

3. локализация токсичных веществ в зоне их образования местной вентиляцией, очистка загрязненного воздуха в специальных аппаратах, выброс и рассеивание в атмосфере;

4. очистка отработавших газов энергоустановок, например, двигателей внутреннего сгорания в специальных агрегатах, и выброс в атмосферу или производственную зону (карьеры, рудники, складские помещения и т. п.).

5. выброс и рассеивание в атмосфере; очистка технологических газовых выбросов в специальных аппаратах, в ряде случаев перед выбросом отходящие газы разбавляют атмосферным воздухом;

Для соблюдения предельно допустимой концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе устанавливают предельно допустимый выброс вредных веществ из систем вытяжной вентиляции, различных технологических и энергетических установок.

Поддержание безопасной экологической обстановки в мире необходимо для человечества, этим обусловлена потребность в использовании и совершенствовании всех вышеперечисленных средств и методов очистки окружающей среды от загрязняющих ее веществ.

Литература.

1. Белов, С.В. Безопасность жизнедеятельности/С.В. Белов.- М.: Издательский центр «Высшая школа», 2015 г. с 29 – 38
2. Бринчук, М.М. Правовая охрана окружающей среды от загрязнения токсичными веществами/М.М. Бринчук.- М. 2015г. с 100 – 108
3. Гурова, Т. Ф. Основы экологии и рационального природопользования / Т. Ф. Гурова, Л. В. Назаренко. - М.: Издательство Оникс, 2016. с 18 – 23
4. Данилов-Данильян, В.И. Экология, охрана природы и экологическая безопасность/ В.И. Данилов-Данильян.- М.: МНЭПУ, 2017 г. с 20 – 22
5. Данилов-Данильян, В.И. Экологические проблемы: что происходит, кто виноват и что делать?/В.И. Данилов-Данильян.- М.: МНЭПУ, 1997 г. с 113 – 117
6. Донская, С.А. Основы экологии и экономика природопользования/С.А. Донская, Н.П. Донской. - Мн.: Технопринт, 2016 г. с 71 – 77
7. Реймерс, Н. Ф. Природопользование/Н.Ф. Реймес. - М.: Издательский центр «Мысль», 2016 г. с 54 – 62
8. Подобедов, Н.С. Природные ресурсы Земли и охрана окружающей среды/Н.С. Подобедов.- М.: Издательский центр «Недра», 2015 г. с 44 – 50

### ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ МЕЛАНИНОВ ИЗ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

*Н.В. Грачева, к.т.н, доц., Г.А. Севрюкова, д.б.н., проф., Ю.Н. Картушина, к.г.-м.н., доц.  
Волгоградский государственный технический университет  
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, 8(8442)24-84-42  
E-mail: gracheva.tasha@yandex.ru*

**Аннотация:** Определены оптимальные значения параметров экстрагирования меланинов из лузги подсолнечника: частота вибраций 24 Гц, концентрация раствора гидроксида натрия 0,36 М, 3 ступени экстрагирования, продолжительность экстрагирования на каждой ступени 20 минут. Выход меланинов при данных условиях составил 13,09%. Полученные данные могут быть использованы при разработке технологии получения меланина из альтернативного сырья – лузги подсолнечника.

**Abstract:** Defined are the optimal values of the parameters extraction of melanin from the husks of sunflower: the vibration frequency 24 Hz, the concentration of sodium hydroxide solution 0,36 M, 3 stages of extraction, duration of extraction at each stage in 20 minutes. The degree of extraction of melanin under these conditions were 13,09%. The results obtained determine the possibility of development of technology for production melanines from alternative raw materials – sunflower husk

Меланин – единственный известный природный полимер с сильно развитой системой полисопряжения. Высокая концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) определяет специфическую реакционную способность меланиновых пигментов и обуславливает проявление ими радиопротекторных, фотопротекторных, антирадикальных свойств. Этим объясняется интерес ученых к соединениям подобного рода. Наиболее изученными и нашедшими применение в настоящее время являются меланины грибного и бактериального происхождения [1-4]. Однако их использование ограничено низким потенциалом природных сырьевых ресурсов и экономической составляющей биотехнологического культивирования. В тоже время в нашей стране ежегодно образуется от 1 до 2 млн. тонн луз-

ги подсолнечника, содержащей меланины [5]. В работах [6, 7] показано, что меланины, выделенные из лузги подсолнечника, проявляют активность, близкую активности меланинов чаги. Это определяет актуальность исследований, направленных на разработку способов выделения меланинов из лузги подсолнечника, обеспечивающих их высокий выход.

Меланины являются природными высокомолекулярными соединениями, малоспособными к диффузии через клеточные стенки. Поэтому экстрагирование этих соединений является достаточно длительным. С целью улучшения условий массообмена и интенсификации процесса проводят экстрагирование измельченного сырья при повышенных температурах, а также в условиях наложения внешних силовых воздействий [8-10]. Несмотря на эффективность предлагаемых способов, их использование в производственных масштабах нецелесообразно из-за высоких энергетических затрат. С точки зрения экономической эффективности перспективным способом интенсификации процесса экстрагирования меланинов является вибрационное воздействие [11], позволяющее выделять меланины из лузги подсолнечника при нормальных условиях.

Целью работы является определение оптимальных условий процесса экстрагирования меланинов из лузги подсолнечника в условиях наложения вибрационных воздействий.

В качестве материала для исследования использовали отход маслоэкстракционного производства – лузгу подсолнечника маслопрессового завода ООО «Добрый спас», г. Новоаннинский, Волгоградская область. Лузгу промывали, сушили до постоянной массы при температуре 60°C, измельчали до частиц с продольным размером не более 3 мм. Влажность используемого сырья составила 12,87%.

В первой серии экспериментов исследовали влияние вида экстрагента и его концентрации на выход меланинов. В качестве экстрагента использовали растворы гидроксида натрия и калия с концентрацией не более 0,5 М, так как использование растворов с более высокой концентрацией приводит совместному экстрагированию трудно отделяемых от меланинов гемицеллюлоз, повышению зольности экстракта и выделенных меланинов. Для выделения меланинов из лузги подсолнечника навеску сырья помещали в экстрактор, заливали экстрагентом при гидромодуле 3 (число массовых частей экстрагента на 1 массовую часть сухого сырья) и экстрагировали в течение 30 минут в вибрационной экстракционной установке при частоте вибраций 20 Гц. Далее экстракт отделяли от шрота и подкисляли добавлением 25%-го раствора соляной кислоты до pH 1-2. Выпавший осадок меланинов отделяли фильтрованием. Шрот заливали новой порцией экстрагента. При этом количество залитого экстрагента на каждой следующей ступени экстрагирования соответствовало по массе количеству слитого экстракта. Процессы экстрагирования и выделения меланинов повторяли. Выделенные меланины растворяли в 0,01 М растворе гидроксида натрия и повторно осаждали подкислением раствора до pH 1-2 25%-м раствором соляной кислоты. После 3-х кратного переосаждения очищенные от сопутствующих веществ меланины сушили. Суммарный выход меланинов представлен на рисунке 1.

Во второй серии экспериментов исследовали влияние на выход меланинов концентрации раствора гидроксида натрия и частоты вибраций при экстрагировании. При этом проводили одноступенчатое экстрагирование при гидромодуле 3 в течение 30 минут. Результаты представлены на рисунке 2

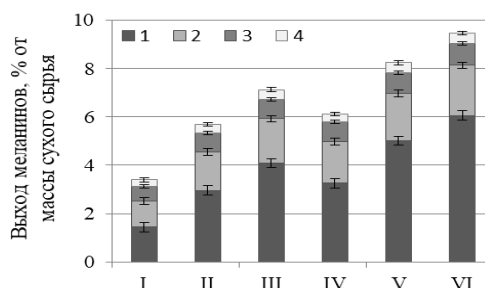


Рис. 1. Зависимость выхода меланинов от вида и концентрации экстрагента  
I – 0,06 М раствор KOH; II – 0,18 М раствор KOH; III – 0,5 М раствор KOH; IV – 0,06 М  
раствор NaOH; V – 0,18 М раствор NaOH; VI – 0,5 М раствор NaOH; 1, 2, 3, 4 – первая,  
вторая, третья, четвертая ступени экстрагирования

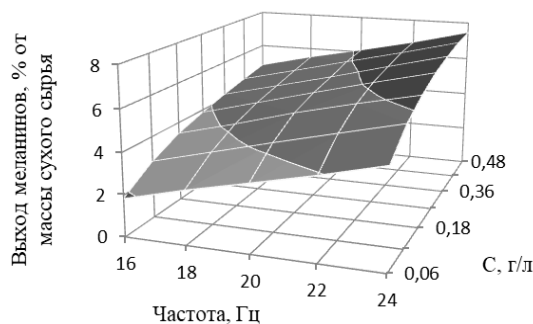


Рис. 2. Зависимость выхода меланинов от частоты вибраций и концентрации раствора гидроксида натрия (С)

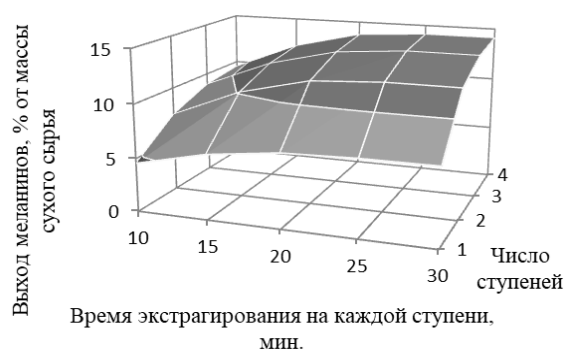


Рис. 3. Зависимость выхода меланинов от времени экстрагирования на ступени и их количества

Ввиду того, что многоступенчатое экстрагирование обуславливает больший выход при рациональном использовании экстрагента, в следующей серии экспериментов с целью определения оптимальных условий исследовали влияние на выход меланинов времени экстрагирования на каждой ступени и их числа. При этом частота вибраций составляла 24 Гц, а концентрация раствора гидроксида натрия - 0,36 М. Результаты представлены на рисунке 3.

Принадлежность к меланинам полученных образцов подтверждена качественными реакциями с перекисью водорода (обесцвечивание раствора), перманганатом калия (изменение окраски до зеленой, с последующим выпадением осадка и обесцвечиванием раствора), хлоридом железа (III) (выпадение хлопьевидного осадка с последующим его растворением при избытке реактива) [12, 13].

Анализ полученных данных показал, что вид экстрагента и его концентрация оказывает влияние на степень извлечения меланинов из лузги подсолнечника (рисунок 1). Проведенный двухфакторный дисперсионный анализ выявил, что оба фактора значимы при выделении меланинов из лузги подсолнечника. Эффект парного взаимодействия данных факторов является также значимым. При этом интенсивность влияния вида экстрагента на выход меланина существенно зависит от его концентрации, и наоборот, влияние концентрации зависит от вида щелочи.

Использование в качестве экстрагента растворов гидроксида натрия является предпочтительным в исследуемом диапазоне концентраций. При одинаковой концентрации щелочи в экстрагенте, суммарный выход меланинов, экстрагированных раствором гидроксида натрия, выше в 1,35-1,61 раза по сравнению с соответствующими показателями при экстрагировании раствором гидроксида калия. При этом с увеличением концентрации щелочи в экстрагенте разница в выходе уменьшается. Это обусловлено рядом факторов, связанных со свойствами экстрагента и особенностями строения растительного сырья, а именно, наличием клеточной стенки.

Клеточная стенка растений в своем составе имеет ионогенные группы, главным образом карбоксильные и фенольные, которые при диссоциации образуют ионы и определяют ее поверхностный (отрицательный) заряд. При обработке растительного сырья растворами электролитов, на участках клеточной стенки, несущих заряд, происходит адсорбция противоположно заряженных ионов элект-

тролитов. При этом ионы одинаковой валентности адсорбируются тем лучше, чем больше их эффективный радиус [14]. Ионы большего радиуса гидратируются в меньшей степени, и их гидратная оболочка в меньшей степени препятствует адсорбции. Согласно лиотропному ряду катионов щелочных металлов ионы калия обладают большей способностью адсорбироваться по сравнению с ионами натрия [14], что приводит к более высокой концентрации адсорбированных катионов у поверхности клеточной стенки при использовании в качестве экстрагента раствора гидроксида калия. Адсорбция ионов калия на поверхности клеточной стенки обуславливает ухудшение условий диффузии меланинов. Ввиду того, что меланины в щелочных растворах находятся в виде анионов, которым в растворе соответствует эквивалентное количество катионов, их мицеллы не способны самостоятельно диффундировать через клеточную стенку, удерживая определенную часть катионов. При приближении мицелл меланинов к клеточной стенке за счет эффекта электростатического отталкивания одноименно заряженных частиц скорость их диффузии снижается. Кроме того, отрицательно заряженные меланины могут также удерживаться у клеточной стенки за счет взаимодействия с адсорбированными катионами. При использовании в качестве экстрагента раствора гидроксида натрия у поверхности клеточной стенки ионы натрия адсорбируются в меньшей степени, что обуславливает снижение описываемого эффекта.

Увеличение концентрации щелочи в экстрагенте обуславливает увеличение растворимости меланинов с одной стороны, что приводит к увеличению их выхода. С другой стороны, увеличение концентрации приводит к изменению вязкости экстрагента. В исследуемом диапазоне концентраций вязкость растворов гидроксида натрия увеличивается, а гидроксида калия имеет тенденцию к снижению [15] и характеризуется более низкими значениями при концентрации выше 0,2 М по сравнению с аналогичными показателями растворов гидроксида натрия. Уменьшение вязкости экстрагента обуславливает увеличение коэффициента молекулярной диффузии. Следовательно, растворы гидроксида калия с концентрацией выше 0,2 М обладают большей диффузионной способностью. Это объясняет уменьшение разности выходов меланинов при экстрагировании растворами гидроксидов натрия и калия с повышением их концентрации.

Описанная выше закономерность наблюдается на каждой ступени экстрагирования (рисунок 1). При этом максимальный эффект - на первой ступени. На каждой последующей ступени эффект уменьшается, что обусловлено улучшением условий экстрагирования за счет увеличения числа разрушенных клеток при воздействии на них щелочи и уменьшением выхода за счет снижения разности концентрации меланинов.

Результаты исследования влияния на выход меланинов из лузги подсолнечника концентрации гидроксида натрия и частоты вибраций выявило, что с увеличением значений исследуемых параметров выход меланинов увеличивается (рисунок 2). Проведенный двухфакторный дисперсионный анализ выявил, что оба исследуемых фактора значимы, то есть выход меланинов зависит от концентрации гидроксида натрия в экстрагенте и от частоты накладываемых вибраций. При этом эффект взаимодействия является незначимым в исследуемом диапазоне значений данных факторов. Увеличение значения того, или иного фактора обуславливает увеличение выхода меланинов. Максимальный выход меланинов наблюдается при частоте вибраций 24Гц. Для определения оптимальной концентрации щелочи в экстрагенте рассчитывали уменьшение выхода меланинов от максимального полученного экспериментально. Изменение более 3% считали значимым. Оптимальная концентрация гидроксида натрия определенная в условиях эксперимента составила 0,36 М.

Исследование поверхности отклика зависимости выхода меланинов от числа ступеней и продолжительности экстрагирования на каждой ступени определило, что выход меланинов повышается с увеличением количества ступеней, а увеличение времени экстрагирования на каждой ступени более 15 минут неэффективно (рисунок 3). При этом увеличение количества ступеней выше 3 приводит к приросту выхода менее 2%, что определяет нецелесообразность проведения 4-хступенчатого экстрагирования. Результаты двухфакторного дисперсионного анализа показали, что оба фактора значимы. Определена также значимость эффекта парного взаимодействия факторов. С учетом полученных данных определено, что оптимальными условиями экстрагирования меланинов из лузги подсолнечников является 3-хступенчатое экстрагирование с продолжительностью экстрагирования на каждой ступени 20 минут.

Таким образом, анализ полученных результатов выявил, что более предпочтительно использовать в качестве экстрагента раствор гидроксида натрия. Определены оптимальные условия процесса экстрагирования: 3-х ступенчатое экстрагирование с продолжительностью 20 минут на каждой сту-

пени 0,36 М раствором гидроксида натрия при частоте вибраций 24 Гц. Экстрагирование сырья при данных значениях исследованных параметров обуславливают выход меланинов 13,09%. Полученные данные могут быть использованы при разработке технологии получения меланина из альтернативного сырья – лузги подсолнечника.

Литература.

1. А.И. Носов, М.А. Сысоева, В.А. Гревцев, Ф.Г. Халитов, Химия растительного сырья, 3, 195-200 (2013).
2. И.Е. Велешко, А.Н. Велешко, Е.В. Румянцева, К.В. Розанов, Н.А. Буданцева, Д.С. Гальбрайх, Н.А. Дмитриева, Химия растительного сырья, 4, 39-48 (2011).
3. С. А. Никитина, В.Р. Хабибрахманова, М.А. Сысоева, Химия растительного сырья, 3, 185-191 (2014).
4. А.Р. Мартикян, С.В. Аветисян, Н.Э. Микаелян Биол. Журн. Армении, 1 (67), 2015, 31-34. Изучение некоторых свойств бактериального водорастворимого меланина.
5. Ю.Н. Картушина, Н.В. Грачева, М.А. Данилова Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения (Томск, 27-28 ноября 2014г.), Томск, 2014. С. 90-93.
6. Краснова Т.С., Новопольцева О.М. Исследование природных полимеров меланинов в качестве противостарителей эластомерных композиций// Международный студенческий научный вестник № 3-1 2016 с. 33-34.
7. Грачева Н.В., Желтобрюхов В.Ф. Лузга подсолнечника как сырье для получения антиоксидантов // Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения. Стерлитамак, 2015. С. 91-92.
8. Пат. 2406514 Российская Федерация, МПК А 61 К 36/06, В 01 D 11/02, А 61 Р 39/06. Способ получения водных экстрактов чаги / М. А. Сысоева, Е. В. Сысоева, А. В. Сысоева, В.С. Гамаюрова; заявитель и патентообладатель Казанский государственный технологический университет – № 2009113400/15; заявл. 09.04.09; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
9. Пат. 1805968 Российская Федерация, МПК А 61 К 35/78. Способ получения средства, обладающего противоязвенной и адаптагенной активностью / Г. Л. Рыжова, С. С. Кравцова, И. В. Богданова, А. Я. Корбут, В. И. Гребнев, М. П. Гарбусенко, В. Т. Пашинский, Н. В. Грисель; Томский гос. ун-т, Томск, – опубл. 30.03.93, Бюл. № 12 – 5 с.
10. Gracheva NV, Golovanchikov AV (2011) Studies of the intensification of the extraction of biologically active substances from chaga using direct current electric fields. Pharm Chem J 44:608-610.
11. Пат. 2578037 РФ, МПК А61К36/28, В01D11/02. Способ получения меланоидного антиоксиданта из лузги подсолнечника / Н.В. Грачева, Ю.Н. Картушина, М.А. Данилова, А.Б. Голованчиков, В.Ф. Желтобрюхов; ВолгГТУ. - 2015.
12. Лях С.П. Микробный меланогенез и его функции.- М.: Наука. 1981. 274 с
13. Fogarty R.V., Tobin J.M. // Enzyme Microb. Technol. 1996. Vol. 19. N 4. P. 311-317.
14. Лиотропный ряд Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, М., 1964; Лит.: Гордон Дж., Органическая химия растворов электролитов, пер. с англ., М., 1979; Мархол М., Ионообменники в аналитической химии, пер. с англ., ч. 1, М., 1985, с. 26, 33-36. Л. А. Шиц. Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия Под ред. И. Л. Кнунянца 1988.
15. Нефедов В.Г., Аталин А.Г., Головкин Д.А. Феменологическое изучение вязкости и плотности растворов гидроксидов щелочных металлов// Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 6/6 ( 78 ) 2015, 27-33. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.55920.

## НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Me}_2\text{O}_3$ , ГДЕ ME - SM, BI, GD, ND, SC, B РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO

*Е.С. Подъяельникова, Е.Ю. Либерман, к.х.н., доц.*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

*125047, г. Москва Миусская площадь 9, тел. (499)-978-86-60*

*E-mail: podjelnikova@mail.ru*

**Аннотация:** Синтезированы катализаторы  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Me}_2\text{O}_3$ , ГДЕ Me - Sm, Bi, Gd, Nd, Sc, для детоксикации газовых выбросов от монооксида углерода. Исследована каталитическая активность образцов газовой хроматографией. Результаты показали, что активность зависит от редкоземельного металла, входящего в состав катализатора. Определенное влияние на активность синтезированных катализаторов оказывает «лантоноидное сжатие» и температурная обработка.