



Севастьянова Анна Дмитриевна

Биоконверсия отходов переработки грецкого ореха для получения сорбционных материалов

1.5.6 Биотехнология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель:

Базарнова Юлия Генриховна, доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Глушанкова Ирина Самуиловна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Охрана окружающей среды» факультета химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь

Ульрих Елена Викторовна, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры инжиниринга технологического оборудования ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет», г. Калининград

Ведущая Федеральное государственное бюджетное организация: образовательное образования «Санкт-Петербургский учреждение высшего государственный (технический технологический институт университет)», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «25» сентября 2025 года в 14:30 на заседании диссертационного совета У.1.5.6.15 при Федеральном государственном автономном образовательном «Санкт-Петербургский учреждении высшего образования политехнический Петра Великого» 194021, Санкт-Петербург, университет ПО адресу: ул. Новороссийская, д. 48, ауд. 201

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ Академическое, ул. Политехническая, д. 29, литера Б и на сайте ФГАОУ ВО «СПбПУ» www.spbstu.ru

Автореферат разослан « » 2025 года

Ученый секретарь диссертационного совета У.1.5.6.15 кандидат технических наук, доцент

Сро Аронова Екатерина Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из приоритетных направлений научнотехнологического развития России, утвержденных Указом Президента № 529 от 18 июня 2024 года, является сохранение и рациональное использование природных ресурсов. В настоящее время общее количество сельскохозяйственных отходов в России ежегодно достигает 630-650 млн тонн, из которых 230 млн тонн составляют шелуха, кожура и скорлупа масличных и орехоплодных культур, утилизация которых представляет большую проблему. Основная масса отходов переработки орехов культурных сортов приходится на скорлупную оболочку, доля которой в зависимости от вида и сорта ореха варьируется от 50 до 70 % от общей массы зрелого ореха. Компостирование скорлупы затруднительно из-за высокого лигноцеллюлозы, в связи с чем скорлупная оболочка орехов сжигается или складируется.

Важным инструментом интенсификации растениеводства является первичный скрининг дефектов сельскохозяйственной продукции, в основе которого лежит оценка морфологических признаков семенного материала с использованием современных спектральных методов, которые позволяют визуализировать форму, размер и дефекты внутренней структуры объектов, не нарушая их целостности. Одним из перспективных методов выявления скрытой дефектности орехов культурных сортов является мягколучевая микрофокусная рентгенография. Анализ одной партии образцов занимает не более 30 мин., не оказывает лучевого воздействия на объект и оператора и широко используется для выявления скрытых дефектов семян овощных и зерновых культур. В связи с этим разработка метода неразрушающего контроля качества цельных грецких орехов для выявления скрытых дефектов является актуальной.

В настоящее время активно ведутся разработки в сфере использования скорлупных оболочек для производства биосорбентов, предназначенных для очистки воздуха и водных сред. Преимущество таких сорбентов заключается в наличии в их структуре функциональных групп, которые способны неселективно связывать ионы тяжелых металлов. Неселективные сорбенты используются для очистки сточных вод с переменным составом, поскольку применение селективных сорбентов в этом случае является неэффективным.

Благодаря высокому содержанию лигноцеллюлозных компонентов в скорлупе грецкого ореха (Juglans regia L.) (около 24 % α -целлюлозы и 30 % гемицеллюлозы) целесообразным является увеличение удельной поверхности биополимерной матрицы сорбционного материала путем биоконверсии. Обработка растительного сырья растворами щелочей, кислот и их солей является распространенным способом его модификации, однако использование ферментных препаратов (ФП) имеет ряд преимуществ по сравнению с химической модификацией. Так, обработка лигноцеллюлозного сырья растворами кислот проводится при температуре около 180 °C, а для осуществления ферментативной обработки достаточно температуры 60 °C — температурного оптимума работы целлюлолитических ферментов. При ферментативном гидролизе лигноцеллюлозы не образуются побочные продукты, свойственные кислотному и щелочному гидролизу, например, фурфурольный конденсат.

Степень разработанности темы. Опыт применения мягколучевой микрофокусной рентгенографии для контроля качества сельскохозяйственной продукции описан в работах авторов Kamra S. K. (1967), Simak M. (1953), в исследованиях Потрахова Н. Н. (2023), Мусаева Ф. Б. (2015), Бухарова А. Ф. (2015),

Архипова М. В. (2020), Карамышевой А. В. (2020), Ткаченко К. Г. (2018) и Безух Е. П. (2017). Впервые метод рентгенографии для оценки качества орехоплодных культур был использован зарубежными авторами Khosa I. и Pasero E. (2017).

Разработкам сорбентов из скорлупы грецкого ореха посвящены работы авторов Altun T. (2012) и Segovia-Sandovala S. J. (2018), которые осуществляли обработку скорлупы грецкого ореха лимонной кислотой; Сао J. (2014), Kusmierek K. (2015) и Lu X. (2011) обрабатывали скорлупу щелочью и соляной кислотой, а Ding D. (2014) и Saadat S. (2011) — солями никеля и свинца.

Таким образом, разработка новых методов неразрушающего контроля качества цельных орехов и технологических решений по созданию неселективных сорбционных материалов путем биоконверсии отходов их переработки является актуальной.

Связь работы с научными проектами.

Разработка сорбционных материалов из растительных отходов и изучение их сорбционных свойств по отношению к различным поллютантам осуществляли в рамках выполнения проекта «Разработка технологии получения сорбционных материалов из отходов агропромышленного комплекса» (НИОКР, заказчик ООО «МЭЗ Юг Руси», договор № 144705101 от 28.05.2021).

Составление базы данных, включающей характеристики состава сырья и свойства сорбционных материалов, полученных из отходов сельскохозяйственных производств, и разработку программного обеспечения для прогнозной оценки эффективности сорбентов выполняли в рамках реализации проекта «Прогнозная оценка сорбционных свойств материалов, изготовленных из растительных отходов сельского хозяйства» в 2023 г. (конкурс «Blue Sky Research — Искусственный интеллект в АПК и пищевой промышленности», организованный Фондом поддержки инноваций и молодежных инициатив Санкт-Петербурга).

Цель работы: разработать способ биоконверсии и технологию получения сорбционных материалов из отходов переработки грецкого ореха, изучить механизм адсорбции ионов тяжелых металлов и сорбционные характеристики полученных сорбентов.

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- на основании обзора научной литературы и патентного поиска обосновать рациональное использование отходов переработки цельных орехов культурных сортов и способы их биоконверсии для получения сорбционных материалов;
- разработать методику неразрушающего контроля качества цельных грецких орехов с применением мягколучевой микрофокусной рентгенографии;
- определить исходные характеристики скорлупы и влияние параметров биоконверсии на сорбционные свойства полученных сорбентов по отношению к тяжелым металлам с различным ионным радиусом;
- изучить кинетические закономерности процесса ферментативного гидролиза скорлупы грецкого ореха в выбранных условиях биоконверсии;
- разработать технологию получения сорбционных материалов из отходов переработки грецкого ореха и технологическую документацию, рассчитать технико-экономические показатели их производства;
- определить физико-химические характеристики полученных экспериментальных образцов сорбционных материалов из скорлупы грецкого ореха;
- изучить механизм адсорбции ионов тяжелых металлов и его влияние на функциональные группы биополимера, характеристики пористости и удельную поверхность полученных экспериментальных образцов сорбционных материалов;

• разработать программу для ЭВМ с целью прогнозной оценки сорбционных характеристик сорбентов из растительных агропромышленных отходов.

Научная новизна. Разработана методика неразрушающего контроля качества цельных грецких орехов, основанная на расчете параметров их рентген-образов, полученных методом мягколучевой микрофокусной рентгенографии.

Разработана технология получения сорбционных материалов из отходов переработки грецкого ореха, включающая их биоконверсию с использованием промышленных ферментных препаратов (ФП) Агроцелл Плюс, Целлолюкс А и Целлолюкс F. Подобраны режимные параметры процесса (соотношение ФП : ФС — 1:20; температура — 55 ± 2 °C; продолжительность обработки — 60 мин.), которые позволяют увеличить степень конверсии фитомассы скорлупы в 10-13 раз относительно обработки без использования ФП. Установлен нулевой порядок реакции биоконверсии фитомассы скорлупы (ФС), которая протекает по диффузионному механизму на поверхности раздела фаз. Биоконверсия ФС грецкого ореха с использованием ФП Агроцелл Плюс, Целлолюкс А и Целлолюкс F позволяет увеличить площадь пор полученного сорбционного материала примерно в 1,5 раза и на 14-17 % — его удельную поверхность.

Установлен химический механизм адсорбции для ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} и смешанный механизм адсорбции — для ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} на сорбентах из биомодифицированной скорлупы грецкого ореха, что подтверждено результатами моделирования процесса адсорбции с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича, расчетными значениями термодинамических параметров процесса адсорбции ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ($\Delta G < -2$ кДж/моль и n > 1) и спектральным анализом функциональных групп биополимера, который указывает на участие функциональных групп —ОН и —СОО в процессе комплексообразования с ионами металлов. Полученные расчетные значения средней свободной энергии адсорбции E (от 5 до 25 кДж/моль) позволяют считать полученные образцы микропористыми сорбентами.

Теоретическая и практическая значимость.

Установлены значения рентгенографических параметров: E — средняя яркость рентген-образа, S — площадь рентген-образа и S_{s+c}/S — доля суммарной площади ядра и скорлупы от общей площади рентген-образа, которые демонстрируют высокую корреляцию с показателем массы цельных грецких орехов (0,83 \leq R² \leq 0,92) и используются для выявления скрытых дефектов.

Разработана технология получения сорбционных материалов с использованием биоконверсии отходов переработки грецкого opexa. Разработана технологическая инструкция на получение сорбционных материалов из скорлупы грецкого ореха (ТИ 01-2025). Получены экспериментальные образцы сорбционных материалов, адсорбционная емкость которых варьируется от 51 до 85 мг/г (относительно частиц размером 1,5 нм), от 148 до 170 мг/г (относительно частиц размером 2 нм); массовая доля влаги составляет 3.0-4.9 %; насыпная плотность — 486-506 г/дм³, что соответствует ГОСТ 6217-74 и ГОСТ 4453-74. Установлено, что суммарная адсорбционная емкость полученных экспериментальных образцов сорбционных материалов по ионам Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} варьируется от 160 до 170 мг/г.

Способ биоконверсии растительных отходов с высоким содержанием лигноцеллюлозы защищен Патентом РФ № 2799342 C1.

Составлена база данных по характеристикам сорбционных материалов, полученных из отходов сельскохозяйственных производств (Свидетельство о государственной регистрации базы данных РФ № 2024620119). Разработано программное обеспечение для прогнозной оценки характеристик полученных сорбционных материалов (Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ РФ № 2024611769).

Результаты диссертации внедрены в учебный процесс Высшей школы биотехнологий и пищевых производств Института биомедицинских систем и биотехнологий ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Методология и методы исследования. В работе использованы современные инструментальные дисперсных оптическая методы исследования систем: спектроскопия инфракрасная спектроскопия преобразованием c вольтамперометрия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), метод Брунауэра-Эммета-Теллера (метод БЭТ), метод Баррета-Джойнера-Халенда (метод ВЈН), а также стандартные методы исследования физико-химических показателей сорбционных материалов. При разработке методики неразрушающего контроля качества цельных орехов использовали мягколучевую микрофокусную рентгенографию. Компьютерную обработку полученных цифровых микроскопических и рентгенографических изображений выполняли с помощью приложения «ImageJ» и программного обеспечения «Аргус-Віо». Для создания базы данных по характеристикам сорбционных материалов, полученных из отходов сельскохозяйственных производств, использовали систему Microsoft SQL Server, при написании программы для ЭВМ язык программирования Python.

Для получения достоверных результатов все экспериментальные исследования проводили в трехкратной повторности. Значения, приведенные в таблицах и на рисунках, являются средним арифметическим значением при уровне достоверности результатов 0,95 и относительной погрешности 5,0%. Статистическую обработку полученных данных проводили с использованием критерия Стьюдента.

Для выявления статистически значимых различий между средними значениями количественных переменных в группах с нормальным распределением проводили двухфакторный дисперсионный анализ (Two-way ANOVA) и post-hoc тесты с использованием критериев Тьюки (HSD) и Фишера (LSD). Расчеты проводили с использованием пакета анализа офисного приложения Microsoft Excel (2019).

Основные положения, выносимые на защиту:

- методика неразрушающего контроля качества цельных грецких орехов с применением мягколучевой микрофокусной рентгенографии;
- влияние параметров ферментативной обработки на характеристики сорбционных материалов из отходов переработки грецкого ореха, кинетические закономерности процесса биоконверсии;
- технология получения сорбционных материалов путем биоконверсии отходов переработки грецкого ореха, расчеты материального баланса и экономические показатели их производства;
- физико-химические характеристики и адсорбционная емкость экспериментальных образцов сорбционных материалов по отношению к металлам с различным ионным радиусом;
- механизм адсорбции ионов металлов и его влияние на функциональные группы биополимера, термодинамические параметры адсорбции, характеристики

пористости и удельная поверхность полученных экспериментальных образцов сорбционных материалов.

Достоверность результатов исследования обеспечивается воспроизводимостью экспериментальных результатов, использованием современных методов анализа и высокотехнологичного оборудования при проведении экспериментальных работ.

Личный вклад автора. Разработана методика неразрушающего контроля качества цельных орехов на основе мягколучевой микрофокусной рентгенографии и установлены значения рентгенографических параметров цельных орехов.

Проведены экспериментальные исследования режимов биоконверсии отходов переработки грецкого ореха (скорлупа) и определены сорбционные и физико-химические характеристики скорлупы и полученных из нее сорбционных материалов. Определены удельная поверхность и средний размер пор, выполнен СЭМ-анализ поверхности скорлупы грецкого ореха и полученных сорбционных материалов. Проведено моделирование процесса адсорбции ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} на исследуемых сорбционных материалах с использованием уравнений адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича и рассчитаны термодинамические параметры процессов адсорбции (ΔG , n и E). Проведен спектральный анализ функциональных групп биополимерной матрицы сорбента методом ИК-Фурье спектроскопии. Составлена база данных характеристик сорбционных материалов из отходов сельскохозяйственных производств, а также разработано программное обеспечение для прогнозной оценки характеристик полученных сорбционных материалов.

Апробация работы. Основные положения и результаты научной работы представлены на Международной научной конференции «Агрофизический институт: 90 лет на службе земледелия и растениеводства» (ФГБУН «АФИ», г. Санкт-Петербург, 2022 г.); III Всероссийской научно-практической конференции «Биотехнологии и безопасность в техносфере» (ФГАОУ ВО «СПбПУ», г. Санкт-Петербург, 2023 г.); Международной научно-практической конференции «Теоретические и практические основы создания конкурентоспособного сортимента и агротехнологий плодовых, орехоплодных и ягодных культур для повышения эффективности садоводства в России» (ФГБУН «НБС-ННЦ», г. Ялта, 2023 г.); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «БиоТех-2024» (ФГАОУ ВО «СПбПУ», ФГБОУ ВО «СПбГТИ(ТУ), г. Санкт-Петербург, 2024 г.); ХХVIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (ФГАОУ ВО «ННГУ)», г. Нижний Новгород, 2025 г.).

Публикации. По теме научной работы опубликовано 12 печатных работ, из которых 1 — в издании, входящем в перечень российских научных журналов, индексируемых в Scopus, 5 — в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 6 — в изданиях, включенных в РИНЦ. Соискателем в соавторстве получены патент на изобретение, свидетельство о государственной регистрации базы данных и свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложений. Работа изложена на 156 страницах, содержит 26 таблиц и 37 рисунков. Список литературы включает 137 наименований, в том числе 58 иностранных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновано рациональное использование отходов переработки цельных грецких орехов и способы их биоконверсии для получения сорбционных материалов. Определены цель и задачи, поставленные в работе. Описаны методология и методы исследования. Сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Представлена информация о личном вкладе автора, связи работы с научными проектами, апробации работы и публикациях. Приведены сведения о структуре и объеме диссертации, а также перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 проанализированы проблемы переработки лигноцеллюлозных растительных отходов для получения сорбционных материалов и применения неразрушающих методов контроля качества сельскохозяйственных культур для оценки их хозяйственной пригодности. Дана характеристика промышленных сточных вод и их поллютантов. Рассмотрены способы получения комбинированных сорбционных материалов для очистки природных и технических водных сред. Представлена информация об этапах процесса биоконверсии лигноцеллюлозных отходов и даны рекомендации по подбору ферментных препаратов. Приведены сведения о химическом составе и структуре скорлупных оболочек грецкого ореха. Представлены результаты патентного поиска по технологическому использованию скорлупы грецкого ореха и проанализирован опыт применения скорлупы в качестве сорбента.

В главе 2 описаны методы исследования и постановка эксперимента.

В диссертации исследованы следующие объекты:

- образцы грецкого opexa (*Juglans regia* L.), опытная станция ФГБУН «НБС-ННЦ» (Республика Крым, Россия);
- отходы переработки цельных грецких орехов (скорлупа) и фитомасса скорлупы (ФС);
- экспериментальные образцы сорбционных материалов из скорлупы грецкого ореха.

При разработке методики неразрушающего контроля качества цельных грецких орехов использовали многофункциональную передвижную рентгенографическую установку ПРДУ-02 (ЗАО «ЭЛТЕХ-Мед», Россия). Полученные цифровые рентгенографические изображения орехов обрабатывали с помощью программного обеспечения «Аргус-Віо» (ООО «АргусСофт», Россия).

Для получения ФС грецкого ореха скорлупные оболочки измельчали на лабораторной мельнице Stegler ЛЗМ-1-02 (ООО «НВ-ЛАБ», Россия). Ферментативный гидролиз подготовленной фитомассы проводили при постоянном перемешивании с помощью верхнеприводного перемешивающего устройства ES-8300 D (ООО «ЭКРОСХИМ», Россия). рН смеси определяли на рН-метре Pro2Go Portable (Mettler-Toledo LLC, США). Полученный сырой сорбционный материал сушили в сушильном шкафу с принудительной воздушной конвекцией SNOL 58/350 (ООО «СНОЛ-ТЕРМ», Россия).

Степень биоконверсии ФС определяли по содержанию глюкозы, образующейся в результате ферментативного гидролиза, согласно ГОСТ 31662-2012.

Анализ физико-химических характеристик экспериментальных образцов сорбционных материалов осуществляли в соответствии с ГОСТ 12597-67, ГОСТ 16190-70 и ГОСТ 6217-74.

При моделировании процесса адсорбции ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} на полученных сорбционных материалах использовали уравнения адсорбции Ленгмюра,

Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича, с помощью которых рассчитывали термодинамические параметры процессов адсорбции: K_L — коэффициент Лэнгмюра; A_{∞} — адсорбционную емкость монослоя адсорбента; ΔG — изменение свободной энергии Гиббса; K_F — коэффициент Фрейндлиха; n и k — константы, характеризующие энергию адсорбции; E — среднюю свободную энергию адсорбции. Равновесную концентрацию ионов металлов C_e определяли на вольтамперометрическом анализаторе ТА-Lab (НПП «Томьаналит», Россия).

Функциональные группы биополимерной матрицы сорбционных материалов исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии с использованием спектрометра Spectrum 100 (PerkinElmer Inc., США), оснащенного приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Характеристики пористости и удельную поверхность сорбционных материалов изучали методом СЭМ с использованием эмиссионного сканирующего электронного микроскопа Шоттки JSM-7001F (JEOL Ltd., Япония), оснащенного системой энергодисперсионной детекции (ЭДС) INCA PentaFETx (Oxford Instruments plc, Англия), и методами БЭТ и ВЈН на анализаторе газовой сорбции азота NOVA 2200 E (Anton Paar QuantaTec Inc., Австрия). Полученные цифровые микроскопические изображения поверхности экспериментальных образцов сорбентов обрабатывали с помощью приложения «ImageJ» (Wayne Rasband, США).

Глава 3 включает результаты исследований по разработке методики неразрушающего контроля качества цельных грецких орехов с применением мягколучевой микрофокусной рентгенографии.

Анализ полученных цифровых рентгенографических изображений (рентгенпроекций) исследуемых образцов грецкого ореха включал два этапа:

1 этап. Интегральная оценка цифровых рентген-проекций исследуемых объектов включала выделение области интереса, выделение рентген-образов объектов по пороговой яркости и расчет значений параметров полученных рентген-образов.

2 этап. Фазовый анализ рентген-образов исследуемых объектов заключался в выделении областей, соответствующих пустотам и ядрам орехов (рис. 1).

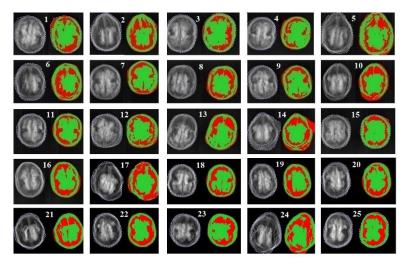


Рисунок 1 — Этап 2. Фазовый анализ рентген-образов орехов: красным цветом выделена фаза «пустота», зеленым — фаза «ядро + скорлупа»

В табл. 1 приведены значения полученных коэффициентов корреляции массы образцов грецкого ореха и параметров их рентген-образов. Значения коэффициентов R_{XY} свидетельствуют о высокой корреляции массы и рентгенографических параметров

образцов грецкого ореха — средней яркости рентген-образа E и площади рентген-образа S.

Таблица 1 — Коэффициенты корреляции массы и рентгенографических параметров образцов грецкого ореха

X	Y	R_{XY}
Macca (m, г)	Средняя яркость рентген-образа, Е, ед. яркости	0,92
	Площадь рентген-образа, S, мм ²	0,91
	Доля суммарной площади ядра и скорлупы от общей	0.82
	площади рентген-образа, S_{s+c}/S , %	0,83

Высокая корреляция массы цельных грецких орехов и их рентгенографических параметров позволяет рекомендовать мягколучевую микрофокусную рентгенографию в качестве неразрушающего метода выявления скрытых дефектов цельных грецких орехов.

Образцы орехов, в которых выявлены скрытые дефекты, выбраковываются и поступают на переработку в качестве производственных отходов.

В главе 4 представлены результаты исследований по разработке способа биоконверсии отходов переработки грецкого ореха.

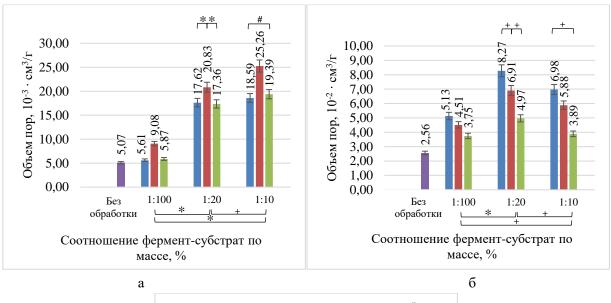
Для получения ФС грецкого ореха скорлупные оболочки измельчали на лабораторной мельнице до размера частиц менее 5,00 мм, после чего просеивали через лабораторные сита с размером перфорации 0,25 и 1,00 мм. Фракцию скорлупы с размером частиц менее 0,25 мм утилизировали, более 1,00 мм — подвергали повторному измельчению и просеиванию. Фракции с размером частиц от 0,25 до 1,00 мм объединяли и использовали для ферментативной обработки.

В качестве реакционной среды для проведения процесса биоконверсии Φ С использовали ацетатный буферный раствор с рH = 4,7, поскольку это значение рH соответствует максимальной активности целлюлолитических ферментов. Используемый гидромодуль — 1:3 (по массе), соотношение Φ П : Φ С варьировали от 1:100 до 1:10 (по массе). Рабочий диапазон температуры процесса составлял от 30 до 55 °С, что соответствует области активности используемых Φ П. Время процесса биоконверсии варьировали от 30 до 90 мин. Скорость перемешивания смеси (300 об./мин.) подбирали опытным путем, избегая скачков температуры и разбрызгивания реакционной смеси.

При изучении режимных параметров биоконверсии Φ С использовали образец нативной Φ С и экспериментальные образцы 1, 2 и 3. На рис. 2 (а-в) представлены результаты исследований влияния количественного соотношения Φ П : Φ С на увеличение объема мезо-, микро- и ультрамикропор экспериментальных образцов сорбционных материалов.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что наибольший объем микро- и мезопор образуется в результате обработки ФС ферментными препаратами в соотношении ФП: ФС 1:20; ультрамикропор — 1:10. Следовательно, для осуществления процесса биоконверсии ФС можно рекомендовать соотношение фермент-субстрат 1:10-1:20.

Установлено, что увеличение пористости ФС происходит в течение 60 мин. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса биоконверсии происходит снижение пористости скорлупы и увеличение вязкости реакционной смеси, что указывает на изменение молекулярной структуры лигноцеллюлозы.



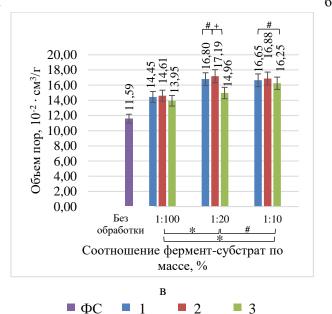


Рисунок 2 (а-в) — Влияние количественного соотношения $\Phi\Pi$: Φ С на увеличение пористости фитомассы скорлупы грецкого ореха: а — ультрамикропоры (менее 0,7 нм); б — микропоры (0,7-2,0 нм); в — мезопоры (2-50 нм).

- 1 образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс А;
 - 2 образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс F;
- 3 образец сорбента, полученный с использованием ФП Агроцелл Плюс
- (*p<0,001; +0,001< p<0,05; *p>0,05. Данные представлены в виде M±SEM)

Полученные данные также позволяют сделать вывод о том, что температура 53-57 °C является наиболее эффективной для ферментативной обработки Φ C. При более низких температурах необходимо увеличивать продолжительность биоконверсии, а при более высокой температуре повышается риск инактивации ферментов. Таким образом, биоконверсию Φ C грецкого ореха необходимо осуществлять в течение 60 мин. при температуре 55 ± 2 °C и соотношении ферментсубстрат 1:10-1:20.

На рис. 3 представлены кинетические кривые процесса конверсии Φ С грецкого ореха. Выявлено, что в случае использования Φ П Целлолюкс А и Целлолюкс F степень конверсии увеличивается в среднем в 13 раз, Φ П Агроцелл Плюс — в 10 раз по сравнению с контрольным образцом.

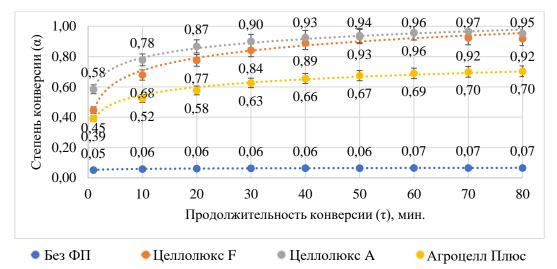


Рисунок 3 — Кинетические кривые процесса конверсии фитомассы скорлупы грецкого ореха (данные представлены в виде $M\pm SEM$)

Установлено, что процесс биоконверсии Φ С грецкого ореха характеризуется кинетической константой n, которая составляет менее 0,5, что свидетельствует о нулевом порядке реакции и диффузионном механизме процесса конверсии. Такое значение кинетической константы характерно для гетерогенных процессов, идущих на поверхности раздела фаз. Максимальное значение константы скорости биоконверсии k наблюдается при использовании Φ П Целлолюкс A.

На рис. 4 представлена схема реактора для проведения биоконверсии, на рис. 5 — технологическая схема получения сорбционных материалов.

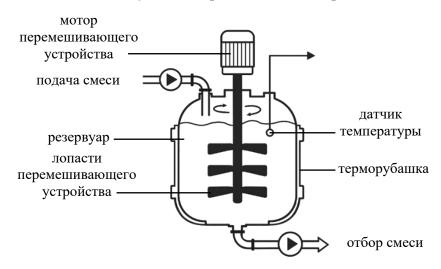


Рисунок 4 — Реактор для осуществления процесса биоконверсии

Скорлупные оболочки грецкого ореха измельчают и просеивают, отбирают фракцию с размером частиц 0,25-1,00 мм. Раствор ФП готовят согласно ГОСТ 4517-87 — проводят его активацию, растворяя в ацетатном буферном растворе с рH = 4,7 при температуре 50 ± 2 °C в соотношении 1:60 по массе. При приготовлении ацетатного буферного раствора руководствуются ГОСТ 4517-87 и используют дистиллированную воду по ГОСТ Р 58144-2018.

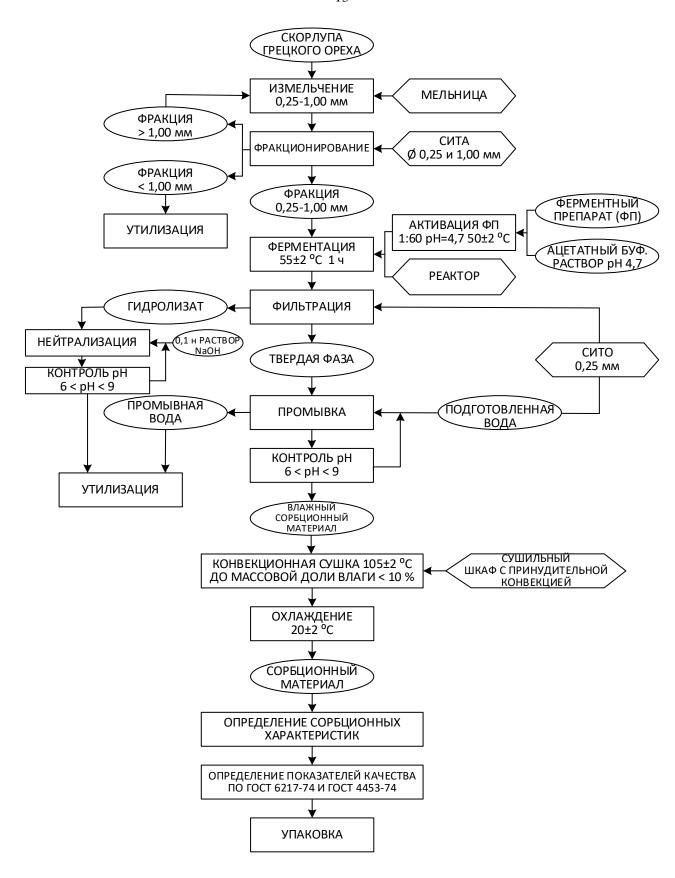


Рисунок 5 — Технологическая схема получения сорбционных материалов путем биоконверсии скорлупы грецкого ореха

Подготовленную Φ С грецкого ореха смешивают в реакторе с раствором Φ П в соотношении 1:3 по массе и проводят биоконверсию при температуре 55 ± 2 °С в течение 60 мин. при постоянном перемешивании со скоростью 300 об./мин.

После остановки процесса твердую фазу отделяют фильтрацией через перфорированную емкость с размером перфорации 0,25 мм и промывают несколькими порциями подщелоченной водопроводной воды до тех пор, пока промывная вода не станет прозрачной. Затем твердую фазу заливают дистиллированной водой и определяют рН смеси. При значении рН в диапазоне от 6 до 9 жидкость сливают через перфорированную емкость с размером перфорации 0,25 мм. Гидролизат нейтрализуют и одновременно инактивируют 0,1 н раствором NaOH, затем определяют его рН. При значении рН в диапазоне от 6 до 9 гидролизат утилизируют.

Полученный сырой сорбционный материал выкладывают тонким слоем (толщиной не более 5 мм) на поддоны и сушат в сушильном шкафу с принудительной конвекцией при температуре 105 ± 2 °C до массовой доли влаги не более 10 %. Высушенный сорбционный материал охлаждают при температуре 20 ± 2 °C, упаковывают в водонепроницаемые пакеты и хранят при температуре 18 ± 1 °C в течение трех лет с даты изготовления.

Разработана технологическая инструкция на получение сорбционных материалов из скорлупы грецкого ореха (ТИ 01-2025). Способ получения сорбционных материалов из растительных отходов защищен Патентом РФ № 2799342 С1.

При расчете материального баланса производства сорбционных материалов из 100 кг ФС (табл. 2) использовали поправочные коэффициенты, учитывающие геометрические параметры реактора, удельную мощность перемешивания, эмпирическую поправку для ферментативного гидролиза, а также вязкость и негомогенность системы. Расчет показал, что выход сорбционного материала составляет от 79 до 81 % в зависимости от используемого ФП.

Таблица 2 — Материальный баланс производства сорбционных материалов из 100 кг фитомассы скорлупы грецкого ореха (коэффициент масштабирования 0,85)

Hawaayanayya	Образец СМ [*]			
Наименование	1	2	3	
Приход	по массе, кг			
Фитомасса	100,0	100,0	100,0	
Ферментный препарат	5,0	5,0	5,0	
Буферный раствор (плотность 1,0077 г/мл)	300,0	300,0	300,0	
ВСЕГО	405,0	405,0	405,0	
Выход		по массе, кг		
Гидролизат (плотность 1,0000 г/мл)	126,7	160,0	153,3	
Сорбционный материал	80,2	78,6	81,3	
Потери	198,1	166,4	170,4	
ВСЕГО	405,0	405,0	405,0	

^{*} Образец СМ: 1 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс А; 2 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс F; 3 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Агроцелл Плюс

В табл. 3 приведены значения физико-химических показателей экспериментальных образцов сорбционных материалов и промышленных сорбентов на основе активных древесных углей.

Выявлено, что экспериментальные образцы сорбционных материалов отличаются от промышленных (уголь активный осветляющий древесный по ГОСТ 4453-74) по показателю адсорбционной емкости частиц размером 2 нм (мезопоры) и насыпной плотности.

Таблица 3 — Физико-химические характеристики экспериментальных образцов сорбционных материалов из скорлупы грецкого ореха и промышленных сорбентов на основе активных древесных углей

Показатель	Образец CM*			Уголь активный древесный дробленый	Уголь активный осветляющий древесный	
	1	2	3	(ГОСТ 6217-74)	порошкообразный (ГОСТ 4453-74)	
Адсорбционная емкость по частицам размером 2 нм, мг/г	166±8	170±8	148±7	-	не менее 210	
Адсорбционная емкость по частицам размером 1,5 нм, мг/г	85±4	71±3	51±2	для марки БАУ не менее 60 для марки ДАК не менее 30	-	
Массовая доля влаги, %	4,5±0,2	3,0±0,2	4,9±0,2	не более 10	не более 10	
Насыпная плотность, г/дм ³	494±7	506±6	486±6	не более 240	-	

^{*} Образец СМ: 1 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс А; 2 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс F; 3 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Агроцелл Плюс

По показателю адсорбционной емкости частиц размером 1,5 нм (микропоры) и массовой доли влаги образцы соответствуют требованиям стандарта. Таким образом, полученные образцы сорбционных материалов являются микропористыми сорбентами относительно поллютантов с размером частиц до 2 нм.

В главе 5 приведены результаты исследований сорбционных свойств и механизма адсорбции ионов тяжелых металлов на полученных сорбционных материалах.

На рис. 6 представлены результаты исследования влияния $\Phi\Pi$ на адсорбционную емкость экспериментальных образцов 1-3 по отношению к ионам Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} в модельных растворах с начальной концентрацией ионизированных металлов 200 мг/мл.

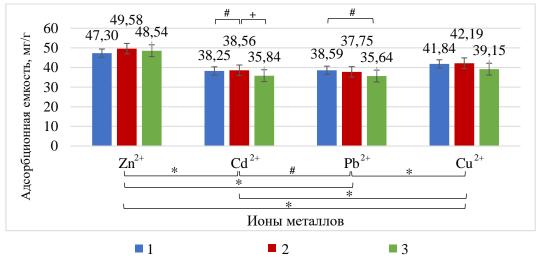


Рисунок 6 — Адсорбционная емкость экспериментальных образцов сорбционных материалов из скорлупы грецкого ореха относительно ионов металлов с радиусом $0,070 \div 0,120$ нм: 1 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс А; 2 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс F;

^{3 —} образец сорбента, полученный с использованием ФП Агроцелл Плюс (* p<0,001; $^+$ 0,001<p<0,05; $^\#$ p>0,05. Данные представлены в виде M±SEM)

Установлено, что суммарная адсорбционная емкость образцов 1-3 варьируется от 159 до 168 мг/г.

На рис. 7 (а-в) приведены экспериментальные кривые адсорбции $A=f(C_e)$ ионов $\mathrm{Zn^{2+}},\,\mathrm{Cd^{2+}},\,\mathrm{Pb^{2+}}$ и $\mathrm{Cu^{2+}}$ на сорбционных материалах из скорлупы грецкого ореха.

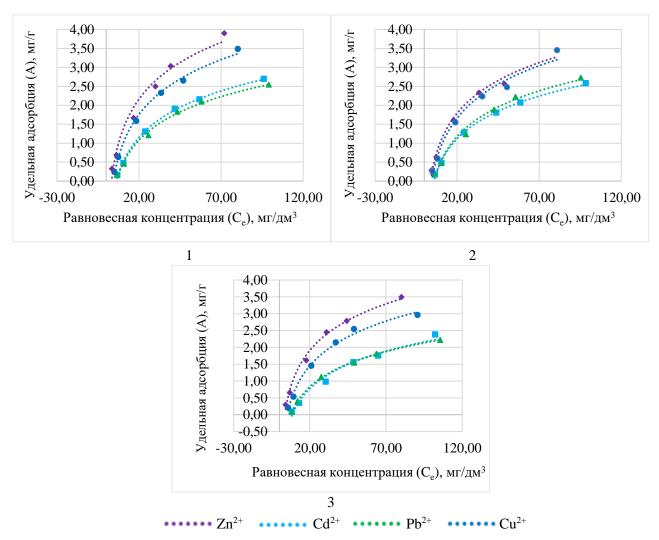


Рисунок 7 (а-в) — Экспериментальные кривые адсорбции ионов металлов на сорбционных материалах из скорлупы грецкого ореха:

- 1 образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс А;
- 2 образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс F;
- 3 образец сорбента, полученный с использованием ФП Агроцелл Плюс

Численные значения отклонений экспериментальных данных от модельных изотерм адсорбции позволяют сделать вывод о близости экспериментальных кривых адсорбции к модели Ленгмюра (для ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) и модели Фрейндлиха (для ионов Cd^{2+} , Pb^{2+}).

В табл. 4 приведены термодинамические параметры процесса адсорбции ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} на сорбционном материале из скорлупы грецкого ореха.

Предполагаемый химический механизм адсорбции подтверждается значениями термодинамических параметров процесса ($\Delta G < -2$ кДж/моль, n > 1). Полученные значения средней свободной энергии адсорбции ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на биомодифицированных сорбентах из скорлупы грецкого ореха соответствуют средней свободной энергии адсорбции микропористых сорбентов (5 < E < 25 кДж/моль).

Таблица 4 —	Термодинамические	параметры	адсорбции	ионов	металлов	на
полученном сорбционном материале из скорлупы грецкого ореха						

	Термодинамические параметры адсорбции*							
Ион	по модели Ленгмюра		по модели Ленгмюра по модели Фрейндлиха		по модели Дубинина- Радушкевича			
	A_{∞} , мг/г	K_L	$ extit{$\it \Delta G$},$ кДж/моль	K_F	n	A_{∞} , моль/г	k	Е, кДж/моль
Zn^{2+}	5,09	0,024	-9,05	0,394	2,027	$8,52 \times 10^{-5}$	0,005	10,31
Cd^{2+}	3,88	0,020	-9,53	0,265	1,998	$9,97 \times 10^{-5}$	0,007	8,70
Pb ²⁺	4,72	0,015	-10,25	0,189	1,671	$11,29 \times 10^{-5}$	0,008	7,76
Cu ²⁺	5,50	0,019	-9,65	0,319	1,861	$11,16 \times 10^{-5}$	0,007	8,57

^{*} Термодинамические параметры адсорбции: адсорбционная емкость монослоя адсорбента (A_{∞}) , коэффициент Лэнгмюра (K_L) , изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) , коэффициент Фрейндлиха (K_F) , константы, характеризующие энергию адсорбции (n и k), средняя свободная энергия адсорбции (E)

Анализ ИК-спектров $\Phi\Pi$ и экспериментальных образцов сорбционных материалов показал, что процесс биоконверсии не влияет на характер функциональных групп лигноцеллюлозы.

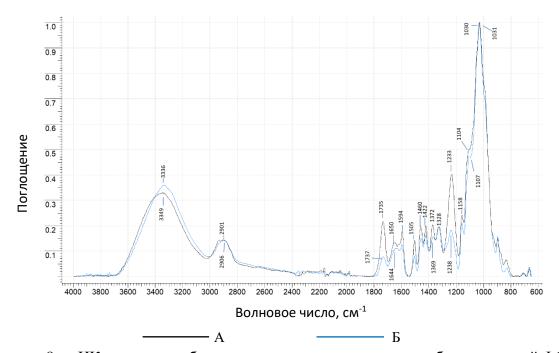


Рисунок 8 — ИК-спектры сорбционного материала, полученного биоконверсией ΦC с $\Phi \Pi$ Целлолюкс A: A — до процесса адсорбции; Б — после процесса адсорбции ионов металлов

Значительный сдвиг полосы поглощения при 3349 см $^{-1}$ после адсорбции ионов металлов (образец Б) подтверждает наличие координационных связей металлов с $-\mathrm{OH}$ группой (рис. 8). Изменение энергии связи карбоксилатной группы $-\mathrm{COO}^-$ также свидетельствует о наличии координационных взаимодействий, что приводит к сдвигу характеристических полос поглощения (1735 см $^{-1}$). Таким образом, можно сделать вывод об участии функциональных группы $-\mathrm{OH}$ и $-\mathrm{COO}^-$ сорбционного материала в процессе комплексообразования с ионами $\mathrm{Zn^{2+}}$, $\mathrm{Cd^{2+}}$, $\mathrm{Pb^{2+}}$ и $\mathrm{Cu^{2+}}$.

На рис. 9 представлены СЭМ-изображения поверхности экспериментальных образцов сорбционных материалов, а в табл. 5 — размерные характеристики пор, полученные в результате анализа микрофотографий пяти полей зрения микроскопа.

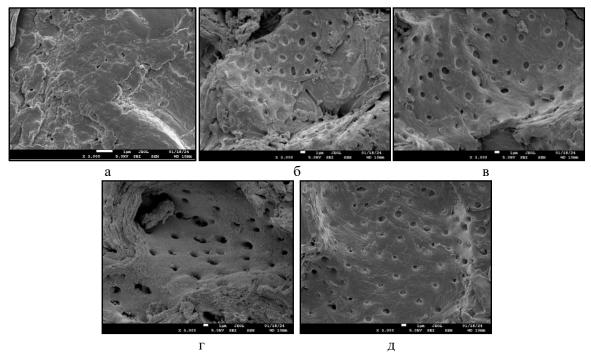


Рисунок 9 (а-д) — СЭМ-изображение поверхности экспериментальных образцов сорбционных материалов из скорлупы грецкого ореха (увеличение 3000×): а — ФС; б — образец сорбента, полученный без применения ФП (контроль); в — образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс А; г — образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс F, д — образец сорбента, полученный с использованием ФП Агроцелл Плюс

Таблица 5 — Размерные характеристики пор экспериментальных образцов сорбционных материалов из скорлупы грецкого ореха

	Характеристики пористости ¹					
Образец СМ ²	$S_{\Pi}/_{S}$, %	\bar{S} , hm^2	$ar{R}$, нм	min R, нм	$\max R$, нм	
Контроль	3,6±0,2	$0,55\pm0,02$	$0,42\pm0,02$	0,30	0,54	
1	5,9±0,3	$1,58\pm0,07$	$0,71\pm0,03$	0,61	0,81	
2	5,5±0,3	1,21±0,06	$0,62\pm0,03$	0,51	0,72	
3	5,2±0,3	$0,92\pm0,04$	$0,54\pm0,03$	0,45	0,62	

¹ Характеристики пористости: доля площади пор от общей площади поверхности $\binom{S_{\Pi}}{S}$, средняя площадь пор (\bar{S}) , средний радиус пор (\bar{R}) , минимальный радиус пор (min R), максимальный радиус пор (max R)

Установлено, что в результате процесса биоконверсии скорлупы грецкого ореха на поверхности биополимерной матрицы образуются поры, радиус которых варьируется от 0,45 до 0,81 нм, а доля площади пор от общей площади поверхности сорбента повышается примерно на 6 %, что в 1,5 раза больше по сравнению с контрольным образцом.

В табл. 6 приведены удельная поверхность и средний диаметр пор полученных образцов сорбционных материалов.

 $^{^2}$ Образец СМ: Контроль — образец сорбента, полученный без применения ФП; 1 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс A; 2 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс F; 3 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Агроцелл Плюс

Таблица 6 — Удельная поверхность и средний диаметр пор экспериментальных образцов сорбционных материалов из скорлупы грецкого ореха

Образец СМ*	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
ФС	313±3	0,52±0,03
Контроль	342±3	0,80±0,04
1	379±4	1,36±0,06
2	371±4	1,25±0,06
3	364±4	1,11±0,05

^{*} Образец СМ: Контроль — образец сорбента, полученный без применения ФП; 1 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс А; 2 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Целлолюкс F; 3 — образец сорбента, полученный с использованием ФП Агроцелл Плюс

Установлено, что биоконверсия ФС грецкого ореха позволяет увеличить удельную поверхность сорбента на 14-17 %, при этом наиболее эффективным является ФП Целлолюкс А.

На основании полученных экспериментальных результатов и литературных данных по сорбционным свойствам растительных сельскохозяйственных отходов составлена «База данных», в которую вошла информация об элементном составе, способах и режимах модификации, а также сорбционные характеристики около 2000 образцов лигноцеллюлозных материалов (Свидетельство о государственной регистрации базы данных РФ № 2024620119). Полученная база данных использовалась для разработки программного обеспечения и прогнозирования характеристик сорбционных материалов, полученных из лигноцеллюлозных отходов сельского хозяйства (Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ РФ № 2024611769). Программа рекомендована к использованию для верификации режимов обработки сельскохозяйственных растительных отходов с целью получения сорбционных материалов для различных поллютантов.

Таким образом, разработаны способ биоконверсии и технология получения сорбционных материалов из отходов переработки грецкого ореха, которая включает получение фитомассы скорлупы грецкого ореха, подготовку ферментного препарата, ферментативную обработку фитомассы скорлупы грецкого ореха, промывку и сушку сырого сорбционного материала, утилизацию гидролизата и промывных жидкостей, упаковку и хранение сорбционного материала. Установлено, что полученные экспериментальные образцы сорбционных материалов являются микропористыми сорбентами относительно загрязняющих агентов с размером частиц до 2 нм и суммарной адсорбционной емкостью по ионам Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ и Cu²⁺ от 160 до 170 мг/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании обзора научной литературы и результатов патентного поиска обоснован способ биоконверсии отходов переработки цельных грецких орехов для получения неселективных сорбционных материалов.

1. Разработана методика неразрушающего контроля качества цельных грецких орехов с применением мягколучевой микрофокусной рентгенографии, получены расчетные параметры рентген-образов исследуемых образцов грецкого ореха (средняя яркость рентген-образа E, площадь рентген-образа S и доля суммарной площади ядра и скорлупы от общей площади рентген-образа S_{n+o}/S). Установлена высокая корреляция массы цельных орехов и полученных расчетных рентгенографических параметров $(0.83 \le R^2 \le 0.92)$.

- 2. Определены характеристики исходного сырья и параметры биоконверсии: размер частиц Φ C (0,25-1,00 мм); соотношение фермент/субстрат 1:20 и субстрат/гидромодуль 1:3; температура 55 ± 2 °C и продолжительность 60 мин. Установлено, что биоконверсия Φ C с применением ферментных препаратов Агроцелл Плюс, Целлолюкс А и Целлолюкс F увеличивает степень конверсии в 10-13 раз относительно контрольного образца, порядок реакции биоконверсии близок к нулевому (n < 0.5), реакция протекает по диффузионному механизму, характерному для гетерогенных процессов на поверхности раздела фаз.
- 3. Разработана технология получения сорбционных материалов путем биоконверсии отходов переработки грецкого ореха. Расчеты материального баланса процесса биоконверсии показали, что из $100~\rm kr$ скорлупы грецкого ореха можно получить от $78,6~\rm do~81,3~\rm kr$ сорбционного материала. При этом наибольший выход продукта ($81,3\pm1,0~\rm \%$) достигается при использовании ФП Агроцелл Плюс. Переменные затраты на производство $1~\rm kr$ сорбционного материала из скорлупы грецкого ореха составляют $345,85~\rm pyблей$, где около $50~\rm \%$ затрат приходится на ферментный препарат. Разработана технологическая инструкция на получение сорбционных материалов из скорлупы грецкого ореха (ТИ 01-2025).
- 4. Определены физико-химические характеристики полученных сорбционных материалов: насыпная плотность 485-505 г/дм³; массовая доля влаги 3-5 %; суммарная адсорбционная емкость по ионам Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} 160-170 мг/г. Установлено, что по показателю адсорбционной емкости частиц размером 1,5 нм и массовой доли влаги экспериментальные образцы сорбционных материалов соответствуют требованиям ГОСТ 4453-74, являются микропористыми сорбентами относительно поллютантов с размером частиц до 2 нм.
- 5. Термодинамические параметры процесса адсорбции ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на сорбентах из биомодифицированной скорлупы грецкого ореха ($\Delta G < -2$ кДж/моль и n > 1) позволили установить химический механизм адсорбции для ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} и смешанный для ионов Zd^{2+} и Zd^{2+} и Zd^{2+} и гоподтверждено результатами спектрального анализа полученных биосорбентов и моделированием процесса адсорбции с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Полученные значения средней свободной энергии адсорбции E (от 5 до Zd^{2+} кДж/моль) также свидетельствуют в пользу химической природы взаимодействия адсорбата с сорбционным материалом и соответствуют средней свободной энергии адсорбции микропористых сорбентов.
- 6. Установлено, что биоконверсия фитомассы скорлупы грецкого ореха с использованием ферментных препаратов Агроцелл Плюс, Целлолюкс А и Целлолюкс F позволяет увеличить удельную площадь поверхности сорбента на 14-17 %, а долю площади пор от общей площади поверхности в 1,5 раза по сравнению контрольным образцом. При этом наибольшие показатели пористости сорбционного материала достигаются при использовании $\Phi\Pi$ Целлолюкс A, что позволяет увеличить эффективность адсорбции ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} в среднем в 5 раз.
- 7. Зарегистрирована «База данных», включающая информацию об элементном составе, способах, режимах модификации и сорбционные характеристики около 2000 образцов лигноцеллюлозных сельскохозяйственных отходов (Свидетельство о государственной регистрации базы данных РФ № 2024620119 от 11.01.2024), которая использована при разработке программного обеспечения для прогнозирования характеристик сорбционных материалов (Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ РФ № 2024611769 от 24.01.2024).

Публикации по теме диссертации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

- 1. Фенольные соединения плодов и ядер *Juglans regia* L. и *Amygdalus communis* L. крымской селекции / Ю. Г. Базарнова, С. Ю. Хохлов, **А. Д. Севастьянова**, Д. А. Черникова // Бутлеровские сообщения. 2022. Т. 69, № 2. С. 98-105. DOI 10.37952/ROI-jbc-01/22-69-2-98. EDN EGYCES.
- 2. Получение сорбционного материала путем химической модификации скорлупы миндаля / **А. Д. Севастьянова**, Ю. А. Смятская, С. Ю. Хохлов, Ю. Г. Базарнова // Бюллетень Государственного Никитского ботанического сада. − 2023. − № 148. − С. 62-68. − DOI 10.25684/0513-1634-2023-148-62-68. − EDN RABCLG.
- 3. Применение ферментных препаратов при изготовлении сорбентов для увеличения их нефтеёмкости и защиты окружающей среды / Ю. А. Смятская, **А. Д. Севастьянова**, Л. А. Новрузова [и др.] // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 75, № 8. С. 90-98. DOI 10.37952/ROI-jbc-01/23-75-8-90. EDN WQXJQK.
- 4. Биомодифицированные сорбционные материалы из скорлупы *Juglans regia* L. / **А.** Д. **Севастьянова**, Ю. Г. Базарнова, С. Ю. Хохлов // Бутлеровские сообщения. 2024. Т. 77, № 1. С. 98-106. DOI 10.37952/ROI-jbc-01/24-77-1-98. EDN TZIPPX.
- 5. Метод микрофокусной рентгенографии для выявления скрытых дефектов и оценки качества орехов культурных сортов / **А. Д. Севастьянова**, Ю. Г. Базарнова, Н. С. Прияткин // Вестник Международной академии холода. -2024. -№ 2. C. 64–71. DOI: 10.17586/1606 4313 2024 23 2-64-71

Публикации по теме диссертации в журналах, входящих в реферативные базы Web of Science и Scopus:

6. Biologically active macro- and microelements selection of forms of walnut *Juglans regia* L. / Yu. G. Bazarnova, V. V. Vasipov, **A. D. Sevastyanova**, S. Yu. Khokhlov // Journal of Hygienic Engineering and Design. – 2019. – Vol. 29. – P. 46-49. – EDN SXHRAQ.

Публикации в других изданиях:

- 7. Интегральная оценка параметров цифровых рентгеновских изображений плодов *Amygdalus communis* L. для контроля качества семенного материала / **А. Д. Севастьянова**, С. Ю. Хохлов, Н. С. Прияткин, Ю. Г. Базарнова // Агрофизический институт: 90 лет на службе земледелия и растениеводства: Материалы международной научной конференции, Санкт-Петербург, 14–15 апреля 2022 года. Санкт-Петербург: Агрофизический научно-исследовательский институт, 2022. С. 391-397.
- 8. Влияние физико-химических факторов на эффективность сорбционного материала, полученного из скорлупы миндаля / М. А. Николаев, **А. Д. Севастьянова** // Биотехнологии и безопасность в техносфере: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, Санкт-Петербург, 11–12 апреля 2023 года. Санкт-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2023. С. 259-260.
- 9. Влияние размера фракции скорлупы миндаля на эффективность сорбционного материала / **А. Д. Севастьянова**, Ю. Г. Базарнова // Биотехнологии и безопасность в техносфере: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, Санкт-Петербург, 11–12 апреля 2023 года. Санкт-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2023. С. 253-254.
- 10. Влияние ферментативной модификации на пористость скорлупы грецкого ореха / **А. Д. Севастьянова**, Ю. Г. Базарнова, А. В. Нащекин // БиоТех-2024 : тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 16–19 апреля 2024 года. Санкт-Петербург: Политех-Пресс, 2024. С. 118.
- 11. Расчет себестоимости сорбента из скорлупы грецкого ореха / Е. С. Угланова, Т. Ю. Кудрявцева, **А. Д. Севастьянова** // Фундаментальные и прикладные исследования в области управления, экономики и торговли : сборник трудов Всероссийской научно-практической и учебно-методической конференции : в 8 ч., Санкт-Петербург, 15–18 мая 2024 года. Санкт-Петербург: Политех-Пресс, 2024. С. 164-172. EDN PTYDZW.

12. Кинетические закономерности процесса ферментативного гидролиза биомассы скорлупы грецкого ореха / **А. Д. Севастьянова**, Ю. Г. Базарнова // XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов, Нижний Новгород, 15–17 апреля 2025 года. — Нижний Новгород: Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2025. — С. 703.

Патенты и свидетельства о регистрации результата интеллектуальной деятельности:

- 1. Патент № 2799342 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/22, В01J 20/32, С02F 1/28. Способ получения сорбентов из отходов глубокой переработки подсолнечного шрота: № 2022127991: заявл. 28.10.2022: опубл. 04.07.2023 / Ю. А. Смятская, Ю. Г. Базарнова, А. Д. Севастьянова; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Система».
- 2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024611769 Российская Федерация. Программа для прогнозирования удельной поверхности сорбентов, получаемых из отходов сельского хозяйства: № 2023689320: заявл. 25.12.2023: опубл. 24.01.2024 / М. А. Родионова, А. Е. Схведиани, Т. Ю. Кудрявцева, Ю. А. Смятская, А. Д. Севастьянова; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».
- 3. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2024620119 Российская Федерация. База данных по сорбентам из отходов сельскохозяйственного производства: № 2023625066: заявл. 25.12.2023: опубл. 11.01.2024 / М. А. Родионова, А. Е. Схведиани, Т. Ю. Кудрявцева, Ю. А. Смятская, А. Д. Севастьянова; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Список сокращений и условных обозначений

АПК Агропромышленный комплекс ACB Атмосферные сточные воды

АУ Активный уголь

БИК-спектроскопия Спектроскопия в ближней инфракрасной области

БСВ Бытовые сточные воды

ИК-спектроскопия Инфракрасная спектроскопия

ИТ Интерфейсная ткань

КТ Компьютерная томография

Метод БЭТ Метод Брунауэра-Эммета-Теллера Метод ВЈН Метод Баррета-Джойнера-Халенда

НПВО Нарушенное полное внутреннее отражение

ПО Программное обеспечение

ПСВ Производственные сточные воды

ПТ Пористая ткань

СМ Сорбционный материал СТ Склеренхимная ткань

СЭМ Сканирующая электронная микроскопия

УПТ Уплощенная паренхимная ткань

ΦΠ Ферментный препаратΦC Фитомасса скорлупы

ЭВМ Электронная вычислительная машина