

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 674.81

DOI: 10.18324/2077-5415-2025-4-89-96

## Исследование влияния гидролизного лигнина на токсичность пластиков без связующих веществ из древесины хвойных пород

А.В. Артёмов<sup>1a</sup>, А.Е. Шкуро<sup>1b</sup>, В.Г. Буриндин<sup>1c</sup>, Л.Н. Прытков<sup>2d</sup><sup>1</sup> Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Уральский институт ГПС МЧС России, улица Мира, дом 22, Екатеринбург, Россия<sup>a</sup> artemovav@m.usfeu.ru, <sup>b</sup> shkuroae@m.usfeu.ru, <sup>c</sup> buryndinv@gmail.com, <sup>d</sup> prytkov.l.n@mail.ru<sup>a</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6994-0154>, <sup>b</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0469-2601>,<sup>c</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6900-3435>, <sup>d</sup> <https://orcid.org/0000-0000-2804-75174>

Статья поступила 15.09.2025, принята 11.11.2025

В настоящее время ряд зарубежных и отечественных исследователей и производителей применяют лигноцеллюлозосодержащую биомассу в качестве наполнителя для композиционных материалов, что позволяет сократить себестоимость продукции за счёт исключения традиционной ценной древесины. Параллельно продолжается поиск путей снижения затрат и улучшения характеристик получаемых композитов путём добавления гидролизного лигнина к лигноцеллюлозосодержащему наполнителю. Гидролизный лигнин представляет собой многотоннажный отход, обладающий рядом положительных свойств, но его использование ограничивается специфическими характеристиками. Одним из таких факторов является токсичность, которая подразумевает негативное воздействие на окружающую среду и на здоровье человека при контакте с ним. Согласно литературным источникам, токсичность гидролизного лигнина может быть связана с наличием органических соединений (например, фенолов), избытком серной кислоты, тяжёлыми металлами, а также способностью выделять свободный формальдегид. При использовании гидролизного лигнина совместно с лигноцеллюлозосодержащими наполнителями при получении композиционных материалов, потенциально опасные свойства могут проявиться и в самих получаемых композитах. В случае разработки материалов с биоразлагаемыми качествами токсичные свойства могут опосредованно влиять на окружающую среду и здоровье человека. В данной работе была проведена оценка токсичных свойств пластиков без применения связующих веществ (ПБС), созданных на основе древесины хвойных пород (сосновые опилки) с добавлением порошкообразного гидролизного лигнина. Оценка токсичности данных материалов включала определение содержания тяжёлых металлов в исходном сырье, испытания образцов на выделение свободного формальдегида, анализ влияния на показатель pH водной вытяжки при экспозиции ПБС, а также биотестирование водной вытяжки образцов ПБС. В результате выполненных исследований было установлено, что токсичные свойства ПБС на основе сосновых опилок в первую очередь обусловлены повышенной кислотностью порошкообразного гидролизного лигнина.

**Ключевые слова:** композиты; древесные отходы; гидролизный лигнин; токсичность; тяжёлые металлы; формальдегид.

## A study of the effect of hydrolytic lignin on the toxicity of plastics without binders from softwood

A.V. Artyomov<sup>1a</sup>, A.E. Shkuro<sup>1b</sup>, V.G. Buryndin<sup>1c</sup>, L.N. Prytkov<sup>2d</sup><sup>1</sup> Ural State Forest Engineering University; 37, Sibirsky Trakt St., Ekaterinburg, Russia<sup>2</sup> Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia; 22, Mira St., Ekaterinburg, Russia<sup>a</sup> artemovav@m.usfeu.ru, <sup>b</sup> shkuroae@m.usfeu.ru, <sup>c</sup> buryndinv@gmail.com, <sup>d</sup> prytkov.l.n@mail.ru,<sup>a</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6994-0154>, <sup>b</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0469-2601>,<sup>c</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6900-3435>, <sup>d</sup> <https://orcid.org/0000-0000-2804-75174>

Received 15.09.2025, accepted 11.11.2025

Currently, a number of foreign and domestic researchers and manufacturers are using lignocellulose-containing biomass as a filler for composite materials, which reduces the cost of production by eliminating traditional valuable wood. At the same time, the search continues for ways to reduce costs and improve the characteristics of the resulting composites by adding hydrolyzed lignin to a lignocellulose-containing filler. Hydrolyzed lignin is a multi-tonnage waste product with a number of positive properties, but its use is limited by specific characteristics. One of these factors is toxicity, which implies a negative impact on the environment and on human health when in contact with it. According to literature sources, the toxicity of hydrolyzed lignin may be associated with the presence of organic compounds (for example, phenols), excess sulfuric acid, heavy metals, and the ability to release free formaldehyde. When using hydrolyzed lignin together with lignocellulose-containing fillers in the production of composite materials, potentially dangerous properties can manifest in the resulting composites themselves. In the case of developing materials with biodegradable qualities, toxic properties can indirectly affect the environment and human health. In this work, the toxic properties of plastics without resins (PWR), created on the basis of coniferous wood (pine sawdust) with the addition of powdered hydrolyzed lignin, are evaluated. The assessment of the toxicity

*of these materials includes the determination of the content of heavy metals in the feedstock, testing of samples for the release of free formaldehyde, analysis of the effect on the pH of aqueous extract during exposure to PWR, as well as biotesting of aqueous extract of PWR samples. As a result of the performed studies, it is found that the toxic properties of PWR based on pine sawdust are primarily due to the increased acidity of powdered hydrolyzed lignin.*

**Keywords:** composites; wood waste; hydrolysis lignin; toxicity; heavy metals; formaldehyde.

**Введение.** Для улучшения качества окружающей природной среды и формирования экологически безопасной и благополучной среды обитания человека, руководством страны одной из национальной целей закреплена процедура ликвидации накопленного вреда окружающей среде. К объектам накопленного вреда окружающей среде могут быть отнесены территории объектов размещения отходов, в том числе целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности [1, 2].

Одним из крупнотоннажных отходов химической переработки древесины, под размещение которого отводятся большие площади земельных ресурсов, является гидролизный лигнин (ГЛ), отвалы которого в настоящее время предоставляют высокую угрозу для человека и природной среды. Например, только от деятельности Зиминского гидролизного завода (Иркутская область) образовано более 2 млн т гидролизного лигнина [3].

В настоящее время российские и зарубежные учёные и производители предлагают ряд технологий по использованию не востребуемых отходов в виде ГЛ с целью получения различных полупродуктов и продуктов с широким потребительским спросом: топливные гранулы и дрова, углеродные сорбенты, органические продукты и удобрения и проч. [4–6].

Наиболее перспективным направлением по применению ГЛ можно рассматривать производство композиционных материалов на основе древесины [3, 7]. При этом применение ГЛ можно рассматривать в двух направлениях: как компонент (модификатор) при получении связующих веществ [8, 9], либо как наполнитель полимерных матриц [10, 11].

Объёмы существующего не востребуемого ГЛ, и объёмы существующих производств композиционных материалов позволяют рассматривать основное направление применения ГЛ в качестве порошкообразного наполнителя [12, 13].

Выполненные работы по изучению применения ГЛ в качестве наполнителя для композиционных материалов показали его влияние на физико-механические, эксплуатационные и эстетические свойства, а также на био- и грибистойность таких материалов [14, 15]. Также выполняются аналогичные исследования влияния ГЛ для пластиков без связующих (ПБС) [16–18].

Для ПБС в случае применения ГЛ в качестве добавки к древесному наполнителю, отмечалась невозможность достижения образования единой фазы между ними из-за различности физико-химических свойств [18]. При этом отмечается, что при деструкции ПБС в условиях окружающей среды, для материалов на основе древесного наполнителя и ГЛ, первоначальный процесс протекает по наиболее слабому компоненту – древесине [17]. По результатам биоразложения ПБС на основе древесного наполнителя и ГЛ отмечается практически полная деструкция компонента древесины и практически полная сохранность фаз компонента ГЛ.

Одним из факторов опасности для окружающей природной среды и здоровья человека является мутаген-

ность и токсичность продуктов деградации ГЛ при его хранении в отвалах [19]. В результате многолетнего хранения происходит деструкция полимерных молекул ГЛ, что влияет на его токсические свойства [20]. Оценка токсичности ГЛ также представлена в работе [21].

Токсичность гидролизного лигнина обусловлена содержанием в нём адсорбированной серной кислоты и большого количества побочных продуктов гидролитического расщепления древесины [22].

Химический анализ [23] показал, что образцы ГЛ содержат фенолы, фенантрен и метанол. Наибольшее общее содержание органических соединений было отмечено в образцах лигнина, отобранных непосредственно на заводе-изготовителе. В верхних слоях хранящихся образцов лигнина преобладали фенолы, а в нижних – метанол. Исследования на инфузории *Tetrahymena pyriformis* показали, что образцы свежего лигнина наиболее токсичны. При исследовании моллюсков *Limnaea stagnalis* и мышинных эмбриональных фибробластов ряд образцов оказывал выраженное цитотоксическое и генотоксическое действие.

Ряд исследователей утверждают, что токсичные свойства определённых материалов связаны с содержанием в них тяжёлых цветных металлов [24].

В работе [25] отмечается наличие цветных металлов в ГЛ биохимического завода, согласно данным, полученным с помощью метода атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Были определены такие элементы-загрязнители, как медь, кадмий, свинец.

Помимо содержания токсичных для человека тяжёлых металлов, ГЛ является также источником выделения формальдегида [26]. При этом ГЛ обладает низкой удельной свободной поверхностной энергией частиц, что не позволяет связывать свободный формальдегид [27], который может выделяться из древесины (например, при совместном использовании в качестве наполнителей композитов).

Известно, что в естественных условиях древесина выделяет определенное количество свободного формальдегида, но механизм этого выделения до конца не изучен.

Ряд авторов [28] склонны полагать, что источником такого высокотоксичного вещества, как формальдегид, в таких случаях является древесный лигнин, который образуется в результате реакции Фентона, опосредованной лигнином (LMF). Другие авторы [29] полагают, что древесина сама по себе способствует выделению формальдегида, поскольку он является продуктом метаболизма и процессов разложения.

На основании выполненного анализа ранее проведённых исследований можно сделать следующие выводы:

– гидролизный лигнин широко используется с целью получения композиционных материалов на основе древесины, как в качестве наполнителя, так и в качестве компонента связующего компонента;

– гидролизный лигнин из-за своего специфического состава обладает свойствами, способными негативно воздействовать на различные аспекты окружающей среды, как в чистом виде, так и через свои продукты деструкции;

– при применении гидролизного лигнина в качестве добавки к древесному наполнителю для получения ПБС, не достигается полное распределение между ними и формирование единой фазы, что может косвенно подтверждать их «химическую несовместимость»;

– ПБС обладают высоким потенциалом деструкции в естественных природных условиях, при этом первоначально разрушение материала протекает по гидролитическому механизму – разрушая в первую очередь внутренние физические связи [30].

Ранними работами [30] было установлено такое соотношение на основании оптимальных физико-механических свойств (сосновые опилки / гидролизный лигнин): 40 / 60 масс. %.

Таким образом, можно говорить, что при экспозиции ПБС во влажном почвогрунте, что моделирует процесс компостирования отходов в виде изделий на основе ПБС, потерявших потребительские свойства, существует вероятность деструкции данных материалов. Этот процесс первоначального разрушения будет сопровождаться с высвобождением частиц гидролизного лигнина, которые могут мигрировать в почвенный покров и оказывать на него негативное воздействие. Это связано с содержанием в гидролизном лигнине тяжелых металлов, его повышенной кислотностью, а также возможным выделением свободного формальдегида и невозможностью его ингибирования при дополнительном выделении из древесины.

Цель данной работы – установить характер и степень влияния гидролизного лигнина на уровень токсичности пластиков, полученных из древесины хвойных пород без применения связующих веществ, с последующей корректировкой состава композиции для получения материалов на основе ПБС.

Для реализации поставленной цели требовалось выполнение ряда исследований, включающих:

- анализ концентрации цветных металлов в ГЛ с последующей оценкой экологических рисков;
- получение образцов ПБС и исследование их физико-механических свойств;
- испытание образцов ПБС на токсичность методом WKI с определением уровня выделения формальдегида;
- определение кислотно-щелочного баланса (рН) водной вытяжки материала;
- биотестирование водной вытяжки образцов ПБС, изготовленных по оптимизированной рецептуре.

**Методика исследований.** В качестве объекта исследований были приняты образцы ПБС в виде дисков на основе сосновых опилок с добавлением порошкообразного гидролизного лигнина. Добавка гидролизного лигнина к древесному наполнителю принималась по массе (%) и составляла 0; 20; 40; 60; 80; 100.

В качестве древесного наполнителя использовались опилки хвойной породы древесины – сосны обыкновенной. Опилки были получены путём механической обработки древесины. Опилки были просеяны через вибросито через ячейки диаметром 0,7 мм.

В качестве добавок в виде гидролизного лигнина применялись просушенные порошкообразные отходы Тавдинского гидролизного завода. Гидролизный лигнин не подвергался дополнительному фракционированию, был просеян через вибросито через ячейки диаметром 0,7 мм.

Было определено содержание цветных металлов (цинк, свинец, ртуть, кадмий, никель, медь, хром (VI)), и мышьяка в исходном пресс-сырье.

Содержание цинка, меди, кадмия, свинца и никеля осуществлялось по методике РД 52.18.685-2006 «Методические указания. Определение массовой доли металлов в пробах почв и донных отложений. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии», мышьяка – согласно ПНД Ф 16.1:2.2:3.17-98 «Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли (валового содержания) мышьяка и сурьмы в твёрдых сыпучих материалах атомно-абсорбционным методом с предварительной генерацией гидридов» на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-2»; ртути – согласно ПНД Ф 14.1:2.3.172-2000 «Методика выполнения измерений массовой доли общей ртути в пробах почв и грунтов на анализаторе ртути РА-915+ с приставкой РП-91С» на приборе «Анализатор ртути РА-915+».

Определение рН водной вытяжки пресс-сырья осуществлялось по ГОСТ 26483-85 «Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение её рН по методу ЦИНАО» на приборе «рН-метр 150 МИ».

Оценка степени токсичности материала по наличию цветных металлов выполнена по аналогии с определением класса опасности отходов по отношению к окружающей природной среде расчётным методом (Приказ Минприроды России от 04.12.2014 N 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду»).

Отнесение отходов к классу опасности расчётным методом осуществляется на основании показателя К, характеризующего степень опасности отхода при его воздействии на окружающую среду, рассчитанного по сумме показателей опасности компонентов отхода. При расчёте используются первичные показатели опасности компонентов отходов (ПДК, класс опасности, средние смертельные дозы и пр.).

Степень опасности компонента отхода для окружающей среды ( $K_i$ ) рассчитывается как отношение концентрации компонента отхода ( $C_i$ ) к коэффициенту его степени опасности для окружающей среды ( $W_i$ ).

Коэффициент степени опасности компонента отхода для окружающей среды ( $W_i$ ) для цветных металлов принимался согласно Приложения 4 приказа Минприроды России от 04.12.2014 № 536.

Из сосновых опилок и ГЛ формировались композиции по принятым соотношениям. Полученные композиции подвергались перемешиванию и дополнительно просеиванию с помощью вибросита. По полученным композициям достигалась оптимальная влажность – 12 %.

В качестве объекта контроля были использованы композиции на основе наполнителя в виде древесной

муки марки ДМ-180 (ГОСТ 16361-87) с аналогичным соотношением добавки в виде гидролизного лигнина.

Образцы-диски (диаметр 90 мм и толщина 2 мм) из подготовленных композиций изготавливались методом горячего компрессионного прессования в закрытой пресс-форме при следующих условиях: давление прессования – 40 МПа, температура прессования – 180 °С, продолжительность прессования – 10 мин, продолжительность охлаждения под давлением – 10 мин. Полученные образцы подвергались кондиционированию в комнатных условиях в течение суток.

Испытание ПБС на физико-механические свойства осуществлялось по аттестованным методикам исследований для древесных композиционных материалов и адаптированным методикам исследований для образцов-дисков ПБС. Были приняты следующие физико-механические показатели и методики испытаний: плотность, прочность при изгибе (ГОСТ 4648-2014), твердость по вдавливанию шарика (ГОСТ 4670-91), модуль упругости при изгибе (по прогибу образца-диска) [31], число упругости [32], водопоглощение по объёму за 24 часа и разбухание по толщине за 24 часа (ГОСТ 4650-2014).

Испытание образцов ПБС на токсичность по выделению формальдегида было выполнено по методу WKI (баночный метод определения эмиссии формальдегида) [33].

Испытание образцов ПБС по изменению pH водной вытяжки из материала осуществлялось путём измерения pH воды за определённые промежутки времени. Продолжительность выдержки образцов в исследуемой воде осуществлялась 90 сут (2160 ч).

Биотестирование водной вытяжки из ПБС на основе рациональной рецептуры выполнено согласно МР 01.021-07 «Методика экспрессного определения интегральной химической токсичности питьевых, поверхностных, грунтовых, сточных и очищенных сточных вод с помощью бактериального теста "Эколюм"» с использованием прибора экологического контроля «Биотокс-10М».

Все выполняемые исследования и измерения были проведены не менее чем в 5 параллелях. Полученные результаты были подвергнуты статистической обработке на выявление грубых промахов и определение допустимой погрешности измерений.

**Результаты исследований.** Результаты определения содержания цветных металлов и мышьяка в исходном ГЛ представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Содержание цветных металлов, мышьяка и фтора в исходном лигнине

Показатель	Массовая доля (валовое содержание) (Ci), мг/кг (± Δ)	Wi, мг/кг	Ki
pH солевой вытяжки	3,8 (± 0,1)		
Свинец	1,4 (± 0,4)	650,63	0,0022
Кадмий	0,45 (± 0,14)	309,03	0,0015
Цинк	108 (± 32)	2511,89	0,0430
Медь	50 (± 15)	2840,10	0,0176
Ртуть	0,036 (± 0,016)	113,07	0,0003
Никель	< 10	1536,97	0,0065
Хром (6+)	2,3 (± 0,7)	593,38	0,0039
Мышьяк	< 0,20	493,55	0,0004
Итого			0,0753

Суммарное значение степени опасности отхода для окружающей среды (K) относительно содержания цветных металлов в ГЛ показало, что данных вид отхода можно отнести к практически безопасному ( $K \leq 10$ ). Таким образом, можно говорить, что токсичные свойства ГЛ не предопределяются содержанием в нём неорганических элементов-загрязнителей (тяжёлых металлов и мышьяка).

Результаты испытаний на физико-механические свойства сведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Физико-механические свойства ПБС различным композициям

Физико-механические показатели	Содержание гидролизного лигнина в древесном наполнителе, масс. %					
	0	20	40	60	80	100
Плотность, кг/м³	1018	983	978	954	944	917
	1001	960	956	951	920	
Прочность при изгибе, МПа	12,0	11,8	8,1	7,4	6,4	2,8
	16,5	11,8	10,0	8,7	8,5	
Модуль упругости при изгибе (по прогибу образца-диска), МПа	4076	6899	3301	3160	2869	2592
	6727	4422	4298	3710	3301	
Твёрдость по вдавливанию шарика, МПа	17,5	17,5	17,5	17,4	17,3	17,5
	17,9	17,8	17,8	17,7	17,7	
Число упругости, %	71,3	68,3	66,0	57,4	51,3	48,8
	68,3	65,0	64,2	55,7	53,0	
Водопоглощение по объёму за 24 часа, %	49	46	38	27	20	14
	46	41	27	27	25	
Разбухание по толщине за 24 часа, %	29,8	28,8	28,8	22,2	12,6	4,3
	26,3	26,1	15,8	13,2	7,4	

На основании полученных результатов, свойства ПБС, полученных на основе ДМ, превосходят аналогичные характеристики ПБС на основе сосновых опилок, по таким показателям, как прочность при изгибе, твёрдость, водопоглощение и разбухание. Результаты испытаний физико-механических свойств исследуемых ПБС соответствуют ранее полученным данным [30].

В целом изучаемые характеристики физико-механических свойств соответствуют требованиям, необходимым для комплексной оценки образцов на токсичность.

Стоит отметить, что увеличение содержания лигнина способствует повышению водостойкости, однако приводит к снижению прочностных показателей для всех типов наполнителей. Данная зависимость обусловлена пластинчато-прочностными и гидрофобными свойствами материалов на основе ГЛ.

Результаты испытаний ПБС по выделению формальдегида по методу WKI представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Содержание в образцах ПБС свободного формальдегида

Тип древесного наполнителя	Содержание гидролизного лигнина в древесном наполнителе, масс. %					
	0	20	40	60	80	100
Эмиссия формальдегида (по методу WKI), мг/100 г образца						
Сосновые опилки	2,92	3,34	3,11	3,04	2,97	2,11
Древесная мука	2,75	2,86	2,34	2,30	2,18	

ПБС, полученные на основе древесного наполнителя (без гидролизного лигнина), по уровню содержания формальдегида соответствуют классу Е0,5. Такие пластики, демонстрируют минимальную эмиссию формальдегида, что объясняется составом наполнителя, включающим древесную муку из хвойных и лиственных пород.

При добавлении ГЛ в количестве до 40 масс. % в состав композиции наблюдается увеличение содержания формальдегида до уровня класса Е1. Такое увеличение связано с повышенным содержанием древесного наполнителя при росте доли лигнина, который вносит вклад в эмиссию формальдегида. Последующее увеличение содержания гидролизного лигнина в ком-

позиции приводит к снижению уровня формальдегида благодаря уменьшению доли древесной муки в составе.

Полученный результат свидетельствует о том, что ключевым фактором, определяющим токсичность, является не просто наличие ГЛ, а количественное соотношение в системе «древесная мука – гидролизный лигнин». Таким образом, для управления экологическими свойствами ПБС необходим поиск оптимального баланса между компонентами наполнителя, а не просто минимизация или максимизация содержания лигнина.

Результаты испытаний ПБС по изменению pH водной вытяжки из материала представлены в табл. 4.

**Таблица 4.** Изменение pH водной вытяжки из ПБС за 90 сут.

Содержание ГЛ в древесном наполнителе, масс. %	Продолжительность выдержки, ч														
	0	1	2	3	5	24	48	72	168	408	576	672	744	1440	2160
0	6,93	5,48	4,90	4,83	4,71	4,44	4,27	4,21	3,96	4,20	4,17	4,29	4,10	3,92	3,85
	6,29	5,06	5,02	4,98	4,98	5,29	4,76	---	4,72	4,66	4,82	---	4,95	4,74	4,56
20	6,93	5,67	5,15	5,12	4,98	4,60	4,51	4,32	3,96	4,25	4,29	4,53	4,32	4,49	4,40
	6,29	5,04	4,89	4,83	4,76	4,78	4,24	---	4,20	4,31	4,42	---	4,54	4,37	4,33
40	6,93	5,18	4,75	4,66	4,60	4,21	4,16	4,00	3,63	3,78	3,75	3,98	3,82	4,23	4,04
	6,29	5,13	5,00	4,93	4,89	5,16	4,61	---	4,49	4,81	5,05	---	5,32	5,15	5,10
60	6,93	5,94	4,75	4,61	4,50	4,14	4,05	3,87	3,59	3,80	3,82	4,06	4,02	4,28	4,10
	6,29	4,94	4,80	4,72	4,64	4,44	3,89	---	3,70	3,93	4,08	---	4,34	4,46	4,46
80	6,93	6,15	5,27	5,02	4,71	4,28	4,13	4,00	3,83	3,98	4,07	4,32	4,29	4,34	4,34
	6,29	5,08	5,01	4,76	4,68	4,38	3,73	---	3,53	3,63	3,78	---	4,06	4,10	4,13
100	6,93	5,77	4,92	4,85	4,68	4,28	4,18	4,01	3,62	3,64	3,77	4,15	3,98	4,41	4,46

*Примечание.* В верхней части с двойных строк данные для ПБС на основе сосновых опилок, в нижней части – древесной муки

В первые часы выдержки образцов наблюдается значительное снижение уровня pH с нейтральной среды до кислой (4,5–5 ед.). Это явление обусловлено наличием неорганических кислот гидролизного лигнина (преимущественно серной кислоты), а также органических кислот, содержащихся в древесном наполнителе (уксусной, муравьиной). Поскольку органические кислоты относятся к слабым, снижение pH в образцах с преобладанием древесного наполнителя происходит более постепенно. В дальнейшем устанавливается равновесный уровень pH в пределах 4 ед., что характеризует деструкцию материалов в условиях кислотного гидролиза.

Проведённые испытания выявили, что введение гидролизного лигнина является ключевым фактором, определяющим кислотность и стабильность ПБС. Наличие в его составе минеральных кислот обуславливает резкое снижение pH вытяжки до 4,5–5 ед., а последующая стабилизация на уровне ~4 ед. свидетельствует о необратимом процессе кислотного гидролиза, ведущего к деструкции материала. Таким образом, подтверждается, что состав наполнителя (а именно доля ГЛ) напрямую определяет как химическую стабильность, так и механизм разрушения ПБС.

Результаты биотестирования водной вытяжки образцов ПБС рациональной рецептуре представлены в табл. 5.

Первоначальный анализ водной вытяжки из образца ПБС с использованием биотеста «Эколюм» выявил значительную высокую степень токсичности (индекс токсичности превысил 50 у.е.) при кислой реакции сре-

ды (pH 4,5 ед.). В соответствии с методикой, pH пробы был скорректирован до нейтрального значения (6,5 ед.), после чего токсичность снизилась до допустимого уровня. Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что основной причиной токсичности водной вытяжки является не состав материала как таковой, а его высокая кислотность.

**Таблица 5.** Определение токсичности по биотестированию водной вытяжки из ПБС

Содержание ГЛ, масс. %	pH	Величина индекса токсичности (P = 0,95), у.е.	Степень токсичности
40	4,50 (исходная)	99,9 ± 0,0	высокая
	6,53 (разбавленная)	0	допустимая

Таким образом, ключевым фактором экологической опасности исследуемого образца ПБС является низкий уровень pH. Выявленная строгая зависимость «кислотность-токсичность» указывает на то, что основным направлением оптимизации материала должна стать коррекция рецептуры для стабилизации кислотно-щелочного баланса. Данный вывод является основанием для следующего этапа работы – подбора химических добавок (буферных агентов), позволяющих добиться нейтральных значений pH и, как следствие, снизить токсичность до нормативных показателей без изменения базового состава материала.

**Заключение.** При использовании ГЛ в виде невос- требованных отходов с целью получения композици- онных материалов требуется учитывать потенциальное и возможное токсическое воздействие как самих мате- риалов, так и продуктов их деструкции.

В результате проведённого исследования достигну- та поставленная цель – установлен характер и степень влияния ГЛ на уровень токсичности ПБС из древесины хвойных пород. Решение комплекса поставленных за- дач позволило получить следующие ключевые выводы:

1. Токсичность ПБС, содержащих ГЛ, в первую оче- редь обусловлена химическим фактором – высокой кис- лотностью материала, а не содержанием тяжёлых ме- таллов. Суммарный показатель опасности ( $K = 0,0753$ ) по содержанию цветных металлов в ГЛ позволил отне- сти его к практически неопасным отходам (V класс опасности).

2. Выявлена зависимость «кислотность-токсичность». Биотестирование водной вытяжки показало, что высо- кая токсичность (индекс  $> 50$  у.е.) при исходном pH 4,5 полностью нивелируется при корректировке среды до нейтральных значений (pH 6,5), что доказывает опре- деляющую роль кислотно-щелочного баланса.

3. Влияние ГЛ на эмиссию формальдегида имеет нелинейный характер и зависит от количественного соотношения в системе «древесный наполнитель – гид-

ролизный лигнин». Введение до 40 % ГЛ повышает эмиссию до класса E1, в то время как дальнейшее уве- личение его доли приводит к снижению уровня фор- мальдегида.

4. ГЛ является ключевым фактором, инициирую- щим процессы кислотного гидролиза и деструкции ПБС. Мониторинг pH водной вытяжки выявил резкое подкисление среды в первые часы и последующую стабилизацию на уровне  $\sim 4$  ед., что свидетельствует о необратимом процессе химического разрушения материала, обусловленного наличием в ГЛ минераль- ных кислот.

Таким образом, последующие исследования мате- риалов на основе ПБС с использованием ГЛ следует продолжить в рамках изучения влияния таких материа- лов на окружающую среду и здоровье человека. Это позволит не только оценить риски, связанные с исполь- зованием ГЛ, но и разработать рекомендации по его безопасному применению и утилизации изделий, со- зданных на его основе. Для уменьшения экологическо- го риска и улучшения свойств ПБС, содержащих ГЛ, важно не исключать его полностью, а оптимизировать рецептуру, стабилизируя кислотно-щелочной баланс. Эффективным решением станет применение буферных добавок, устраняющих излишнюю кислотность без изменения основного состава материала.

#### Литература

1. Дашкевич А.С. Накопленный вред окружающей среде как угроза экологической безопасности / А.С. Дашкевич, Н.Г. Занько, Е.Г. Раковская // Вестник МАНЭБ. – 2023. – Т. 28, № 4. – С. 78–82.
2. Чуйков Ю.С. Проблемы выявления и ликвидации объектов накопленного вреда окружающей среде в Российской Фе- дерации / Ю.С. Чуйков, Л. Ю. Чуйкова // Отходы и ресур- сы. – 2024. – Т. 11, № 1. – DOI 10.15862/04NZOR124.
3. Плотникова Г.П. Применение гидролизного лигнина в про- изводстве древесно-полимерных композитов / Г.П. Плот- никова, Н.П. Плотников, Е.А. Кузьминых // Системы. Ме- тоды. Технологии. – 2013. – № 4(20). – С. 133–138.
4. Судакова И.Г. Методы химической и термохимической переработки гидролизного лигнина / И.Г. Судакова, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов // Журнал Сибирского фе- дерального университета. Серия: Химия. – 2021. – Т. 14, № 2. – С. 263–275. – DOI 10.17516/1998-2836-0236.
5. Lora Ja.H. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustain- able Alternative to Nonrenewable Materials / Ja.H. Lora, W.G. Glasser // Journal of Polymers and the Environment. – 2002. – Vol. 10, No. 1–2. – P. 39–48.
6. Laurichesse S. Chemical modification of lignins: Towards bi- obased polymers / S. Laurichesse, L. Avérous // Progress in Polymer Science. – 2014. – Vol. 39, No. 7. – P. 1266–1290. – DOI 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004.
7. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects / H. Wang, B. Yang, Y. Pu, A. Ragauskas // Biore- source Technology. – 2019. – Vol. 271. – P. 449–461. – DOI 10.1016/j.biortech.2018.09.072.
8. Bertella S. Lignin Functionalization for the Production of Nov- el Materials / S. Bertella, J.S. Luterbacher // Trends in Chem- istry. – 2020. – Vol. 2, No. 5. – P. 440–453. – DOI 10.1016/ j.trechm.2020.03.001.
9. Использование химически модифицированных гидролиз- ных лигнинов в качестве связующих при получении дре- весных композитов / И.Г. Судакова, Ю.Ю. Гаврилов, О.Ю. Фетисова, Б.Н. Кузнецов // Журнал Сибирского фе- дерального университета. Серия: Химия. – 2022. – Т. 15, № 4. – С. 518–528. – DOI 10.17516/1998-2836-0314.
10. Каримов О.Х. Перспективные направления применения лигнинов в функциональных композитных материалах / О.Х. Каримов // Промышленное производство и исполь- зование эластомеров. – 2023. – № 3–4. – С. 7–9. – DOI 10.24412/2071-8268-2024-1-7-9.
11. Yang W. Structure and properties of biodegradable wheat gluten bionanocomposites containing lignin nanoparticles / W. Yang, J.M. Kenny, D. Puglia // Industrial Crops and Prod- ucts. – 2015. – Vol. 74. – P. 348–356. – DOI 10.1016/ j.indcrop.2015.05.032.
12. Ступак Д.П. Получение и исследование свойств древесно- полимерных композитов с гидролизным лигнином / Д.П. Ступак, А.Е. Шкуро, А.В. Артемов // Деревообраба- тывающая промышленность. – 2020. – № 1. – С. 72–80.
13. Alexy P. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties / P. Alexy, B. Koskova, G. Podstranska // Polymer. – 2000. – Vol. 41, No. 13. – P. 4901–4908.
14. Lignin-derived (nano)materials for environmental pollution remediation: Current challenges and future perspectives / M. Sajjadi, H. Ghafari, F. Ahmadpoor, M. Nasrollahzadeh // International Journal of Biological Macromolecules. – 2021. – Vol. 178. – P. 394–423. – DOI 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.165.
15. Multifunctional lignin-based nanocomposites and nanohybrids / E. Lizundia, M.H. Sipponen, L.G. Greca [et al.] // Green Chemistry. – 2021. – Vol. 23, No. 18. – P. 6698–6760. – DOI 10.1039/d1gc01684a.
16. Артёмов А.В. Исследование влияния гидрофобизирую- щей и антисептической добавки в виде гидролизного лиг- нина на эксплуатационные свойства пластиков без добав- ления связующих на основе древесного пресс-сырья / А.В. Артёмов, В.Г. Бурындин, А.С. Ершова // Хвойные бореальной зоны. – 2024. – Т. 42, № 2. – С. 63–72. – DOI 10.53374/1993-0135-2024-2-63-72.

17. Исследование влияния гидролизного лигнина на биостойкость пластиков без связующих веществ на основе древесины березы / А.В. Артёмов, А.С. Ершова, В.Г. Бурындина, А.Б. Якимова // Системы. Методы. Технологии. – 2023. – № 2(58). – С. 165–171. – DOI 10.18324/2077-5415-2023-2-165-171.
18. Исследование влияния и распределения порошкообразного гидролизного лигнина в древесном наполнителе на эксплуатационные и эстетические характеристики пластика без применения связующего / А. Артёмов, В.Г. Бурындина, А.С. Ершова, П.С. Захаров // Resources and Technology. – 2023. – Т. 20, № 4. – С. 139–159. – DOI 10.15393/j2.art.2023.7303.
19. Новицкая Ю.Н. Возможности модификации гидролизного лигнина в отношении его биологической активности / Ю.Н. Новицкая, Р.М. Островская, Л.Н. Новикова // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Биология. Экология. – 2009. – Т. 2, № 1. – С. 118–122.
20. Оценка токсичности лигнина гидролизного для биообъектов окружающей природной среды / О.А. Борис, С.Ю. Петрова, Т.Н. Гомолко, М.В. Анисович // Химическая безопасность. – 2017. – Т. 1, № 1. – С. 216–225. – DOI 10.25514/CHS.2017.1.11446.
21. Яковлева Ю.Н. Оценка генотоксичности лигнинных веществ как факторов риска для водных экосистем / Ю.Н. Яковлева, Р.М. Островская, Л.Н. Новикова // Экология. – 2004. – № 4. – С. 279–283.
22. Исследование высокодисперсных композиций гидролизного лигнина как носителей сорбционных систем / А.М. Морозов, Г.Н. Кононов, К.Л. Косарев, А.В. Кудряшов // Технологии и оборудование для переработки древесины. – М. : Московский государственный университет леса, 2013. – С. 93–98.
23. Hygienic evaluation of hydrolytic lignin waste, by using alternative test models / Kotelenets I.K., Voitovich A.M., Nadzharyan L.A., Gomolko T.N., Koneva I.I., Afonin V.Yu., Marusich N.I. // Hygiene and Sanitation – 2007. – P. 70–71.
24. Химические основы токсического действия тяжёлых металлов (обзор) / С.Г. Скугорева, Т.Я. Ашихмина, А.И. Фокина, Е.И. Лялина // Теоретическая и прикладная экология. – 2016. – № 1. – С. 4–13.
25. Гордин А.А. Исследование состава гидролизного лигнина Кировского биохимического завода / А.А. Гордин, Л.Н. Пшеничникова, О.А. Наговицына // Advanced Science. – 2017. – № 4(8). – С. 7.
26. Карпунин В.И. Исследование технологических режимов получения модифицированных кистроптит / В.И. Карпунин // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – 2017. – № 3(129). – С. 84–95.
27. Использование модифицированного лигнина для снижения токсичности древесных плит / И.В. Тимофеев, Д.В. Иванов, А.А. Леонович, С.М. Крутов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2018. – № 222. – С. 240–253. – DOI 10.21266/2079-4304.2018.222.240-253.
28. Formaldehyde emission from wood promoted by lignin in the presence of iron residues / Yu Fu, Yuan Zhu, Sheldon Q. Shi, Barry Goodell // Green Chem., 2022,24, 6631-6638. <https://doi.org/10.1039/D2GC02632E>.
29. Formaldehyde Emissions from Wood-Based Panels - Testing Methods and Industrial Perspectives / Luisa H. Carvalho, Fernão D. Magalhães and João M. Ferra // Formaldehyde: Chemistry, Applications and Role In Polymerization, 2012. <https://www.researchgate.net/publication/236273710>.
30. Гидрофобизация пластиков без связующих веществ гидролизным лигнином / А.В. Артёмов, В.Г. Бурындина, А.С. Ершова, А.Н. Ладыгина // Деревообрабатывающая промышленность. – 2023. – № 1. – С. 116–124.
31. Артёмов А.В. Модуль упругости при изгибе как показатель физико-механических свойств древесных пластиков без добавления связующих / А.В. Артёмов, А.В. Савиновских, В.Г. Бурындина // Системы. Методы. Технологии. – 2021. – № 1(49). – С. 67–71. – DOI 10.18324/2077-5415-2021-1-67-71.
32. Исследование упругих свойств композитов на основе ацетата целлюлозы и лигноцеллюлозных наполнителей / А.Е. Шкуро, В.В. Глухих, П.С. Захаров, Х.С. Абзальдинов // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2023. – № 1. – С. 32–36. – DOI 10.24412/2071-8268-2023-1-32-36.
33. Исследование санитарно-гигиенических показателей биоразлагаемых материалов на основе древесного сырья / А.В. Артёмов, А.В. Савиновских, В.Г. Бурындина, А.С. Ершова // Деревообрабатывающая промышленность. – 2021. – № 4. – С. 75–83.

## References

1. Dashkevich A.S. Accumulated environmental damage as a threat to environmental safety / A.S. Dashkevich, N.G. Zanko, E.G. Rakovskaya // MANEB Bulletin. – 2023. – Vol. 28, No. 4. – pp. 78–82.
2. Chuikov Yu.S. Problems of identification and elimination of objects of accumulated environmental damage in the Russian Federation / Yu.S. Chuikov, L.Yu. Chuikova // Waste and resources. – 2024. – Vol. 11, No. 1. – DOI 10.15862/04NZOR124.
3. Plotnikova G.P. The use of hydrolyzed lignin in the production of wood-polymer composites / G.P. Plotnikova, N.P. Plotnikov, E.A. Kuzminykh // Systems. Methods. Technologies. – 2013. – № 4(20). – Pp. 133–138.
4. Sudakova I.G. Methods of chemical and thermochemical processing of hydrolyzed lignin / I.G. Sudakova, A.V. Levdansky, B.N. Kuznetsov // Journal of the Siberian Federal University. Series: Chemistry. – 2021. – Vol. 14, No. 2. – pp. 263–275. – DOI 10.17516/1998-2836-0236.
5. Lora Ja.H. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials / Ja.H. Lora, W.G. Glasser // Journal of Polymers and the Environment. – 2002. – Vol. 10, No. 1–2. – P. 39–48.
6. Laurichesse S. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers / S. Laurichesse, L. Avérous // Progress in Polymer Science. – 2014. – Vol. 39, No. 7. – P. 1266–1290. – DOI 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004.
7. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects / H. Wang, B. Yang, Y. Pu, A. Ragauskas // Biore-source Technology. – 2019. – Vol. 271. – P. 449–461. – DOI 10.1016/j.biortech.2018.09.072.
8. Bertella S. Lignin Functionalization for the Production of Novel Materials / S. Bertella, J. S. Luterbacher // Trends in Chemistry. – 2020. – Vol. 2, No. 5. – P. 440–453. – DOI 10.1016/j.trechm.2020.03.001.
9. The use of chemically modified hydrolysis lignins as binders in the production of wood composites / I.G. Sudakova, Yu.Yu. Gavrilov, O.Yu. Fetisova, B.N. Kuznetsov // Journal of the Siberian Federal University. Series: Chemistry. – 2022. – Vol. 15, No. 4. – pp. 518–528. – DOI 10.17516/1998-2836-0314.
10. Karimov O.H. Promising areas of application of lignins in functional composite materials / O.H. Karimov // Industrial production and use of elastomers. – 2023. – № 3–4. – pp. 7–9. – DOI 10.24412/2071-8268-2024-1-7-9.
11. Yang W. Structure and properties of biodegradable wheat gluten bionanocomposites containing lignin nanoparticles / W. Yang, J.M. Kenny, D. Puglia // Industrial Crops and Products. – 2015. – Vol. 74. – P. 348–356. – DOI 10.1016/j.indcrop.2015.05.032.
12. Stupak D.P. Preparation and investigation of properties of wood-polymer composites with hydrolyzed lignin / D.P. Stupak

- pak, A.E. Shkuro, A.V. Artemov // The woodworking industry. – 2020. – No. 1. – pp. 72–80.
13. Alexy P. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties / P. Alexy, B. Koskova, G. Podstranska // Polymer. – 2000. – Vol. 41, No. 13. – P. 4901–4908.
14. Lignin-derived (nano)materials for environmental pollution remediation: Current challenges and future perspectives / M. Sajjadi, H. Ghafari, F. Ahmadpoor, M. Nasrollahzadeh // International Journal of Biological Macromolecules. – 2021. – Vol. 178. – P. 394–423. – DOI 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.165.
15. Multifunctional lignin-based nanocomposites and nanohybrids / E. Lizundia, M.H. Sipponen, L.G. Greca [et al.] // Green Chemistry. – 2021. – Vol. 23, No. 18. – P. 6698–6760. – DOI 10.1039/d1gc01684a.
16. Artemov, A.V. Investigation of the effect of hydrophobic and antiseptic additives in the form of hydrolyzed lignin on the performance properties of plastics without the addition of binders based on wood press materials / A.V. Artemov, V.G. Buryndin, A.S. Yershova // Conifers of the boreal zone. – 2024. – Vol. 42, No. 2. – pp. 63–72. – DOI 10.53374/1993-0135-2024-2-63-72.
17. Artyomov A.V., Yershova A.S., Burindin V.G., Yakimova A.B. Investigation of the effect of hydrolyzed lignin on the biostability of plastics without binders based on birch wood // The system. Methods. Technologies. – 2023. – № 2(58). – Pp. 165–171. – DOI 10.18324/2077-5415-2023-2-165-171.
18. Study of the effect and distribution of powdered hydrolyzed lignin in wood filler on the operational and aesthetic characteristics of plastic without the use of a binder / A. Artemov, V.G. Burindin, A.S. Ershova, P.S. Zakharov // Resources and Technology. – 2023. – Vol. 20, No. 4. – pp. 139–159. – DOI 10.15393/j2.art.2023.7303.
19. Novitskaya Yu.N. Possibilities of modification of hydrolyzed lignin in relation to its biological activity / Yu.N. Novitskaya, R.M. Ostrovskaya, L.N. Novikova // Izvestiya Irkutsk State University. Series: Biology. Ecology. 2009. Vol. 2, No. 1. – pp. 118–122.
20. Assessment of the toxicity of hydrolysis lignin for biological objects of the environment / O.A. Boris, S.Y. Petrova, T.N. Gomolko, M. V. Anisovich // Chemical safety. – 2017. – Vol. 1, No. 1. – pp. 216–225. – DOI 10.25514/CHS.2017.1.11446.
21. Yakovleva Yu.N. Assessment of the genotoxicity of lignin substances as risk factors for aquatic ecosystems / Yu.N. Yakovleva, R.M. Ostrovskaya, L.N. Novikova // Ecology. 2004. No. 4. pp. 279–283.
22. Study of highly dispersed compositions of hydrolyzed lignin as carriers of sorption systems / A.M. Morozov, G.N. Kononov, K.L. Kosarev, A.V. Kudryashov // Technology and equipment for wood processing. M. : Moscow State University of Forests, 2013, pp. 93–98.
23. Hygienic evaluation of hydrolytic lignin waste, by using alternative test models / Kotelenets I.K., Voitovich A.M., Nadzharyan L.A., Gomolko T.N., Koneva I.I., Afonin V.Yu., Marusich N.I. // Hygiene and Sanitation – 2007. – P. 70–71.
24. Chemical bases of toxic the effects of heavy metals (review) / S.G. Skugoreva, T.Ya. Ashikhmina, A.I. Fokina, E.I. Lyalina // Theoretical and applied ecology. – 2016. – No. 1. – pp. 4–13.
25. Gordin, A. A. Investigation of the composition of hydrolyzed lignin of the Kirov Biochemical Plant / A.A. Gordin, L.N. Pshenichnikova, O.A. Nagovitsyna // Advanced Science. – 2017. – № 4(8). – P. 7.
26. Karpunin V.I. Investigation of technological modes for producing modified fire plates. Karpunin // Journal of scientific publications of graduate students and doctoral students. – 2017. – № 3(129). – Pp. 84–95.
27. The use of modified lignin to reduce the toxicity of wood slabs / I.V. Timofeev, D.V. Ivanov, A.A. Leonovich, S.M. Krutov // Proceedings of the St. Petersburg Forestry Academy. – 2018. – № 222. – pp. 240–253. – DOI 10.21266/2079-4304.2018.222.240-253.
28. Formaldehyde emission from wood promoted by lignin in the presence of iron residues / Yu Fu, Yuan Zhu, Sheldon Q. Shi, Barry Goodell // Green Chem., 2022,24, 6631–6638. <https://doi.org/10.1039/D2GC02632E>.
29. Formaldehyde Emissions from Wood-Based Panels - Testing Methods and Industrial Perspectives / Luisa H. Carvalho, Fernão D. Magalhães and João M. Ferra // Formaldehyde: Chemistry, Applications and Role In Polymerization, 2012. <https://www.researchgate.net/publication/236273710>.
30. Hydrophobization of plastics without binders by hydrolysis lignin / A.V. Artemov, V.G. Buryndin, A.S. Ershova, A.N. Ladygina // The woodworking industry. - 2023. – No. 1. – pp. 116–124.
31. Artyomov A.V. Modulus of elasticity under bending as an indicator of the physico-mechanical properties of wood plastics without the addition of binders / A.V. Artyomov, A.V. Savinovskikh, V.G. Buryndin // Systems. Methods. Technologies. – 2021. – № 1(49). – Pp. 67–71. – DOI 10.18324/2077-5415-2021-1-67-71.
32. Investigation of elastic properties of composites based on cellulose acetate and lignocellulose fillers / A.E. Shkuro, V.V. Glukhykh, P.S. Zakharov, H.S. Abzaldinov // Industrial production and use of elastomers. – 2023. – No. 1. – pp. 32–36. – DOI 10.24412/2071-8268-2023-1-32-36.
33. Study of sanitary and hygienic indicators of biodegradable materials based on wood raw materials / A.V. Artemov, A.V. Savinovskikh, V.G. Burindin, A.S. Ershova // The woodworking industry. – 2021. – No. 4. – pp. 75–83.