

УТВЕРЖДАЮ:



Проректор по научной и международной
деятельности ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический университет
имени С.М. Кирова»; к.с.-х.н., доцент

_____ А.А. Добровольский

02 09 2022г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова» (СПбГЛТУ) на диссертационную работу **Петруниной Елены Александровны** на тему: **«Физико-химические свойства коры основных лесообразующих хвойных пород Сибири – *LARIX SIBIRICA* L. и *PINUS SILVESTRIS* L.»** на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Актуальность темы диссертационного исследования. Лес является уникальным ресурсом биосферы и относится к возобновляемым ресурсам. В настоящее время активно используется стволочная часть биомассы дерева, а многотоннажные отходы в виде коры практически не используются и находятся в короотвалах, нанося вред окружающей среде. Экологическая безопасность и защита окружающей среды является приоритетной задачей, стоящей перед человечеством, поэтому безусловно исследование автора находится в тренде современных научно-исследовательских задач. Кора хвойных пород деревьев как известно богата разнообразием экстрактивных веществ, которые могут быть использованы в медицине, сельском хозяйстве и парфюмерной промышленности. Исследования, посвященные физико-

химическим свойствам коры, в литературе практически не освещены в достаточном объеме. Цели и задачи диссертационной работы сформулированы в соответствии с темой и направлены на выполнение теоретического и экспериментального обоснования. Поиск новых решений для утилизации отходов лесозаготовительных производств с получением новых продуктов для удовлетворения нужд населения является важной экологической и экономической задачей для развития страны.

Научная новизна. Впервые получены данные по термодеструкции коры после извлечения из неё экстрактивных веществ с использованием в качестве экстрагента водно-аминоспиртовой смеси, что отличает её от аналогичных показателей исходной коры, определяемых с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии и кинетических показателей потери массы. Получены новые данные по гигроскопическим свойствам коры с помощью экспериментальным изотермам сорбции влаги корой. Предложен новый метод дифференциации свойств коры и особенностей химического состава по четвертой производной профилей ИК-Фурье-спектроскопии. Получены новые данные по составу легколетучих соединений исходных образцов коры сосны и лиственницы и летучих соединений флеш-пиролиза, остатка коры от её экстракции водно-аминоспиртовой смесью.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Достоверность научных результатов обеспечивается многократным проведением опытов и статистической обработкой данных. Автор использовал в работе современные инструментальные методы анализа, например, такие как парофазный анализ с помощью ГХ-МС, термогравиметрия, сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия. Основные положения диссертационной работы изложены в 11 публикациях, 2 из которых, рекомендованы ВАК, и 2 статьи, индексируемые в международной базе *Scopus*. Материалы диссертационного исследования

докладывались на международных, всероссийских и научно-практических конференциях. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертационной работе Петруниной Е.А., являются обоснованными.

Теоретическая и практическая значимость представленной к защите диссертационной работы заключается в том, что автором установлены новые физико-химические характеристики коры *Larix sibirica* L. и *Pinus sylvestris* L. Автором показана возможность использования продуктов пиролиза коры лиственницы и сосны исходя из установленного фракционного состава в производстве фенолформальдегидных смол, пищевой и фармацевтической промышленности с получением новых продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Вопросы и замечания по работе. В результате прочтения возникли следующие вопросы и замечания:

1. Недостаточно полно отражено описание исходных образцов кора для исследования:

- в разделе 2.1 главы 2 диссертации «Материалы и методы исследования» приведено, что «термин кора применяется для обозначения всех тканей, находящихся снаружи от камбия:....» - с.32 (первый абзац). Там же и во втором абзаце дано определение, что кора лиственницы и сосны «... состоит из живой (флоэма или луб) и мертвой (корка или ритидом) частей». «Корка или ритидом представляет собой наружную зону коры...»

-в 3 абзаце раздела: образцы коры лиственницы и сосны заготавливались «... в одной ботанико-географической зоне Красноярского края...», но не уточнено – с живых деревьев или спиленных, или доставленных и окоренных в каком-либо предприятии (технологический отход деревообработки); с какой высоты или разных высот; Далее «Крупные куски коры высушивали на воздухе до постоянной влажности и измельчали с помощью ручной корорубки, а затем до порошка с использованием

кофемолки. Полученные образцы коры в дальнейшем использовали для исследований. Этот термин используется в дальнейшем в диссертации.

В автореферате указано «Исследовалась кора (ритидом)...», т.е. наружная, мертвая часть коры. Но ни в диссертации, ни в автореферате не указано, как отделяли корку (ритидом) от флоэмной части коры.

2. В работе не приводятся данных о влажности исходных (высушенных первоначально до воздушно-сухой влажности), а затем о влажности образцов, взятых непосредственно перед анализом, особенно перед определением содержания структурных компонентов или содержания экстрактивных веществ. Эти показатели относят к массе сухого образца с учетом содержания в нем влаги. В главе 3, раздел 3.1, табл.3.1. приведены данные о химическом составе коры лиственницы и сосны (а может быть корки), в автореферате эти данные не попали; не указано, к массе влажных или сухих образцов установлено содержание экстрактивных веществ, целлюлозы, лигнина. Если исследовали корку (ритидом), то гидрофильность её низка и влажность будет изменяться незначительно, а если всю кору, то флоэмная часть значительно более гидрофильна, чем корка. От доли последней в образце, которая зависит от места (высоты) отбора, влажность воздушно-сухого образца может меняться в широких пределах.

Также не указаны конкретные методы определения лигнина и целлюлозы. Ссылка на Лабораторный практикум по химии древесины А.В. Оболенской и др. слишком размыта, так как на каждое определение приведено несколько методик.

В таблице 3.1. приведены два определения веществ, экстрагируемых горячей водой с разным содержанием этой группы соединений, например, коры сосны 4.76% и 7.60%. Какой образец был взят для определения содержания с меньшим количеством экстрактивных веществ (для второго определения образец с большим содержанием в таблице помечен как исходный образец), в методической и экспериментальной части не указан.

Основная часть раздела 3.1. с.44-47 (за исключением таблицы 3.1 и 6 строк пояснений нужно было дать в главе 1 – Аналитический обзор, так как приведенные остальные данные к экспериментам автора диссертационной работы отношения не имеют.

3. В разделе 2.4-Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия на с.38 (сразу под рисунком) приведено, что все изменения ТГ/ДТГ в ДСК проведены с использованием «усредненных» образцов. Что это значит?

4. В разделе 3.3. Экстракция коры хвойных водно-моноэтаноламиновой смесью, на рис.3.6 с.57 приведены данные зависимости выхода экстрактивных веществ от концентрации моноэтаноламина (1-5%) в экстрагенте горячая вода. Показано, что добавка моноэтаноламина (5%) увеличивает выход экстрактивных веществ из коры лиственницы до 47.64%, а сосны до 41.01%. При концентрации моноэтаноламина (1%) выход составляет 27.89% и 23.58% соответственно. В тексте описания результатов в разделе диссертации с.56 и выводах по работе (автореферат вывод 5) указано, что добавка моноэтаноламина позволяет извлекать из коры лиственницы от 16 до 69%, т.е. на 20% больше, чем приведено в экспериментах рис.3.6.

Далее на с.57-58 текста диссертации указано, что установлено при увеличении концентрации моноэтаноламина от 1 до 5% приводит к увеличению фенольных соединений в экстракте из коры лиственницы более чем в 20 раз. Экспериментального подтверждения в материалах диссертации не найдено.

5. Измерения ТГ/ДТГ и ДСК проводили в присутствии кислорода воздуха, с постепенным его замещением газообразными продуктами разложения образцов. Однако, при описании указывается только термическая деструкция образца, и не указывается влияние горения образца в присутствии кислорода. С практической точки зрения такой процесс не соответствует ни одной из технологий термической переработки отходов

древесины, ни пиролизу, так как присутствует кислород воздуха, ни сжиганию и газификации, так как очевиден недостаток кислорода.

6. В таблицах 3.6, 3.11 и 3.17 приведены данные о составе летучих соединений коры исходной лиственницы и сосны, флэш пиролиза соответствующих образцов и флэш пиролиза коры лиственницы после экстракции водным раствором 5% моноэтаноламина. В последних двух случаях таблицы почему-то названы «Продукты флэш пиролиза...». В описательной части в соответствующих разделах и Приложении А (рис. А1 и А2) приведены только хроматограммы. Отсутствуют масс-спектры и их соответствие со спектрами банка данных, особенно не определяемых ранее в лиственнице сибирской или сосне обыкновенной соединений. Например, юнипен – почему-то в табл. 3.6 приведен дважды (что это стереоизомеры, то какие структуры) или аристолен, который также впервые идентифицируется в сосне. Что за структуры? Их совпадение со спектрами банка данных. α - и β -илангены выходят на колонках средней полярности (в частности HP-5 MS) раньше (меньше время удерживания), чем соответствующие копаены. Но может быть вариант выхода соединений, указанный Вами, это – α -копаен и β -иланген. В подразделе «кислородсодержащие» почему-то приведен сесквитерпеновый углеводород «кадален», который не определен среди природных растительных образцов, но получен методом дегидрирования соответствующих кадианов, муrolанов или их спиртов. Соединение $C_{20}H_{28}O$ по брутто-формуле соответствует дегидроабиетиналю-альдегиду.

В таблице 3.11 дважды с разным временем удерживания определены транс-изоэвгенолы, то же и в табл. 3.17. Что за структуры, в чем различие. Также дважды встречается 1-ундецен (табл.3.11). Мальтол (табл. 3.11 и 3.17) – природное соединение. Ранее он определен иркутскими учеными в хвое пихты сибирской, а также Н. В. Транчук в лиственнице сибирской, а китайскими специалистами в лиственнице даурской.

7. Неудачен вариант ссылок на список использованной литературы.

Сделанные замечания не затрагивают основных выводов диссертации, которые представляются вполне обоснованными и достоверными. В целом диссертация является оригинальным исследованием и представляет собой законченный научный труд, обладающий внутренним единством и содержащий новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, в котором содержится новое решение задачи, имеющей существенное значение для химии растительного сырья. В диссертации приведены рекомендации по использованию полученных научных выводов.

Заключение

Диссертация Петруниной Елены Александровны на соискание ученой степени кандидата химических наук является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи определения физико-химических свойств коры основных лесообразующих хвойных пород на территории Российской Федерации – сосны обыкновенной и лиственницы сибирской, имеющей существенное значение для технологии химической переработки биомассы растений и химии древесины, что соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., ред. от 01.10.2018 г., с изм. от 11.09.2021 г.), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Отзыв рассмотрен на заседании кафедры Технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова», протокол № 1 от 31 августа 2022г.

Информация о лицах, подготовивших отзыв:

Рощин Виктор Иванович, доктор химических наук (специальность – 05.21.03. – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины), заведующий кафедрой Технологии

лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии ФГБОУ ВО СПбГЛТУ, тел. (812)-670-92-95, +7-981-807-72-14.

Эл.почта: kaf.chemdrev@mail.ru

08.09.2022



Рощин Виктор Иванович

Спицын Андрей Александрович, кандидат технических наук (специальность 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины), доцент кафедры Технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии СПбГЛТУ, (812)-670-92-95, +7-950-01-66-982.

Эл.почта: kaf.chemdrev@mail.ru

02.03.2022



Спицын Андрей Александрович

Адрес организации:

194021, г. Санкт-Петербург, Институтский пер., д.5, Литер У, 2-ое уч. здание

Тел. 8(812) 670-92-95

