ВЫВОДЫ

1. Впервые из промысловых водорослей и морских трав Черного, Балтийского и Белого морей, относящихся к различным морфологическим и таксономическим группам и отличающихся условиями произрастания (включая марикультуру), выделены природные биополимеры, которые по основным критериям идентификации относятся к лигнинным соединениям.
2. Изучено строение структурных звеньев и основные типы связей между ними в макромолекуле лигнина водорослей и морских трав с использованием взаимодополняющих химических и физико-химических методов исследования.

2.1. Установлено, что лигнины морских водорослей и трав содержат все функциональные группы, характерные для этих природных со-

единений, и отличаются от лигнинов высших растений более высоким содержанием гидроксильных, карбоксильных и карбонильных групп и низкой степенью метоксилирования ароматического ядра.

2.2. Установлено закономерное уменьшение содержания гидрофильных групп и увеличение степени метоксилирования выделенных лигнинов в эволюционном ряду морские травы - водоросли - древесина, что свидетельствует о различных функциях, которые выполняют лигнины в низкоорганизованных и высших растениях.

2.3. Установлено, что "неконденсированные" структуры лигнина гидрофитов представлены п-оксибензильными, гваяцильными и сирингильными структурными единицами, причем первые две доминируют.

2.4. Установлено, что между фенилпропановыми структурными фрагментами в исследуемых лигнинах наряду с углерод-углеродными и арилалкильными связями присутствуют сложноефирные связи, доля которых составляет 10-12%.

2.5. Установлено, что исследуемые лигнины представляют собой высокомолекулярные соединения со среднемассовой молекулярной массой от 9100 до 11200 при полидисперсности 1,8-2,3.

2.6. Впервые определены значения температурных переходов для растворимых фракций лигнина водорослей, значения которых на 30-45°C ниже, чем для лигнина древесины. Установлен рост температуры стеклования лигнинов в ряду морские травы - водоросли - ель - береза.

Определены значения температурных переходов для исходных гидрофитов и отходов их промышленной переработки. На основании полученных данных установлены температурные режимы переработки водорослей, при которых не происходит изменения основных физико-химических свойств компонентов растительной ткани гидрофитов.

2.7. При исследовании УФ и ИК спектров лигнинов морских водорослей и трав установлено, что выделенные препараты содержат полосы поглощения, характерные для лигнинов. Кривые поглощения лигнинов гидрофитов различных таксономических групп отличаются между собой. Эти различия коррелируют с изменениями функционального состава, установленными при химическом анализе.

На основе ^{13}C ЯМР спектров исследуемых лигнинов, подтверждающих их химическую неидентичность, установлено, что они имеют разную степень замещенности боковой цепочки C_3 и разную степень "конденсированности".

3. Для наиболее изученной с точки зрения исследуемых биополимеров бурой водоросли цистозиры представлена гипотетическая схема строения фрагмента макромолекулы лигнина, включающая 16 единиц C_9 , которая отражает структурные особенности этого природного соединения.
4. Впервые изучено влияние окислительных ферментов и дереворазрушающих грибов на химическую и анатомическую структуру компонентов водорослей.

4.1. Установлено, что лигнин цистозеры проявляет повышенную устойчивость к биохимическому воздействию – максимальные потери лигнина при воздействии грибов бурой гнили составляют 5,7%, при поражении грибами белой гнили – 14,3–15,2%, что обусловлено особенностями его строения и свойств.

4.2. Показано, что биостойкость лигнинов как высших, так и низкорганизованных растений зависит от строения этого природного биополимера; для лигнина цистозеры она обусловлена низкой степенью метоксилирования, высоким содержанием гидрофильных функциональных групп (фенольных гидроксильных, карбоксильных), наличием фенилкумарановых структурных единиц, связанных в макромолекуле посредством углерод-углеродных связей, низким содержанием арилалкильных эфирных связей.

Установленная зависимость позволяет определить новые направления модификации лигнинсодержащего растительного сырья с получением биостойких технических материалов со структурами, аналогичными природным лигнинам водорослей.

4.3. Установлено, что лигноуглеводные компоненты водорослей в целом более устойчивы к действию дереворазрушающих грибов, что позволяет использовать отходы переработки водорослей в качестве источника биологически стойкого растительного сырья.

5. На основании исследования строения и свойств лигнинных соединений морских водорослей и трав предложены и экспериментально подтверждены направления промышленного использования лигнинсодержащих отходов переработки водорослей в качестве:

- ингредиентов композиционных строительных материалов повышенной прочности (цементные, известково- и гипсоволокнистые плиты), которые могут быть использованы для тепловой изоляции в жилищном и промышленном строительстве;

- источника биологически стойкого растительного сырья для получения биостойких строительных материалов на основе лигнинных композиций и минеральных веществ;

– термостойкого связующего для получения водорослево-полимерных композиционных материалов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Довгань И.В., Захаренко Ю.С. Исследование особенностей химического состава бурой водоросли цистозеры // В кн.: III Всесоюзное совещание по морской альгологии – макрофитобентосу. – Киев, 1979. – С.43–44.
2. Довгань И.В., Медведева Е.И. Гистохимическое изучение бурой водоросли *Cystoseira barbata* Good et Wood. Aq. различного возраста // Гидробиологический журнал. – 1982. – Т.ХVII. – С.95–99.
3. Довгань И.В., Крейцберг З.Н., Медведева Е.И. Выделение и исследование лигнинов бурой водоросли *Cystoseira barbata* // Химия древесины. – 1982. – С.67–71.
4. Довгань И.В. Лигнин бурой водоросли *Cystoseira barbata* // В кн.: Исследования в области химии древесины. – Рига. – 1981. – С.36–37.
5. Довгань И.С., Крейцберг З.Н., Медведева Е.И. Продукты нитробензольного окисления лигнинов водоросли *Cystoseira barbata* // Химия древесины. – 1982. – № 5. – С.72–74.
6. Довгань И.В., Медведева Е.И. Сравнительное исследование продуктов деструкции лигнинов тиоуксусной кислотой // В кн.: Фундаментальные исследования в области комплексного использования древесины: Тез. докл. 4-го Международного симпозиума. – Рига. – 1982. – С.154–156.
7. Довгань И.В., Медведева Е.И. Изменение структурных элементов лигнина бурой водоросли *Cystoseira barbata* различного возраста // Химия природн. соедин. – 1983. – № I. – С.85–88.
8. Довгань И.В., Медведева Е.И., Янишевская Е.Н. Расщепление лигнинов водоросли *Cystoseira barbata* тиоуксусной кислотой // Химия природн. соедин. – 1983. – № I. – С.88–91.
9. Довгань И.В. ПМР спектры лигнинов *Cystoseira barbata* различного возраста // Химия природн.соедин. – 1988. – № I. – С.91–95.
10. Медведева Е.И., Войко Л.И., Довгань И.В. Обоснование и разработка технологии безотходного использования черноморских водорослей как реальный путь охраны окружающей среды // В кн.: Биология шельфовых зон Мирового океана: Тез. докл. – Владивосток. – 1982. – С.130–132.

11. Медведьева Е.И., Войко Л.И., Довгань И.В., Беленькая Л.М. Комплексное использование бурых и красных водорослей Черного моря // В кн.: Человек и окружающая среда. Тез. докл. научно-технической конференции. - Тбилиси. - 1983. - С.126-128.

12. Медведьева Е.И., Довгань И.В. Модификация и пути использования лигнинных соединений морских водорослей // В кн.: Модификация древесины. Материалы 5 Международного симпозиума. - Познань, Польша. - 1985. - С.252-259.

13. Довгань И.В., Медведьева Е.И. Научное обоснование использования лигнинных соединений бурых и красных водорослей Черного моря для получения строительных материалов // Материалы Всесоюзного семинара по проблемам рациональной переработки красных и бурых водорослей. - Москва. - 1985. - С.109-110.

14. Медведьева Е.И., Довгань И.В. Исследование строения водородного лигнина с целью прогнозирования биостойкости получаемых из него строительных материалов // В кн.: Модификация древесины-87. Материалы 6 Международного симпозиума: Познань. - 1987. - С.217-221.

15. Медведьева Е.И., Довгань И.В. Исследование структурных элементов природного и выделенного лигнинов различного происхождения методом деструкции их нуклеофильными реагентами // Материалы 7-й Всесоюзной конференции по химии и использованию лигнина. - Рига. - 1987. - С.23-27.

16. Медведьева Е.И., Довгань И.В. Рациональная ресурсосберегающая технология комплексного использования красных и бурых водорослей // В кн.: Проблемы производства продукции из красных и бурых водорослей. - Владивосток. - 1987. - С.20-22.

17. Довгань И.В. Исследование особенностей биополимеров черноморских водорослей и обоснование путей их высокоэффективного использования // В кн.: Совершенствование и автоматизация технологии утилизации отходов, очистки сточных вод и газовых выбросов химических производств. Тез. докл. - Черкассы. - 1987. - С.77-78.

18. Медведьева Е.И., Довгань И.В. Биохимия возрастных изменений биополимеров бурой водоросли *Cystoseira barbata* (Good et Wood.) Ag. // В кн.: Актуальные проблемы современной альгологии. - Киев. - 1987. - С.231-233.

19. Довгань И.В., Петренко Е.В. Исследование лигнина морской травы эвстеры // В кн.: Исследования в области химии древесины. - Рига. - 1988. - С.102-103.

20. Медведева Е.И., Довгань И.В., Садовский Г.П. Разрушение лигнина водорослей под действием грибов белой гнили // Материалы III Всесоюзной конференции по морской биологии. - Севастополь. - 1988. - С.73-75.

21. Калугина-Гутник А.А., Мильчакова Н.А., Медведева Е.И., Довгань И.В. Состояние запасов зоостерн и перспективы ее комплексного изучения и использования в Черном море // Материалы III Всесоюзной конференции по морской биологии. - Севастополь. - 1988. - С.177-178.

22. Довгань И.В., Медведева Е.И., Озолина Н.Р. Особенности биотрансформации лигнинов водорослей грибами белой гнили // В кн.: Превращения древесины при ферментативном и микробиологическом воздействиях. - Рига. - 1988. - С.141-146.

23. Медведева Е.И., Петренко Е.В., Довгань И.В. Научное обоснование комплексного использования макрофитов Черного и Балтийского морей // В кн.: Биологически активные вещества при комплексной утилизации гидробионтов. - Тез. докл. - Владивосток. - 1988. - С.91-93.

24. А.с.1366497 (СССР). Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционных материалов / Медведева Е.И., Довгань И.В., Садовский Г.П. - Опубл. Б.И., 1988, № 12.

25. Довгань И.В. Лигноподобные соединения морских водорослей естественного произрастания и марикультуры // В кн.: Научно-технические проблемы марикультуры в стране: Сборник тезисов. - Владивосток. - 1989. - С.195-196.

26. Медведева Е.И., Микулич Д.В., Довгань И.В., Петренко Е.В. Особенности состава грацилярии естественного произрастания и марикультуры // В кн.: Научно-технические проблемы марикультуры в стране. Сборник тезисов. - Владивосток. - 1989. - С.206-207.

27. Довгань И.В., Медведева Е.И., Петренко Е.В. Характеристика отходов гидролизной переработки морской травы *Zostera noltii* и направления их использования // Материалы научно-технического семинара по использованию лигнина и его производных в сельском хозяйстве. - Ленинград-Пушкин. - 1989. - С.100-102.

28. Довгань И.В., Медведева Е.И., Озолина Н.Р. Биодеструкция природных и модифицированных лигнинов водорослей // В кн.: Модификация древесины-89. Материалы 6-го Международного симпозиума. - Познань. - 1989. - С.41-46.

29. Довгань И.В., Медведева Е.И., Озолина Н.Р. Исследование действия комплекса окислительных ферментов на лигнин водорослей // В кн.: Защита древесины и целлюлозосодержащих материалов от биоповреждений. - Рига. - 1989. - С.69-72.

30. Dovgan I.V., Medvedeva E.I., Lawniczak M. Lignin-similar components from algae // VIII Intern. Sympos. on Fundamental Research of Wood. - Warszawa, 1990. - V.1. - P.151-154.

31. Довгань И.В., Медведева Е.И. Отходы переработки морских водорослей - вторичное сырье для получения теплоизоляционных материалов // В кн.: Научно-технический прогресс в технологии строительных материалов. Тез. докл. - Алма-Ата. - 1990. - С.1-2.

32. Довгань И.В., Медведева Е.И. Водорослево-полимерные композиционные материалы и их применение в строительстве // Материалы УШ Международного симпозиума "Древесно-полимерные композиционные материалы и изделия". - Гомель, 1991. - С.14-15.

33. Лавничак М., Медведева Е.И., Довгань И.В. Обоснование использования лигноподобных соединений водорослей для получения материалов заданных свойств // Материалы УШ Международного симпозиума. "Древесно-полимерные композиционные материалы и изделия". - Гомель, 1991. - С.26-27.

34. Довгань И.В., Медведева Е.И. Комплексное использование штормовых выбросов морской травы zostеры // Материалы Всесоюзной научной конференции "Человек - океан". - Махачкала. - 1990. - Ч.П. - С.64-65.

35. Довгань И.В., Медведева Е.И. Хроматографическое разделение фенольных продуктов деструкции лигноподобных соединений водорослей // Материалы межотрасл. семинара по теории и практике хроматографии. - Уфа. - 1991. - С.57-59.

36. Довгань И.В., Медведева Е.И., Озолина Н.Р. Биодegradация лигнинов водорослей под действием дереворазрушающих грибов // В кн.: IV Всесоюзная конференция по биоповреждениям: Тез. докл. - Н.Новгород, 1991. - С.23-24.

37. Довгань И.В. Исследование лигноподобных соединений красной водоросли грацилярии // 6-я Межресп. школа-семинар "Исследования в области химии древесины": Тез. докл. - Рига, 1991. - С.25.

38. Довгань И.В., Медведева Е.И. Экологические аспекты технологии комплексной переработки морской травы zostеры // В кн.: "Экология промышленного региона": Тез. докл. Всесоюзн. научно-техн. конференции. - Донецк, 1991. - С.38-40.

39. Медведева Е.И., Довгань И.В., Микулич Д.В. Научное обоснование ресурсосберегающей технологии переработки водорослей // Материалы I Международного симпозиума "Экологические проблемы городов и промышленных регионов". - Одесса, 1991. - Ч.Ш. - С.22-23.

40. Довгань И.В., Медведева Е.И. Применение ГЖХ анализа и электронной микроскопии при исследовании биодеструкции водорослей // В кн.: Современные методы анализа промышленных материалов и природных объектов. - Санкт-Петербург. - 1992, ч. I. - С.70-75.

41. Dovgan I.V., Medvedeva E.I. The research for algae and sea-grass lignins. I. The characteristic of chemical composition of algae and sea-grass main components // Wood chemistry. - 1992. - N 4-5. - P.61-73.

42. ... 2. Dioxan lignins of algae and sea-grass / Dovgan I.V., Medvedeva E.I. // Wood chemistry. - 1992. - N 4-5. - P.74-84.

43. ... 3. Nitrobenzene oxidation of dioxane lignins of algae and sea-grass / Dovgan I.V., Medvedeva E.I. // Wood Chemistry. - 1992. - N 6. - P.86-93.

44. ... 4. Degradation of the sea-weeds lignins by the nucleophilic reagents / Dovgan I.V., Medvedeva E.I. // Wood Chemistry. - 1992. - N 6. - P.94-106.

45. ... 5. The fungal degradation of lignins from algae / Dovgan I.V., Medvedeva E.I., Ozolinij N. // Wood Chemistry. - 1992. - N 6. - P.107-119.

46. Довгань И.В., Леонович А.О. Термомеханические исследования препаратов лигнина // Химия древесины. - 1992. - № 4-5. - С.91-96.

47. Довгань И.В., Медведева Е.И. Гидразинолиз лигнинов водорослей // В кн.: XVI Украинская республиканская конференция по органической химии: Тез. докл. - Тернополь, 1992. - С.502.

48. Довгань И.В., Леонович А.О. Особенности строения лигнина растительной биомассы морских водорослей // В кн.: Строение, гидролиз и биотехнология растительной биомассы: Материалы международного симпозиума. - Санкт-Петербург, 1992. - С.11-12.

49. Способ изготовления строительных плит из гипса и волокнистых материалов / Медведева Е.И., Довгань И.В., Лавничак М. // Положительное решение по заявке на изобретение № 4909792/ 33

50. Медведева Е.И., Довгань И.В. Комплексное использование штормовых выбросов Черного моря // Материалы II международной конференции "Проблемы экологии и ресурсосбережения для сельскохозяйственных и агропромышленных комплексов". - Одесса, 1992. - С.80-81.

Довгань

Подп. к печати 6.01.92г. Формат 60x84 1/16.
Объем 7,7уч.изд.л. 2,5ил. Заказ № 15. Тираж 100экз.
Горизнографія Одеського обласного графічного цеху №3.
Ленінськ 40.



AB 26.417

AB 26.417