

УДК 676.085.2;544.77.023.523

DOI: 10.37482/0536-1036-2021-1-180-191

ОСОБЕННОСТИ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОБЕССМОЛИВАНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Р.А. Смит¹, аспирант; ResearcherID: [O-2661-2019](https://orcid.org/0000-0002-9665-4636).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9665-4636>

Е.Ю. Демьянцева¹, канд. хим. наук, доц.; ResearcherID: [P-5165-2019](https://orcid.org/0000-0001-9570-1827).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9570-1827>

О.С. Андранович¹, аспирант; ResearcherID: [P-5570-2019](https://orcid.org/0000-0002-7947-7068).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7947-7068>

А.П. Филиппов^{1,2}, д-р физ.-мат. наук; ResearcherID: [A-9157-2013](https://orcid.org/0000-0002-8729-6275).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8729-6275>

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия, 198095; e-mail: zz1234567@yandex.ru, demyantseva@mail.ru, ilonichka3377@mail.ru

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой просп. В.О., д. 31, Санкт-Петербург, Россия, 199004; e-mail: afil@imc.macro.ru

Аннотация. Необходимость совершенствования существующей технологии обессмоливания целлюлозы (снижения расхода используемых при этом поверхностно-активных веществ и уменьшения экологической нагрузки) – обусловила сочетание существующих методов удаления смолы с ферментативной обработкой. Основой механизма обессмоливания целлюлозы амфифильными соединениями является процесс сольubilизации смолистых веществ, поэтому установление закономерностей данного процесса и его регулирование предопределяют успешность реализации выбранной технологии. С использованием спектрофотометрии, рН-метрии и метода динамического светорассеяния исследованы особенности сольubilизации триолеина и канифоли в системах на основе индивидуальных неионогенных поверхностно-активных веществ, фермента липазы, а также их синергетических смесей с определением сольubilизационных емкостей мицелл и возможного механизма встраивания в них сольubilизата. Установлено, что синтаמיד-5 обладает невысокой обессмоливающей способностью, несмотря на высокую сольubilизационную емкость его мицелл и получение агрегатов с гидродинамическим радиусом до 98 нм после диффузии канифоли в них. Вероятно, для успешного обессмоливания целлюлозных полуфабрикатов более предпочтительны компактные мицеллярные структуры с развитой поверхностью, которые реализуются в смешанных системах амфифильных соединений, в том числе с присутствием в них синтамида-5. Введение липазы приводит к увеличению сольubilизационной емкости смешанных агрегатов и возрастанию интенсивности встраивания молекул сольubilизата. При этом в зависимости от природы амфифильного соединения имеет место различный механизм встраивания сольubilизата в мицеллы. Определение размеров ассоциатов в смешанных системах показало отсутствие денатурации фермента, что прогнозирует успешное применение таких кооперативных систем для обессмоливания волокнистых полуфабрикатов. Установлено, что сольubilизирующая способность изучаемых систем на объектах, моделирующих смолу, коррелируется с их обессмоливающей способностью относительно различных волокнистых полуфабрикатов.

Для цитирования: Смит Р.А., Демьянцева Е.Ю., Андранович О.С., Филиппов А.П. Особенности сольubilизирующего действия амфифильных соединений при обессмоли-

вании целлюлозы // Изв. вузов. Лесн. журн. 2021. № 1 . С. 180–191. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-1-180-191

Благодарность: За содействие в проведении исследования ферментного препарата методом электрофореза в полиакриламидном геле авторы благодарят ведущего инженера лаборатории № 5 ИВС РАН В.В. Захарова.

Ключевые слова: солубилизация, обессмоливание целлюлозы, липаза, поверхностно-активные вещества.

Введение

Большинство современных технологических процессов, протекающих с участием амфифильных соединений, сопровождаются агрегацией, солубилизацией, эмульгированием, диспергированием и др. При производстве волокнистых полуфабрикатов поверхностно-активные вещества (ПАВ) благодаря своей дифильной структуре играют важную роль в облагораживании макулатурного сырья, очистке различных производственных поверхностей, пеногашении, а также в предотвращении отложений «вредной смолы» (проявляя свои солубилизирующие и эмульгирующие свойства). Эти отложения являются одной из нерешенных проблем лесопромышленного комплекса как в России, так и за рубежом [11, 15, 18]. Стремление снизить расход ПАВ и экологическую нагрузку от производства, интенсифицировать процесс растворения (удаления) смолы сделало перспективным применение фермента липазы [3, 10, 16]. Благодаря своей амфифильной природе совместное использование ПАВ и липазы представляется весьма выгодным, хотя и не лишено некоторых трудностей (возможная инактивация фермента, сорбция на волокне, его неустойчивость в производственных условиях) [8].

Известно [16, 17, 25, 26], что использование некоторых ПАВ может приводить к денатурации и инактивации ферментов. Денатурация ферментов обычно заключается в разворачивании белковой молекулы и увеличении ее размеров. Однако наличие этиленоксидных групп в молекулах амфифильных соединений элиминирует негативное влияние ПАВ на структуру липазы [22]. Неионогенные ПАВ (НПАВ) в основном связываются с молекулами ферментов через гидрофобные взаимодействия и водородные связи, что зачастую слабо влияет на их структуру [19]. Этоксילирование ПАВ увеличивает их полярность, промотирует более слабые взаимодействия и лучше стабилизирует белок.

На данный момент накоплен большой эмпирический материал по вопросам солубилизации в мицеллах индивидуальных ПАВ и в смешанных мицеллах [12, 23, 24]. Однако механизм инкорпорирования веществ в агрегаты ПАВ–липаза исследован недостаточно. Трудности изучения солубилизационного процесса, обеспечивающего обессмоливание целлюлозы, обусловлены сложной взаимосвязью между структурой и размером агрегатов.

Цель исследования – изучение проблемы смешанного агрегирования, а также взаимной активации солубилизирующих свойств многокомпонентных смесей на основе амфифильных соединений, в том числе липазы.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны отечественные НПАВ: синтаמיד-5 и синтанол ДС-10, а также коммерческий ферментный препарат

Lipex 100L компании Novozymes. Синтаמיד-5 является смесью полиоксиэтилированных эфиров моноэтаноламидов синтетических жирных кислот с массовой долей 93 % и представляет собой полупрозрачную желтую жидкость, хорошо растворимую в воде и некоторых органических растворителях. Синтанол ДС-10 (смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров синтетических первичных высших жирных спиртов) – паста белого или желтоватого цвета с содержанием основного вещества 99 %. Она растворима в воде, устойчива в растворах минеральных кислот, щелочей и солей. Lipex 100L получают глубинной ферментацией генетически модифицированных микроорганизмов *Aspergillus*. Ранее нами [13] были исследованы коллоидно-химические характеристики индивидуальных веществ и их смесей, установлен состав их синергетических смесей. Содержание липазного препарата во всех композициях – 30 %.

В качестве модели для исследования солюбилизации была выбрана живичная канифоль (Смолтехнохим). Состав образца был изучен согласно стандартизованным методикам [1, 7]. Содержание смоляных кислот – 93 %, нейтральных веществ – 7,0 %. В качестве модельного компонента жиров лиственной древесины использовали триолеин (Fluka).

Исследования солюбилизации канифоли проводили на основе методики, изложенной в [4]. Для этого в ряд конических колб помещали по 50 мл раствора, добавляли избыток (0,1 г) растертой и фракционированной канифоли (размер частиц не более 0,26 мм), закрывали притертой пробкой и перемешивали на магнитной мешалке в течение 60 мин. Затем растворы центрифугировали 30 мин при скорости 5000 об/мин для отделения грубодисперсной фазы и осторожно декантировали супернатант. Все супернатанты были прозрачными. Затем в каждую колбу приливали по 5 мл 1 н раствора LiOH, после окончательного развития окраски (60 мин) измеряли оптическую плотность на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны $\lambda = 297,9$ нм и длине оптического пути 1 см относительно холостой пробы. По калибровочным кривым находили содержание солюбилизированной канифоли.

Разность кислотности среды исследуемых систем до и после солюбилизации определяли на приборе Мультитест ИПЛ (Россия).

Обессмоливание сульфатной лиственной и сульфитной хвойной небеленых целлюлоз проводили согласно стандартной методике [6] и рассчитывали степень обессмоливания [14]. Содержание экстрактивных веществ в сульфатной и сульфитной целлюлозе составило 0,70 и 1,55 % соответственно.

Для определения гидродинамических радиусов R_h агрегатов амфифильных соединений использовали метод динамического светорассеяния, применяя установку Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия). Источником света служил диодный лазер Photocor-DL с длиной волны $\lambda = 658,7$ нм. Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photocor-PC2 с числом каналов 288 и обрабатывали, применяя программное обеспечение Dynal S. Значения R_h измеряли при угле рассеяния 90° и температуре 21 °С. Концентрация растворов – 0,5 %. Погрешность определения R_h составила в среднем 10 %. Растворы пропускали через фильтры JetBiofil PVDF с диаметром пор 0,45 μm . В случае, когда в растворах присутствовало два типа частиц, определяли концентрацию каждого типа [21, 27].

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1–2 представлены зависимости количества солюбилизированной канифоли от концентрации мицеллярных растворов амфифильных соединений и их смесей.

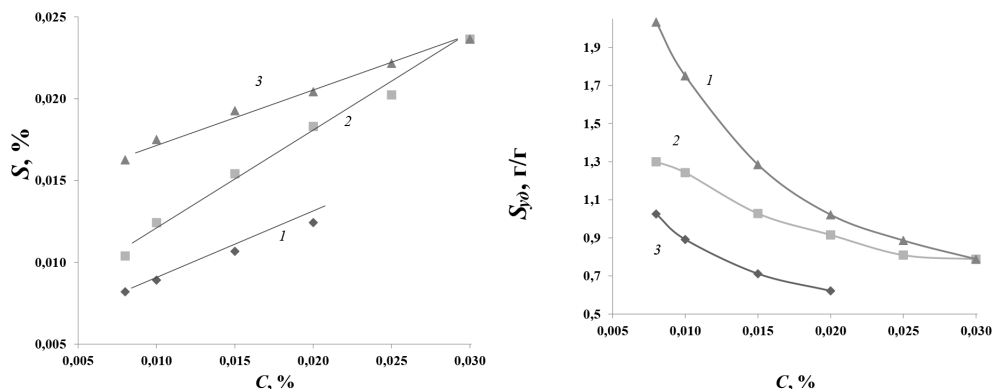


Рис. 1. Зависимость равновесного S (а) и удельного $S_{уд}$ (б) количества солюбилизированной канифоли от концентрации мицеллярных растворов C : 1 – синтанол ДС-10; 2 – смесь синтанол ДС-10 – синтаמיד-5 (70:30); 3 – синтаמיד-5

Fig. 1. Dependence of equilibrium S (a) and specific $S_{уд}$ (б) amounts of solubilized rosin on the concentration of micellar solutions C : 1 – synthanol DS-10; 2 – mixture of synthanol DS-10 and synthamide-5 (70:30); 3 – synthamide-5

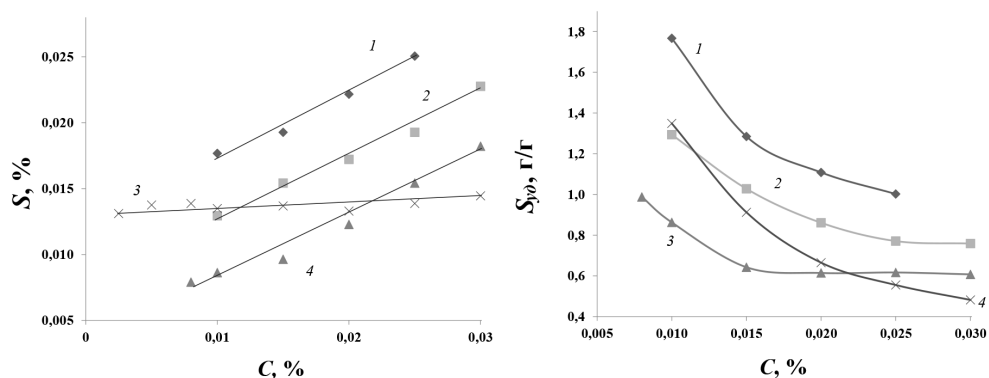


Рис. 2. Зависимость равновесного S (а) и удельного $S_{уд}$ (б) количества солюбилизированной канифоли от концентрации мицеллярных растворов C : 1 – смесь синтанол ДС-10 – Lipex 100L (70:30); 2 – смесь синтанол ДС-10 – синтаמיד-5 + Lipex 100L (50:20:30); 3 – смесь синтаמיד-5 + Lipex 100L (70:30); 4 – Lipex 100L

Fig. 2. Dependence of equilibrium S (a) and specific $S_{уд}$ (б) amounts of solubilized rosin on the concentration of micellar solutions C : 1 – mixture of synthanol DS-10 and Lipex 100L (70:30); 2 – mixture of synthanol DS-10, synthamide-5 and Lipex 100L (50:20:30); 3 – mixture of synthamide-5 and Lipex 100L (70:30); 4 – Lipex 100L

Величины солюбилизационных емкостей смешанных мицелл по отношению к солюбилизату-канифоли (CE , г канифоли/г ПАВ) были определены по тангенсу угла наклона изотермы солюбилизации к оси концентрации в мицеллярной области (после критической концентрации мицеллообразования) [9, 20]. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Солюбилизационные емкости исследуемых систем

№ объекта	Объект	Канифоль		Триолеин	
		СЕ	СЕ эксп/ СЕадд	СЕ	СЕ эксп/ СЕадд
1	Синтаמיד-5	0,35	–	0,46	–
2	Синтанол ДС-10	0,28		0,72	
3	Lipex 100L	0,03		0,10	
4	Синтанол ДС-10 – синтаמיד-5 (70:30)	0,56	1,87	0,77	1,20
5	Lipex 100L – синтанол ДС-10	0,36	1,76	0,69	1,29
6	Lipex 100L – синтаמיד-5	0,46	1,81	0,62	1,76
7	Lipex 100L – синтанол ДС-10 + синтаמיד-5	0,46	1,15	0,47	0,82

Наибольшей солюбилизационной емкостью относительно канифоли из индивидуальных веществ обладает синтаמיד-5, вероятно, из-за взаимодействий между кислотными группами компонентов канифоли и ПАВ. Прогнозируемый синергизм наблюдается при смешивании НПАВ. При введении липазы к НПАВ солюбилизационная емкость смешанных агрегатов увеличивается, несмотря на отсутствие явного индуцированного коллоидного растворения самим ферментным препаратом. Характер зависимостей удельной солюбилизации (рис. 1, б, 2, б) от роста концентрации обуславливается различным механизмом включения канифоли в мицеллы. При введении липазы к НПАВ интенсивность встраивания молекул солюбилизиата возрастает.

Для более глубокого понимания взаимодействия между амфифильными соединениями и солюбилизатором была определена разность водородных показателей (рН) изучаемых систем до и после солюбилизации (концентрация растворов солюбилизаторов 0,5 %). Результаты представлены на рис. 3.

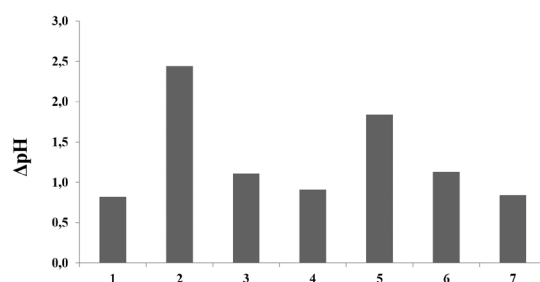


Рис. 3. Изменение рН 0,5 %-х растворов амфифильных соединений при солюбилизации: 1 – синтанол ДС-10; 2 – синтаמיד-5; 3 – Lipex 100L; 4 – синтанол ДС-10 + Lipex 100L (70:30); 5 – синтаמיד-5 + Lipex 100L (70:30); 6 – синтанол ДС-10 + синтаמיד-5 (70:30); 7 – синтанол ДС-10 + синтаמיד-5 + Lipex 100L (50:20:30)

Fig. 3. Changes in pH of 0.5 % amphiphilic compounds during solubilization: 1 – synthanol DS-10; 2 – synthamide-5; 3 – Lipex 100L; 4 – mixture of synthanol DS-10 and Lipex 100L (70:30); 5 – mixture of synthamide-5 and Lipex 100L (70:30); 6 – mixture of synthanol DS-10 and synthamide-5 (70:30); 7 – mixture of synthanol DS-10, synthamide-5 and Lipex 100L (50:20:30)

Понижение рН растворов при солюбилизации помимо проникновения молекул солюбилизата в мицеллы указывает на химическое взаимодействие между спиртовыми группами гидрофильной части НПАВ и кислотными группами компонентов канифоли [4].

Это предположение подтверждается данными, полученными методом динамического рассеяния света. На рис. 4 приведены значения гидродинамических радиусов R_h частиц, присутствующих в растворах.

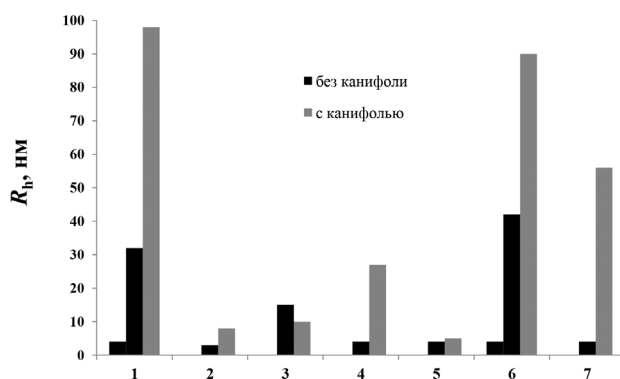


Рис. 4. Размеры агрегатов R_h амфифильных соединений в отсутствии и присутствии канифоли: 1 – синтамид-5; 2 – синтанол ДС-10; 3 – Lipex100L; 4 – синтанол ДС-10 + синтамид-5 (70:30); 5 – синтанол ДС-10 + Lipex 100L (70:30); 6 – синтамид-5 + Lipex 100L (70:30); 7 – синтанол ДС-10 – синтамид-5 + Lipex 100L (50:20:30)

Fig. 4. Size distribution of aggregates R_h of amphiphilic compounds in the absence and presence of rosin: 1 – synthamide-5; 2 – synthanol DS-10; 3 – Lipex100L; 4 – mixture of synthanol DS-10 and synthamide-5 (70:30); 5 – mixture of synthanol DS-10 and Lipex 100L (70:30); 6 – mixture of synthamide-5 and Lipex 100L (70:30); 7 – mixture of synthanol DS-10, synthamide-5 and Lipex 100L (50:20:30)

Как видно из рис. 4, в растворе коммерческого препарата липазы присутствуют две моды 15 и 110 нм. Методом гель-электрофореза было установлено наличие белковых молекул массой 30 кДа (с предполагаемым размером около 5 нм [2, 5]), а также минорного количества примесей небелковых компонентов, на счет которых можно отнести появление частиц размером 110 нм. Обнаруженные частицы с размером 15 нм, вероятно, представляют собой ассоциаты молекул липазы. Введение канифоли приводит к усилению гидрофобных взаимодействий в ассоциатах фермента, что отражается в уменьшении их размеров.

Гидродинамический радиус мицелл синтанола ДС-10 составляет 3 нм. Для интенсивного растворения смолы необходима развитая мицеллярная поверхность, т. е. мелкие мицеллы. Введение канифоли приводит к некоторому увеличению размеров мицелл до 8 нм. Включение канифоли в мицеллы, возможно, происходит по диссоциационно-солюбилизационному механизму: пер-

воначально мицелла распадается и соединяется с частицами смолы, переводя их в раствор с образованием устойчивой микроэмульсии.

Мицеллярные растворы синтамида-5 полидисперсны с гидродинамическими радиусами агрегатов 4 и 32 нм. Добавка канифоли приводит к образованию ассоциатов одной моды 98 нм из-за преобладания диффузионно-солюбилизационного механизма, когда размеры мицелл сильно увеличиваются за счет диффузии солюбилизата во внутренний углеводородный объем мицеллы. В пользу этого также свидетельствуют наибольшее снижение pH при солюбилизации и максимальное значение солюбилизационной емкости среди исследуемых индивидуальных амфифильных соединений.

Мицеллы синергетической смеси НП АВ имеют размер, приближенный к размерам мицелл синтанола ДС-10, но присутствие синтамида-5 повышает солюбилизационную емкость (табл. 1) синергетической смеси. Включение канифоли в смешанные мицеллы проходит по диффузионно-солюбилизационному механизму, в результате чего солюбилизованные агрегаты сильно увеличиваются в размерах.

Введение липазы к индивидуальным НП АВ не приводит к росту размеров агрегатов. Фермент успешно встраивается в мицеллы ПАВ, и денатурации белка не происходит. Канифоль в такой системе солюбилизируется по механизмам действия самих НП АВ. Смесь липазы с синтамидом-5 имеет наибольшее изменение pH из всех смесей фермент–ПАВ, что коррелирует с результатами исследования солюбилизационной емкости в данной смеси.

Однако при смешении синергетической смеси НП АВ и липазы получают компактные структуры с $R_h \sim 4$ нм. При образовании солюбилизационных агрегатов мицеллярные размеры увеличиваются до 56 нм, что можно объяснить присутствием синтамида-5, несмотря на его минорное содержание в смеси. В таких многокомпонентных системах диффузионно-солюбилизационный механизм встраивания канифоли в компактные мицеллы осложняется стерическими затруднениями, что и вызывает увеличение их размеров [9].

При солюбилизации триолеина мицеллами индивидуальных НП АВ наблюдаются идентичные механизмы встраивания солюбилизата. Индуцированное коллоидное растворение триолеина связано с действием фермента. Известно, что у липаз есть два связывающих места: широкий «карман» для спирта и узкий – для карбоновых кислот [5]. Вероятно, помимо расщепления жиров происходит и связывание продуктов гидролиза, что подтверждается данными потенциометрического титрования. Смешанные мицеллы обладают синергетическим солюбилизирующим действием относительно триолеина, что предопределяет их хорошее обессмоливающее действие на листовенные породы. В композиции синергетической смеси НП АВ + липаза наблюдается низкая солюбилизирующая способность, вероятно, из-за стерических затруднений при встраивании солюбилизата в такие сложные агрегаты.

Поскольку солюбилизация является ключевым фактором процесса обессмоливания, полученные данные были сопоставлены с результатами изучения снижения смолистости сульфатной листовенной (СФА) и сульфитной хвойной (СФИ) небеленой целлюлозы в условиях стадии промывки полуфабриката пе-

Таблица 2

Обессмоливающее действие используемых систем

№ объекта	Объект	Степень обессмоливания / аддитивное значение, %	
		СФА	СФИ
1	Синтамид-5	18	38
2	Синтанол ДС-10	38	16
3	Lipex 100L	68	49
4	Синтанол ДС-10 – синтамид-5 (70:30)	68/32	60/24
5	Lipex 100L – синтанол ДС-10	35/47	45/26
6	Lipex 100L – синтамид-5	39/33	44/41
7	Lipex 100L – синтанол ДС-10 + синтамид-5	52/68	55/57

ред отбелкой. Степень обессмоливания при действии изучаемых систем представлена в табл. 2.

Результаты исследования показали, что обессмоливающая способность выбранных систем коррелирует с их солюбилизующей способностью. Так, действие синтаноло ДС-10, в отличие от синтамида-5, эффективнее на сульфатной целлюлозе, как и его солюбилизующая способность относительно триолеина.

Было обнаружено, что индивидуальные НПАВ обладают невысокой обессмоливающей способностью по отношению к волокнистым полуфабрикатам, несмотря на высокую солюбилизационную емкость мицелл. Вероятно, присутствие целлюлозных волокон вызывает частичную адсорбцию образованных на них крупных мицеллярных структур, что снижает суммарную мицеллярную поверхность, необходимую для солюбилизационного действия. Ожидаемый по ее коллоидно-химическим характеристикам синергизм смеси НПАВ подтверждается приведенными в табл. 2 значениями степени обессмоливания, в 2 раза превышающими аддитивное значение. Согласно данным по солюбилизации, введение липазы к синтамиду-5 способствует синергетическому обессмоливанию (по сравнению с аддитивными значениями).

Совместное применение липазы как с синтанолом ДС-10, так и со смесью НПАВ не привело к синергетическому снижению общей смолистости сульфатной листовенной целлюлозы по сравнению с индивидуальными веществами. Однако [14] при микроскопическом исследовании состояния смолы на волокне было доказано, что обработка целлюлозы смесью липаза – синтанол ДС-10 способствует диспергированию больших коагулированных частиц смолы. В случае композиции НПАВ с ферментом отмечается симбатная обессмоливание зависимость.

Возможное увеличение стоимости обессмоливающей композиции вследствие добавки липазы может быть компенсировано ростом количества солюбилизированных экстрактивных веществ, что обеспечит хорошее обессмоливающее действие химикатов, а также снижением нагрузки на очистные сооружения.

Результаты исследования показали, что в зависимости от природы амфифильного соединения имеет место различный механизм встраивания солюбилизатора в мицеллы. При смешивании растворов ПАВ и липазы не наблюдается денатурации фермента. Это подтверждает гипотезу о возможном применении таких синергетических смесей в качестве реагентов, обессмоливающих целлюлозу.

Выводы

1. Обоснована коллоидно-химическая концепция, применимая при разработке систем на основе поверхностно-активных веществ и фермента липазы для солюбилизации смолистых компонентов целлюлозы.

2. Установлено, что максимальной солюбилизационной емкостью обладают смеси неионогенных поверхностно-активных веществ. Добавление к ним липазы приводит к синергетическому эффекту.

3. Показана зависимость степени обессмоливания от механизма включения солюбилизатора в мицеллы. Более эффективное снижение смолистости целлюлозы наблюдается при диффузионно-солюбилизационном механизме.

4. Состав синергетических смесей поверхностно-активные вещества – липаза с содержанием фермента в композиции до 30 % способствует хорошему обессмоливанию и снижению нагрузки на очистные сооружения, что, возможно, компенсирует увеличение стоимости обессмоливающей композиции вследствие добавки липазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Акимова Г.С., Курзин А.В., Павлова О.С., Евдокимов А.Н. Химия и технология компонентов сульфатного мыла. СПб.: СПбГУРП, 2008. 104 с. [Akimova G.S., Kurzin A.V., Pavlova O.S., Evdokimov A.N. *Chemistry and Technology of Sulphate Soap Components*. Saint Petersburg, HSTE Publ., 2008. 104 p.].

2. Беленова А.С. Исследование закономерностей гидролиза триглицеридов свободной и иммобилизованной липазой: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Воронеж, 2011. 24 с. [Belenova A.S. *Study of Triglyceride Hydrolysis Patterns by Free and Immobilized Lipase*: Cand. Biol. Sci. Diss. Abs. Voronezh, 2011. 24 p.].

3. Болотова К.С., Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий для повышения экологической безопасности целлюлозно-бумажного производства // Химия растит. сырья. 2015. № 3. С. 5–23. [Bolotova K.S., Novozhilov E.V. Enzymes Application for Improving Ecological Safety of Pulp and Paper Industry. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plant raw material], 2015, no. 3, pp. 5–23]. DOI: [10.14258/jcprm.201503575](https://doi.org/10.14258/jcprm.201503575)

4. Волков В.А., Талмуд С.Л. Исследование солюбилизации канифоли в водных растворах некоторых поверхностно-активных веществ // Коллоид. журн. 1966. Т. 28, № 3. С. 343–349. [Volkov V.A., Talmud S.L. Study of Rosin Solubilization in Aqueous Solutions of Some Surfactants. *Kolloidnyj Zhurnal* [Colloid Journal], 1966, vol. 28, no. 3, pp. 343–349].

5. Горохова И.В. Изучение каталитических свойств липаз, иммобилизованных в гидрофобных средах: дис. ... канд. хим. наук. М., 2003. 134 с. [Gorokhova I.V. *Study of the Catalytic Properties of Lipases Immobilized in Hydrophobic Media*: Cand. Chem. Sci. Diss. Moscow, 2003. 134 p.].

6. ГОСТ 6841–77. Целлюлоза. Метод определения смол и жиров. Дата введ. 1979-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1998. 6 с. [State Standard. *GOST 6841–77. Cellulose. Method for Determination of Pitch and Fat*. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1998. 6 p.].

7. ГОСТ 19113–84. Канифоль сосновая. Технические условия. Дата введ. 1986-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1999. 5 с. [State Standard. GOST 19113–84. Pine Rosin. Specifications. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1999. 5 p.]

8. Емельянова М.В., Чухчин Д.Г., Новожилев Е.В. Перспективы использования липазы в целлюлозно-бумажном производстве // Изв. вузов. Лесн. журн. 2007. № 1. С. 111–119. [Emeljanova M.V., Chuhchin D.G., Novozhilov E.V. Prospects of Using Lipase in Pulp-and-Paper Production. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2007, no. 1, pp. 111–119]. URL: <http://lesnoizhurnal.ru/upload/iblock/38f/38f6a443ad5e3e8c17862ed53e2bb646.pdf>

9. Задымова Н.М. Жидкофазные дисперсные системы как основа микрогетерогенных полимерных матриц для трансдермальной доставки лекарств: дис. ... д-ра хим. наук. М., 2014. 273 с. [Zadymova N.M. *Liquid-Phase Disperse Systems as a Basis of Microheterogeneous Polymeric Matrices for Transdermal Drug Delivery*: Dr. Chem. Sci. Diss. Moscow, 2014. 273 p.] URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/theses/2014-01-21-zadymova/fulltext.pdf>

10. Новожилев Е.В., Пошина Д.Н. Биотехнологии в производстве целлюлозы для химической переработки (обзор) // Химия растит. сырья. 2011. № 3. С. 15–32. [Novozhilov E.V., Poshina D.N. Biotechnology in Dissolving Pulp Production. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plant raw material], 2011, no. 3, pp. 15–32].

11. Печурин Т.Б., Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Комаров В.И. Влияние добавок диспергантов на изменение состояния смолы и содержание экстрактивных веществ в лиственной сульфатной целлюлозе // Изв. вузов. Лесн. журн. 2003. № 2-3. С. 68–75. [Pechurina T.B., Milovidova L.A., Komarova G.V., Komarov V.I. Influence of Dispersant Additives on Resin State Changing and Extractives Content in Sulphate Softwood Pulp. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2003, no. 2-3, pp. 68–75]. URL: <http://lesnoizhurnal.ru/upload/iblock/8e6/8e6ebe5a410ec2ec1c64f589cda92dce.pdf>

12. Русанов А.И., Щёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: моногр. СПб.: Лань, 2016. 612 с. [Rusanov A.I., Shchekin A.K. *Micellization in Solutions of Surfactants*. Saint Petersburg, Lan' Publ., 2016. 612 p.]

13. Смит Р.А., Демьянцева Е.Ю., Андранович О.С. Влияние липазы на мицеллообразующую и солюбилизующую способность неионогенных поверхностно-активных веществ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61, вып. 6. С. 54–60. [Smith R.A., Demyantseva E.Yu., Andranovich O.S. Impact of Lipase on Micelle Formation and Solubilization Abilities of Non-Ionic Surfactants. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology], 2018, vol. 61, iss. 6, pp. 54–60]. DOI: [10.6060/tcct.20186106.5696](https://doi.org/10.6060/tcct.20186106.5696)

14. Смит Р.А., Демьянцева Е.Ю., Андранович О.С. Анализ состояния смолы при обессмоливании сульфатной лиственной целлюлозы // Изв. вузов. Лесн. журн. 2019. № 4. С. 168–178. [Smith R.A., Demyantseva E.Yu., Andranovich O.S. Analysis of the Resin Forms in the Process of the Short Fiber Sulphate Cellulose Deresination. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2019, no. 4, pp. 168–178]. DOI: [10.17238/issn0536-1036.2019.4.168](https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2019.4.168), URL: http://lesnoizhurnal.ru/upload/iblock/a44/168_178.pdf

15. Хакимова Ф.Х., Ковтун Т.Н., Хакимов Р.Р. Обессмоливание целлюлозы поверхностно-активными веществами на стадии бисульфитной варки // Изв. вузов. Лесн. журн. 2008. № 5. С. 108–113. [Khakimova F.Kh., Kovtun T.N., Khakimov R.R. Pulp Deresination by Surfactants at Bisulfite Pulping Stage. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2008, no. 5, pp. 108–113]. URL: <http://lesnoizhurnal.ru/upload/iblock/f63/f63241d806cb31f2b65c34d595a942a7.pdf>

16. Delorme V., Dhouib R., Canaan S., Fotiadu F., Carrière F., Cavalier J.-F. Effects of Surfactants on Lipase Structure, Activity, and Inhibition. *Pharmaceutical Research*, 2011, vol. 28, pp. 1831–1842. DOI: [10.1007/s11095-010-0362-9](https://doi.org/10.1007/s11095-010-0362-9)

17. Holmberg K. Interactions between Surfactants and Hydrolytic Enzymes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, vol. 168, pp. 169–177. DOI: [10.1016/j.colsurfb.2017.12.002](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.12.002)
18. Hubbe M.A., Rojas O.J., Venditti R.A. Control of Tacky Deposits on Paper Machines – A Review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2006, vol. 21, iss. 2, pp. 154–171. DOI: [10.3183/npprj-2006-21-02-p154-171](https://doi.org/10.3183/npprj-2006-21-02-p154-171)
19. Jelińska A., Zagożdżon A., Górecki M., Wisniewska A., Frelek J., Holyst R. Denaturation of Proteins by Surfactants Studied by the Taylor Dispersion Analysis. *PLoS ONE*, 2017, vol. 12(4), art. e0175838. DOI: [10.1371/journal.pone.0175838](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0175838)
20. Kamil M., Siddiqui H. Experimental Study of Surface and Solution Properties of Gemini-Conventional Surfactant Mixtures on Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon. *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, 2013, vol. 3, no. 4B, pp. 17–25. DOI: [10.4236/mnsms.2013.34B004](https://doi.org/10.4236/mnsms.2013.34B004)
21. Kratochvíl P. *Classical Light Scattering from Polymer Solution*. Amsterdam, Elsevier, 1987. 334 p.
22. Magalhães S.S., Alves L., Sebastião M., Medronho B., Almeida Z.L., Faria T.Q., Brito R.M.M., Moreno M.J., Antunes F.E. Effect of Ethyleneoxide Groups of Anionic Surfactants on Lipase Activity. *Biotechnology Process*, 2016, vol. 32, iss. 5, pp. 1276–1282. DOI: [10.1002/btpr.2310](https://doi.org/10.1002/btpr.2310)
23. McBain M.E.L., Hutchinson E. *Solubilization and Related Phenomena*. New York, Academic Press, 1955. 257 p.
24. Mittal K.L. *Micellization, Solubilization, and Microemulsions*. Vol. 2. New York, Plenum Press, 1977. 460 p. DOI: [10.1007/978-1-4613-4157-4](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4157-4)
25. Otzen D. Protein–Surfactant Interactions: A Tale of Many States. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Proteins and Proteomics*, 2011, vol. 1814, iss. 5, pp. 562–591. DOI: [10.1016/j.bbapap.2011.03.003](https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2011.03.003)
26. Reis P., Malmsten M., Nydén M., Folmer B., Holmberg K. Interactions between Lipases and Amphiphiles at Interfaces. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2019, vol. 22, iss. 5, pp. 1047–1058. DOI: [10.1002/jsde.12254](https://doi.org/10.1002/jsde.12254)
27. Schärfl W. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*. Berlin, Springer, 2007. 191 p. DOI: [10.1007/978-3-540-71951-9](https://doi.org/10.1007/978-3-540-71951-9)

FEATURES OF SOLUBILIZING EFFECT OF AMPHIPHILIC COMPOUNDS DURING PULP DERESINATION

Regina A. Smit¹, Postgraduate Student; ResearcherID: [O-2661-2019](https://orcid.org/0000-0002-9665-4636),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9665-4636>

Elena Yu. Demiantseva¹, Candidate of Chemistry, Assoc. Prof.; ResearcherID: [P-5165-2019](https://orcid.org/0000-0001-9570-1827),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9570-1827>

Olga S. Andranovich¹, Postgraduate Student; ResearcherID: [P-5570-2019](https://orcid.org/0000-0002-7947-7068),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7947-7068>

Alexander P. Filippov^{1,2}, Doctor of Physics and Mathematics; ResearcherID: [A-9157-2013](https://orcid.org/0000-0002-8729-6275),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8729-6275>

¹Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ul. Ivana Chernykh, 4, Saint Petersburg, 198095, Russian Federation; e-mail: zz1234567@yandex.ru, demyantseva@mail.ru, ilonichka3377@mail.ru

²Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Bol'shoy prospect Vasil'yevskogo ostrova, 31, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation; e-mail: afil@imc.macro.ru

Abstract. The necessity to improve the existing technology of pulp deresination, in particular, to reduce the surfactants consumption and decrease the environmental load, led to a combination of existing methods of resin removal with the use of enzymatic treatment. The basis of the pulp deresination mechanism by amphiphilic compounds is the solubilization of resinous substances. Thus, the establishment of the patterns of this process and its control predetermines the success of implementation of the selected technology. The features of solubilization of triolein and rosin in the lipase-based systems of individual nonionic surfactants, the enzyme, as well as their synergistic mixtures with the determination of solubilization capacities of micelles and the possible mechanism of solubilize incorporation into them were studied using spectrophotometry, pH measurement and dynamic light scattering. It was found that synthamide-5 has a low deresination capability in spite of the high solubilization capacity of its micelles and the production of aggregates with a hydrodynamic radius up to 98 nm after diffusion of rosin into them. It is likely that compact micellar structures with a developed surface, which are implemented in mixed systems of amphiphilic compounds, including the presence of synthamide-5 in them, are more preferable for successful deresination of pulp semi-finished products. The addition of lipase leads to an increased solubilization capacity of mixed aggregates and an increase in the intensity of solubilize molecules incorporation. Thus, depending on the nature of the amphiphilic compound, there is a different mechanism for solubilize incorporation into micelles. Determination of the size of associates in mixed systems showed the absence of enzyme denaturation, which predicts the successful application of such cooperative systems for deresination of fiber semi-finished products. It is found that the solubilizing capability of the studied systems on resin modeling objects correlates with their deresination capability with respect to different fiber semi-finished products.

For citation: Smit R.A., Demiantseva E.Yu., Andranovich O.S., Filippov A.P. Features of Solubilizing Effect of Amphiphilic Compounds during Pulp Deresination. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2021, no. 1, pp. 180–191. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-1-180-191

Acknowledgements: The authors are grateful to V.V. Zakharov, leading engineer of Laboratory No. 5 of the Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences (IMC RAS), for his assistance in the study of the enzyme preparation by electrophoresis in polyacrylamide gel.

Keywords: solubilization, pulp deresination, lipase, surfactants.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
The authors declare that there is no conflict of interest*

Поступила 25.05.20 / Received on May 25, 2020
