

**ВОЗМОЖНОСТИ БИОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЛЬНЯНОЙ КОСТРЫ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕСОРБЕНТОВ***

**POSSIBILITIES OF BIOCHEMICAL MODIFICATION FLAX SHIVES
FOR OBTAINING OF OIL-ATTRACTING ADSORBENTS**

С.В. АЛЕЕВА, О.В. ЛЕПИЛОВА, С.А. КОКШАРОВ

S.V. ALEEVA, O.V. LEPILOVA, S.A. KOKSHAROV

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново)

(G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo)

E-mail: sva@isc-ras.ru

Определены основные задачи модификации отходов льнопереработки для получения нефтесорбентов. Реализованы биохимические методы обработки льняной костры, которые обеспечивают комплексное достижение требуемых технологических эффектов за счет глубокой ферментативной деструкции гидрофильных полиуглеводов с использованием низкомолекулярных продуктов гидролиза для инициирования редокс-превращений лигнина и нарушения целостности его сетчатых структур, а также различных вариантов гидрофобизации внутренней поверхности субстрата. Получаемые разновидности модифицированных льняных сорбентов пригодны для извлечения загрязнений с асфальтовых и грунтовых поверхностей, из водных стоков и с поверхности водоемов.

The main problems of flax processing waste modification for oil sorbents production were determined. Biochemical methods of processing flax shives were realized. They provide the complexes achievement of the required technological effects due to the deep enzymatic destruction of hydrophilic polycarbohydrates and use of low-molecular products hydrolysis to initiate of lignin redox transformations and destruction of its mesh structures, and also various variants for hydrophobization of the inside surface substrate. The resulting varieties of modified flax sorbents are suitable to picking of the pollutants from asphaltic, groundic and reservoirs surface and from wastewater.

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-03-00163а.

Ключевые слова: льняная костра, полимерный состав, биомодификация, внутренний свободный объем, нефтеемкость, гидрофобизация, плавучесть.

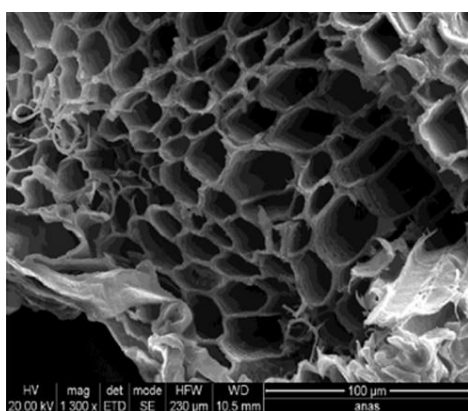
Keywords: flax shive, polymeric composition, biomodification, internal free volume, oil capacity, hydrophobicity, buoyancy.

Мировым трендом в реализации комплексных подходов к совершенствованию природоохранных мероприятий является расширение использования растительных отходов промышленного и сельскохозяйственного производства в качестве эффективных сорбентов для связывания вредных и опасных веществ и предупреждения их попадания в экосферу [1]. В статье обсуждаются результаты предпроектных технологических исследований для реализации в рамках программы "СТАРТ" Фонда инноваций комплекса современных методов получения многофункциональных сорбционных материалов на основе отходов первичной переработки льняного сырья.

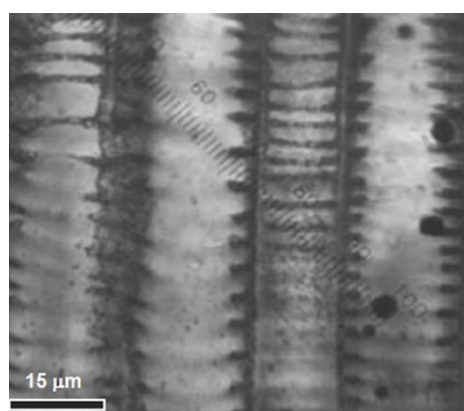
Проект базируется на результатах фундаментальных исследований по обоснованию технологических подходов к использованию биохимических методов модификации льноволокнистых материалов для улучшения их перерабатываемости в текстильном производстве и повышения качества текстильной продукции [2], [3], а также для выявления регулирующих факторов в управлении сорбционной способностью льняного субстрата [4], [5]. Определены условия переработки льноволокнистых отходов для комплексного усиления вклада физической

адсорбции и хемосорбционного связывания ионов тяжелых металлов [6...8], органических красителей [5], паров фенола [8], [9], а также для получения льнодержущих композиционных сорбентов [10], [11]. В развитие исследований предлагаются технологические решения для создания сорбционных льноматериалов, обеспечивающих связывание нефти и нефтепродуктов.

К настоящему времени загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами является одним из наиболее масштабных и опасных видов деятельности человека. Основными антропогенными источниками поступления углеводородных поллютантов являются добыча нефти, ее транспортировка, производство и применение продуктов нефтехимии. Глобальный характер задач по борьбе с загрязнением экосистемы обусловлен тем, что 1 тонна нефти загрязняет 12 км² водной поверхности или 1 млн. м³ воды. При этом ежегодный объем загрязнений углеводородами составляет около 30 млн. тонн [12]. Это определяет интерес к созданию эффективных средств локализации и ликвидации загрязнений нефтепродуктами с возможным решением задач рекуперации или полезного использования ценного углеводородного сырья.



а)



б)

Рис. 1

Перспективным и экономически привлекательным видом сырья для получения нефтяного сорбента являются отделяемые от лубяных пучков частицы древесной части льняного стебля – костра. Предпосылки применения костры связаны с особенностями строения ксилемы – проводящих тканей стебля, обеспечивающих перенос почвенной влаги и питательных веществ в процессе онтогенеза растения. В льняном стебле ксилема образует сплошной мощный слой, на долю которого приходится около 80% биомассы. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения поперечного (а) и продольного (б) срезов ксилемы льна. Она сформирована регулярными рядами полых трахеальных элементов (рис. 1-а [13]) с радиальным размером 15...30 мкм и толщиной стенок 2...5 мкм. Клеточные стенки льняной ксилемы сильно лигнифицированы. К моменту созревания льна лигнин образует сплошной каркас, который при подкрашивании красителем сафранин дает интенсивную красную окраску не только первоначально зарождающихся спиралевидных образований, но и всей поверхности стенок (рис. 1-б [14]). Лигниновый каркас скрепляет целлюлозные фибриллы и предупреждает их набухание при постоянном контакте с почвенной влагой в период роста растения. Наличие развитой макропоровой структуры костры, проявление липофильных свойств в сочетании с природной низкой способностью впитывать влагу открывает широкие перспективы ее использования для производства нефтесорбентов.

Вместе с тем в исходном состоянии льняная костра не проявляет высоких показателей нефтеемкости, уступая в 1,2 раза уровню сорбционной способности льноволокнистых угаров [15]. При решении научно-прикладных задач для получения конкурентоспособных нефтесорбентов определены следующие направления модификации отходов льнопереработки:

- развитие мезопоровой составляющей внутреннего свободного объема субстрата;
- повышение сорбционной селективности материала в отношении воды и нефтепродуктов;
- улучшение плавучести материалов.

Требуемый эффект целенаправленного увеличения свободного объема в биополимерном субстрате может быть достигнут с применением прорывных методов регулируемого биокатализируемого воздействия как на полиуглеводные компоненты клеточной стенки ксилемы, так и на сетчатые структуры лигнина. Подбор полиферментной системы предусматривает пространственно локализованное разрушение углеводно-белкового комплекса в аморфных областях макрофибрилл целлюлозы для образования мезопоровых полостей при обеспечении глубокой конверсии нейтральных полисахаридов и полиуронидов с удалением из системы олигомерных и низкомолекулярных продуктов, обладающих гидрофильными свойствами. В табл. 1 приведены данные содержания основных полимерных компонентов в образцах исходной и биомодифицированной костры в сравнении с льноволокнистыми угарами.

Т а б л и ц а 1

Полимерные компоненты	Массовая доля полимеров в льноматериалах, мас. %		
	угары	костра	
		исходная	биомодифицированная
Целлюлоза	58,8	43,5	35,1
Пектин	3,2	6,7	1,5
Гемицеллюлозы	24,1	12,6	5,3
Лигнин (в том числе кислоторастворимый)	8,7 (0,6)	33,1 (2,1)	54,1 (15,6)
Прочее	5,2	4,1	4,0

Очевидно, что в отличие от льноволокнистых отходов (угаров) костра характеризуется меньшим содержанием целлюлозы (в 1,3 раза) и гемицеллюлоз (в 2 раза) при более высокой массовой доле пектина и лиг-

нина. Повышенное содержание полиуронидов обусловлено миграцией продуктов расщепления тканей паренхимы в процессе роста мочки льносоломой. Данное предположение подтверждается тем, что в ксиле-

ме, выделенной из льняного стебля до биологических процессов получения льнотресты, содержание пектина не превышает 3 мас.%. По-видимому, отмеченная авторами [15] низкая нефтеемкость костры обусловлена блокированием поверхности трахеальных элементов мигрирующими пектинами, на разрушение которых, прежде всего, направлено действие ферментов.

При общей убыли массы биомодифицированной костры в 1,21 раза относительное содержание пектинов сокращается в 4,4 раза, гемицеллюлоз – в 2,4 раза, целлюлозы – в 1,2 раза. Абсолютная величина содержания лигнина не изменяется, и прирост значения относительной массовой доли обусловлен удалением части полиуглеводных соединений. Вместе с тем для развития внутреннего объема костры большое значение имеет структурная модификация лигнина.

Из [16] известно, что препараты гидролизного лигнина, переведенного в кислото-растворимую форму, обладают повышенной сорбционной способностью в отношении нефтепродуктов. Как указано в табл. 1 (см. данные в скобках), в исходной костре содержание сорбционно-активной формы полимера составляет 6,3 % от общего содержания лигнина. При разработке методов модификации льняного субстрата использован способ трансформации лигнина, основанный на оригинальных приемах генерации и применения продуктов биокатализируемой деструкции полиуглеводов в качестве реагентов для протекания redox-превращений в макромолекулах лигнина [17], [18], сопровождающихся разрывом простой эфирной связи между фенилпропановыми звеньями. Это обеспечивает развитие внутреннего объема субстрата за счет нарушения целостности лигниновых образований с возникновением разрозненных ответвлений [8]. Аморфизация структуры лигнина проявляется в увеличении доли кислото-растворимой фракции до 28,8% от общего содержания полимера.

Направленная структурная модификация биополимерной системы клеточных стенок ксилемы способствует увеличению поглонительной способности костры. Изменения оценивали по величине сорбционной ем-

кости субстратов в отношении воды и ряда нефтепродуктов. Контролируемые показатели нефтеемкости и водопоглощения определяли в соответствии с методическими рекомендациями [19]. В качестве образца сравнения использовали промышленно выпускаемый сорбент на основе торфа (образец Т) из ассортимента ООО "Росгео" (г. Иваново), являющегося инициатором инновационного проекта. Уровень сорбционной емкости экспериментальных образцов костры A_K сопоставлен с равновесной сорбцией образца сравнения A_T , величину которого в отношении исследуемых сорбатов принимали за 100%. Относительную величину прироста сорбционной емкости костры ΔA выражали из соотношения:

$$\Delta A = (A_K - A_T) / A_T.$$

На рис. 2 проиллюстрированы изменения прироста сорбционной емкости исходной (К) и биомодифицированной (К*) льняной костры в отношении нефтепродуктов и воды. В зависимости от вида поглощаемого нефтепродукта относительный прирост сорбции для образца К* в 2,3...3,5 раза выше величины ΔA для исходной костры и достигаемые значения нефтеемкости A_{K^*} в 1,6...2,3 раза превышают базовый уровень образца Т. При этом величина ΔA по воде после биомодификации также возрастает в 3,8 раза относительно прироста влагоемкости для исходного образца К, для которого начальная величина сорбции влаги в 1,2 раза превышает уровень сорбционной способности образца сравнения Т.

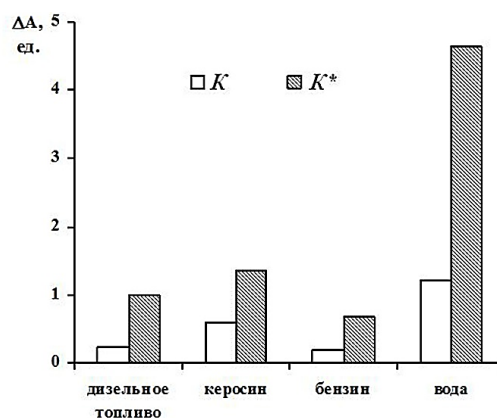


Рис. 2

Повышение сорбционной селективности материала в отношении нефтепродуктов и воды является трудно решаемой задачей при создании нефтесорбентов на основе растительного сырья. Одним из эффективных вариантов уменьшения показателя водопоглощения является блокирование гидрофильных группировок с использованием гидрофобизаторов. Для обработки биомодифицированной льняной костры использованы два типа гидрофобизации с применением реагентов различной природы: прививка полиуретановой дисперсии (образец $K^*_{Г1}$) и эмульсирование препаратом на основе алкилароматических углеводородов (образец $K^*_{Г2}$). На рис. 3 представлены концентрационные зависимости изменения влагоемкости A_B (а) и сорбционного поглощения дизельного топлива $A_{НП}$ (б) образцами биомодифицированной костры при варьировании содержания наносимых гидрофобизаторов.

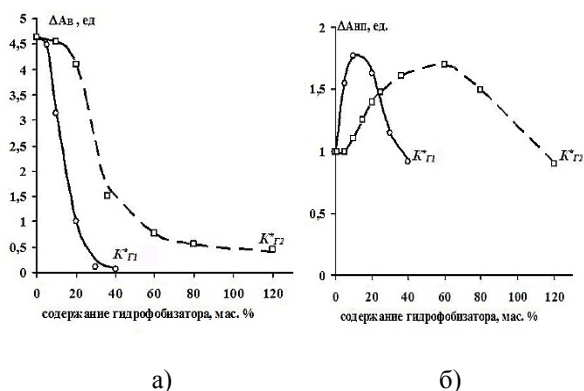


Рис. 3

Сравнение результатов рис. 3 демонстрирует, что для образца $K^*_{Г2}$, подвергнутого комбинированному варианту биохимической обработки с последующим эмульсированием, эффективное снижение водопоглощения происходит при нанесении алкилароматических углеводородов не менее 40 мас.%. При дальнейшем увеличении массовой доли гидрофобизатора в структуре костры наблюдается затухающий эффект падения влагоемкости. В концентрационном интервале гидрофобизатора 80...120 мас.% величина A_B сопоставима с базовым уровнем образца сравнения Т. При этом оптимальное значение нефтеемкости с превышением сорбционных свойств торфа в 2,7

раза образец $K^*_{Г2}$ достигает при содержании гидрофобизатора 60 мас. %.

Биомодифицированный образец $K^*_{Г1}$ с нанесенной полиуретановой дисперсией по эффективности придания субстрату селективной сорбции в отношении воды и нефтепродукта превосходит аналог $K^*_{Г2}$. Для достижения оптимального сочетания высокой нефтеемкости и низкого водопоглощения достаточно введения в субстрат 25...30 мас. % полиуретановой дисперсии.

Важнейшей характеристикой сорбентов при ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов является плавучесть. Этот показатель характеризует способность нефтесорбента длительное время удерживаться на плаву. Из [19] известно, что требуемый минимальный уровень плавучести составляет 72 ч.

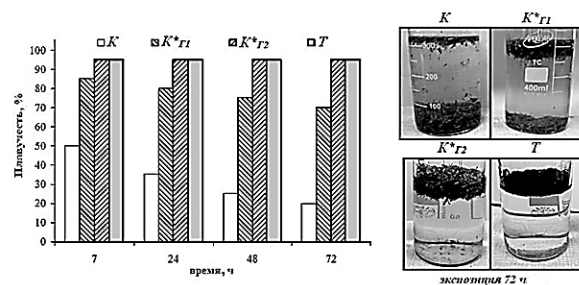


Рис. 4

На рис. 4 суммированы результаты исследования плавучести экспериментальных образцов в воде в сравнении с сорбентом на основе торфа. В соответствии с рекомендациями [19] экспозицию осуществляли при температуре воды 22°C и толщине слоя сорбента в начале эксперимента 20 мм. Анализируя представленные данные, следует отметить, что исходная льняная костра плавучестью не обладает. Спустя семь часов на поверхности остается 50% не осажденной фракции костры, а по истечении 72 ч – лишь 20%.

Гидрофобизация позволяет замедлить осаждение субстрата в воде. Для биомодифицированного образца $K^*_{Г1}$ с содержанием полиуретановой дисперсии 25 мас.% количество осажденной массы костры через требуемые 72 ч снижается в 1,4 раза, то есть 70% фракции остается на плаву. Однако этого недостаточно для рекомендаций о его

применении в процессах сбора нефтепродуктов с водной поверхности. Вместе с тем, высокий уровень нефтеемкости данного субстрата при введении 10...15 мас.% гидрофобизатора (рис. 3) открывает перспективы для его продуктивного использования в качестве сорбента при удалении нефтепродуктов с асфальтовых и грунтовых покрытий, в том числе в условиях повышенной влажности, например, при выпадении атмосферных осадков или на заболоченной местности. При увеличении содержания гидрофобизатора до 25...30 мас.% образец К*_{Г1} может найти применение в процессах проточной очистки водных стоков.

Высокими флотационными свойствами обладает образец К*_{Г2}, подвергнутый комбинированному способу ферментативной обработки с последующей эмульсионной гидрофобизацией при введении 60 мас.% препарата на основе алкилароматических углеводородов. Выявлено, что анализируемый субстрат практически полностью удерживается на плаву в течение требуемых 72 ч, что сопоставимо с плавучестью торфяного нефтесорбента. Достигнутый уровень флотационных свойств позволяет отнести данный материал по существующей классификации к группе плавучих сорбентов. Благодаря существенному улучшению всей совокупности функциональных свойств, включая повышение нефтеемкости, сорбционной селективности и плавучести, модифицированный образец К*_{Г2} будет востребован в процессах сбора нефтяных загрязнений с водной поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Биохимический метод воздействия обеспечивает развитие внутренней структуры льняной костры за счет глубокой конверсии гидрофильных полиуглеводов и аморфизации лигнинового каркаса в клеточных стенках ксилемы, что проявляется в снижении относительного содержания пектинов в 4,4 раза, гемицеллюлоз – в 2,4 раза, целлюлозы – в 1,2 раза, а также в увеличении в 4,6 раза кислоторастворимой фракции лигнина, обладающей повышенной сорбционной активностью.

2. В результате комбинированных вариантов модификации и гидрофобизации внутренней поверхности льняной костры удаётся решить задачу повышения селективности сорбционного материала: нарастание нефтеемкости растительного субстрата в 1,7...1,8 раза сопровождается одновременным снижением его водопоглощения в 3,9...7,7 раза относительно базового уровня для исходного сырья.

3. С применением разрабатываемых методов биохимической модификации и гидрофобизации костры получены три разновидности льняных нефтесорбентов:

- препарат К*_{Г1} с содержанием полиуретанового гидрофобизатора 10...15 мас.% для сбора нефтепродуктов с асфальтовых покрытий и грунтовых поверхностей;

- препарат К*_{Г1} с содержанием полиуретанового гидрофобизатора 25...30 мас.% для очистки водных стоков от нефтепродуктов;

- плавучий сорбент К*_{Г2} для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Febrianto J. et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies // *J. Hazardous Materials*. – №162, 2009. P. 616...645.

2. *Aleeva S.V., Koksharov S.A.* Chemistry and technology of biocatalyzed nanoengineering of linen textile materials // *Russian Journal of General Chemistry*. – V.82. №13, 2012. P. 2279...2293.

3. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V.* Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the process of its preparation for spinning // *AUTEX Research Journal*. – V. 15. №3, 2015. P. 215...225.

4. *Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А.* Технологические подходы к биомодификации структуры льняного волокна для получения сорбционных материалов // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2017, №1. С. 319...324.

5. *Алеева С.В., Лепилова О.В., Курзанова П.Ю., Кокшаров С.А.* Специфика изменения сорбционной способности льноволокна при регулируемой биокатализируемой деструкции нейтральных полиуглеводов // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. – 2018, Т. 61. №2. С. 80...85.

6. *Aleeva S.V., Chistyakova G.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A.* Effect of the state of carboxyl groups of pectin on the sorption binding of copper ions // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – V. 92. №8, 2018. P.1583...1589.

7. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V.* Description of adsorption interactions of lead ions with

functional groups of pectin-containing substances // Journal of Molecular Liquids. – V. 283, 2019. P. 606...616.

8. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. Биохимические методы развития удельной поверхности льняных материалов для получения сорбентов и демпфирующих материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2018, №4. С.89...95.

9. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Bio-modification of flax fibrous materials for increase of sorption to organic compounds // International Journal of Chemical Engineering. – 2019, ID 4137593. P. 1...11.

10. Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A. Role of pectin substances in the structural organization of the flax fiber–montmorillonite hybrid sorbent // Russian Journal of Applied Chemistry. – V.91. №1, 2018. P. 90...95.

11. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Preparation of hybrid polymer-inorganic chelators based on pectin and montmorillonite // Key Engineering Materials. – V.816, 2019. P. 333...338.

12. Марченко Л.А., Белоголов Е.А., Марченко А.А., Боковикова Т.Н. Исследование возможности сорбционной очистки при ликвидации нефтяных загрязнений // Научный журнал КубГАУ. – 2012, №84(10). С.1...10.

13. Khazma M., Goullieux A., Dheilly R.M., Rougier A., Queneudec M. Optimization of flax shive-cementitious composites: Impact of different aggregate treatments using linseed oil // Industrial Crops and Products. – №61, 2014. P. 442...452.

14. Wilson J.P., Fisher W.W. Hydraulics of *Asteroxylon mackei* an early Devonian vascular plant, and the early evolution of water transport tissue in terrestrial plants // Geobiology. – V. 9. №2, 2011. P. 121...130.

15. Шайхиев И.Г. и др. Отходы переработки льна в качестве сорбентов нефтепродуктов. Определение нефтеемкости // Вестник Башкирского ун-та. – 2010, Т. 15. № 2. С. 304...306.

16. Минаевская Л.В., Щеголихина Н.А. Лигнин в качестве сорбента при очистке промышленных сточных вод // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2012, Т. 55. № 10. С. 114...116.

17. Lepilova O.V., Spigno G., Aleeva S.V., Koksharov S.A. Study of the ability of reducing saccharides to chemically transform lignin // Eurasian Chemico-Technological Journal. – V. 19, 2017. №1. P. 31...40.

18. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А. Влияние продуктов ферментативной деструкции углеводных примесей льняного волокна на разрушение лигнина // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2007, Т. 50. № 7. С. 71...74.

19. Сергиенко В.И., Перфильев А.В., Ксеник Т.В., Юдаков А.А. Получение и применение гидрофобных сорбентов из алюмосиликатов // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015, № 5 (31). С. 108...112.

REFERENCES

1. Febrianto J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies // J. Hazardous Materials. – №162, 2009. P. 616...645.

2. Aleeva S.V., Koksharov S.A. Chemistry and technology of biocatalyzed nanoengineering of linen textile materials // Russian Journal of General Chemistry. – V.82. №13, 2012. P. 2279...2293.

3. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the process of its preparation for spinning // AUTEX Research Journal. – V. 15. №3, 2015. P. 215...225.

4. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. Tekhnologicheskie podkhody k biomodifikatsii struktury l'nyanogo volokna dlya polucheniya sorbtionnykh materialov // Izv. vuzov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti. – 2017, №1. S. 319...324.

5. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Kurzanova P.Yu., Koksharov S.A. Spetsifika izmeneniya sorbtionnoy sposobnosti l'novolokna pri reguliruemoy biokataliziruемой destruktzii neytral'nykh poliuglevodov // Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. – 2018, T. 61. № 2. С. 80...85.

6. Aleeva S.V., Chistyakova G.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. Effect of the state of carboxyl groups of pectin on the sorption binding of copper ions // Russian Journal of Physical Chemistry A. – V. 92. №8, 2018. P.1583...1589.

7. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Description of adsorption interactions of lead ions with functional groups of pectin-containing substances // Journal of Molecular Liquids. – V. 283, 2019. P. 606...616.

8. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. Biokhimicheskie metody razvitiya udel'noy poverkhnosti l'nyanykh materialov dlya polucheniya sorbentov i dempfiroyushchikh materialov // Izv. vuzov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti. – 2018, № 4. S.89...95.

9. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Bio-modification of flax fibrous materials for increase of sorption to organic compounds // International Journal of Chemical Engineering. – 2019, ID 4137593. P. 1...11.

10. Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A. Role of pectin substances in the structural organization of the flax fiber–montmorillonite hybrid sorbent // Russian Journal of Applied Chemistry. – V.91. №1, 2018. P. 90...95.

11. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Preparation of hybrid polymer-inorganic chelators based on pectin and montmorillonite // Key Engineering Materials. – V.816, 2019. P. 333...338.

12. Marchenko L.A., Belogolov E.A., Marchenko A.A., Bokovikova T.N. Issledovanie vozmozhnosti sorbtionnoy ochistki pri likvidatsii neftyanykh zagryazneniy // Nauchnyy zhurnal KubGAU. – 2012, №84(10). S.1...10.

13. Khazma M., Goullieux A., Dheilly R.M., Rougier A., Queneudec M. Optimization of flax shive-cementitious composites: Impact of different aggregate treatments using linseed oil // Industrial Crops and Products. – №61, 2014. P. 442...452.

14. Wilson J.P., Fisher W.W. Hydraulics of *Asteroxylon mackei* an early Devonian vascular plant, and the early evolution of water transport tissue in terrestrial plants // Geobiology. – V. 9. №2, 2011. P. 121...130.

15. Shaykhiev I.G. i dr. Otkhody pererabotki l'na v kachestve sorbentov nefteproduktov. Opredelenie nefteemkosti // Vestnik Bashkirskogo un-ta. – 2010, T.15. №2. S. 304...306.

16. Minaevskaya L.V., Shchegolikhina N.A. Lignin v kachestve sorbenta pri ochildke promyshlennykh stochnykh vod // Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. – 2012, T. 55. № 10. S. 114...116.

17. Lepilova O.V., Spigno G., Aleeva S.V., Koksharov S.A. Study of the ability of reducing saccharides to chemically transform lignin // Eurasian Chemical-Technological Journal. – V. 19, 2017. №1. P. 31...40.

18. Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A. Vliyanie produktov fermentativnoy destruktzii uglevodnykh primesey l'nyanogo volokna na razrushenie lignina // Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. – 2007, T. 50. № 7. S. 71...74.

19. Sergienko V.I., Perfil'ev A.V., Ksenik T.V., Yudakov A.A. Poluchenie i primenenie gidrofobnykh sorbentov iz alyumosilikatov // Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. – 2015, № 5 (31). S. 108...112.

Рекомендована Программным комитетом форума. Поступила 18.10.19.
