К. М. Даньшина,

старший науковий співробітник Харківського НДІСЕ,
м. Харків, Україна

Т. А. Філоненко,

судовий експерт Харківського НДІСЕ, м. Харків, Україна,
e-mail: limbo5@ukr.net

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСНОГО ЕКСПЕРТНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОЛІЗНОГО ЛІГНІНУ

У статті розглянуто питання щодо особливостей комплексного експертного дослідження лігніну. При мікроскопічному вивченні у складі усіх наданих на дослідження зразках виявлено незначні за розмірами частки деревини коричневого кольору з різними відтінками та конгломератики коричневого кольору. Крім того, мацеровані частки кожної із наданих на дослідження речовин містять залишки рослинних об'єктів. Якісною реакцією на лігнін встановлено наявність у складі молекул, наданих на дослідження речовин, коніферилальдегідної групи та структурного ланцюга, що є характерним для лігніну. Проведеними якісними хімічними реакціями встановлено, що у всіх наданих на дослідження зразках лігніну виявлено іони заліза, кальцію, магнію, алюмінію та сульфат-іони, що є характерним для якісного складу рослинної сировини. Доведено, що подальші дослідження лігніну мають проводитись у чітко визначеному порядку, а саме: визначення кількісного вмісту вуглецю; визначення кількісного вмісту сухої речовини та гігроскопічної вологи; визначення зольності; визначення кількісного вмісту кальцію; визначення кількісного вмісту магнію; визначення кількісного вмісту заліза.

Ключові слова: лігнін, мікроскопічні дослідження, якісні реакції, властивості, вміст речовин.

Постановка наукової проблеми. Питання забезпечення якості навколишнього середовища в Україні пов'язане зі зменшенням навантаження на довкілля відходами різного походження. Проблема утилізації відходів промисловості зумовлена зменшенням деяких видів ресурсів і можливістю виготовлення продукції зі вторинної сировини з меншими витратами виробництва та високою якістю кінцевого продукту. За своєю економічною та технічною сутністю утилізація відходів тісно пов'язана із низкою заходів щодо охорони навколишнього середовища та раціонального використання природних ресурсів¹.

---

¹ Шмандий В. М., Пляцук Д. Л. Передумови побудови моделі імовірнісного розподілу забруднюючих речовин в атмосфері. *Науковий журнал «Екологічна безпека»*. Кременчук : КрНУ. 2014. № 2 (18). С. 56–60. Повзун О. І., Подкопасев С. В., Вірич С. О., Горячева Т. В., Дорох С. Г. Утилізація полімерного та лісохімічного

До підприємств, що працюють на відходах виробництва, можна віднести гідролізні заводи. На гідролізних заводах переробляють головним чином відходи лісопильних і деревообробних підприємств: тирсу, здрібнені відходи лісопилення (обаполи, рейки) і дерев'яну деревину з метою отримання, у тому числі, і такого товарного продукту, як гідролізний лігнін. У технологіях виробництва лігніну на основі відходів рослинної сировини використовують різні методи, які впливають на його властивості¹.

Аналіз основних досліджень і публікацій. При переробці рослинної сировини комплексним методом відбувається повний гідроліз полісахаридів, а лігнін залишається у вигляді нерозчинного залишку, вологість якого становить 20 %. При комплексній переробці хвойної деревини на целюлозу та інші продукти, коли передбачено гідроліз тільки полісахаридів геміцелюлоз, утворюється розчинний у воді лігнін. Технічний або гідролізний лігнін після гідролізу розведеними кислотами залишається нерозчинним у воді, але відщеплюється невеличка кількість активних груп, які утворюють метиловий спирт, формальдегід, оцтову та мурашину кислоти. У відходах даного виробництва крім гідролізного лігніну присутні залишки рослинної тканини².

Проблеми використання відходів деревини розглянуті у наукових працях учених, серед яких: М. С. Габрель, Г. Г. Гелетука, Т. А. Железна, М. М. Жовнір, А. М. Дейнека, П. Р. Пуцентейло, М. Б. Свинтух³ та інші. Однак у роботах зазначених авторів не приділялась увага комплексному експертному дослідженню лігніну.

Мета статті – окреслити особливості комплексного експертного дослідження лігніну.

Виклад основного матеріалу дослідження. Незважаючи на розвиток технологій переробної промисловості, питання щодо утворення відходів, які є шкідливими для навколишнього середовища, залишається

виробництва у дорожньому будівництві. *Екологічна безпека.* № 2/2016(22). С. 102–111.

¹ Кальнина В. К., Бейнарт І. І., Таубін Б. М. Рижский способ гидролиза. Под ред. П. Н. Одинцова. Рига : Издательство Академии наук Латвийской ССР, 1961. 107 с.

² Басюк Б. І., Ободович О. М., Луніна А. О. Аналіз методів переробки відходів рослинної сировини в технологіях виробництва гідролізного спирту, фурфуролу та лігніну. *Пром. теплотехніка.* 2007. Т. 29. № 6. С. 33–45.

³ Габрель М. С. Виробництво твердого біопалива в Україні: стан та перспективи розвитку. *Науковий вісник НЛТУ України.* 2011. Вип. 21.9. С. 126–131; Гелетука Г. Г., Железна Т. А., Жовнір М. М. Оцінка енергетичного потенціалу біомаси в Україні. Ч. 1. Відходи сільського господарства та деревинна біомаса. *Промислова теплотехніка.* 2010. Т. 32. № 5. С. 58–65; Дейнека А. М. Лісове господарство: еколого-економічні засади розвитку : монографія. Київ : Знання. 2009. 350 с.; Пуцентейло П. Р., Свинтух М. Б. Енергетичний потенціал використання деревних відходів в Україні. *Сталий розвиток економіки.* Міжнародний науково-виробничий журнал. 2'2013(19). С. 190–195.

відкритим. Поряд із проблемою забруднення навколишнього середовища постає проблема незаконного виробництва лігніну гідролізної марки Л-4 з метою реалізації його на споживчому ринку за завищеними цінами. Саме тому екологами та працівниками правоохоронних органів порушено кримінальне провадження та підготовлене клопотання щодо призначення судової експертизи матеріалів, речовин та виробів. Для вирішення поставлених слідчим у судовій експертизі питань були необхідні знання у галузях судово-хімічної та судово-біологічної експертиз, тому проводилась судова комплексна експертиза з дослідження речовин хімічних виробництв і спеціальних хімічних речовин та об'єктів рослинного походження.

При експертному дослідженні наданих зразків, а саме мікроскопічному дослідженні, використано методику дослідження об'єктів рослинного походження із застосуванням стереомікроскопу МБС-9 (відбите світло, збільшення 48^x) та мікроскопу «Ампівал» (прохідне світло, збільшення 210^x, середовище — гліцерин). При дослідженні у полі зору стереомікроскопу МБС-2 у складі усіх наданих на дослідження зразках виявлено незначні за розмірами частки деревини коричневого кольору з різними відтінками та конгломератики коричневого кольору. Методом мацерації у полі зору мікроскопу «Ампівал» досліджували спеціально оброблені проби наданих речовин. Мікропроби наданих на дослідження речовин обробляли концентрованою азотною кислотою, двічі промивалися дистильованою водою, після чого готували препарати в гліцерині. При мікроскопічному дослідженні підготовлених препаратів встановлено, що мацеровані частки кожної із наданих на дослідження речовин містять:

- залишки рослинних об'єктів у вигляді шматків судин з багаточисельними порами, що є характерним для листяних порід дерев;
- залишки механічних тканин, трахеїд з крупними обрамленими порами, які розташовані в один ряд, що є характерним для хвойних порід дерев;
- інші частки рослинного походження.

Після проведення мікроскопічного дослідження, враховуючи дані, наведені у постанові ініціатора експертизи та результати зовнішнього огляду експерти припустили, що надані на дослідження речовини є лігніном. Для підтвердження даного припущення була проведена якісна реакція на лігнін. Частини наданих на дослідження речовин окремо із кожного пакета (всього пакетів — 6) просочувалися 12 % розчином соляної кислоти. Надлишки кислоти відбиралися фільтрувальним папером. На підготовлені таким способом залишки окремо краплями наносили 5 % етанольний розчин флороглюцину, після чого частки речовини із кожного пакету забарвились у пурпурно-червоний колір. Таким чином, якісною хімічною реакцією встановлено наявність у складі молекул, наданих на дослідження речовин, коніферилальдегідної групи та структурного ланцюга, що є характерним для лігніну. На основі

отриманої інформації зроблено висновок, що надані на дослідження речовини є продуктом синтезу наземних частин рослин — лігніном.

У подальшому методом просіювання із використанням набору лабораторних сит визначався фракційний склад представлених зразків лігніну. Результати проведеного дослідження дозволили встановити, що найменше у всіх наданих на дослідження зразках часточок розміром від 0,5 до 1,0 мм (9,3 — 12,5%), а найбільше часточок розміром від 1,0 до 5,0 мм.

Для встановлення якісного елементного складу наданих на дослідження лігнінів, їх частини окремо поміщалися у фарфорові тиглі, додавали по 2 см³ концентрованої сірчаної кислоти, нагрівали на водяній бані та додавали по 2 см³ дистильованої води. Отримані суміші ретельно перемішували та окремо фільтрували через паперові фільтри у конічні колби. Кожний тигель і фільтр промивали 3 см³, приєднуючи промивні води до кожного із фільтратів, відповідно. Кожен із фільтратів ділили на кілька частин, з якими проводили характерні якісні хімічні реакції:

— додаванням розчину аміаку та розчину сульфосаліцилової кислоти в усіх 6-ти отриманих сумішах виявлено іони заліза (з'явилося коричнево-червоне забарвлення) у складі наданих на дослідження лігнінів;

— додаванням послідовно розчинів аміаку, хлориду амонію та оксалату амонію в усіх 6-ти отриманих сумішах виявлено іони кальцію, оскільки після додавання розчинів спочатку з'явилося помутніння білого кольору, яке поступово перетворилося в білий мілко кристалічний осад, який не розчиняється при додаванні концентрованої оцтової кислоти, але легко розчиняється при додаванні азотної кислоти;

— додаванням послідовно розчинів хлориду амонію, фосфату натрію, аміаку в усіх 6-ти отриманих сумішах виявлено іони магнію, про що свідчить поява помутніння білого кольору, яке поступово перетворилося в білий мілко кристалічний осад, який розчиняється при додаванні оцтової кислоти;

— додавали послідовно надлишок 20 % розчину гідроксиду натрію та порошок хлориду амонію; отримані суміші нагрівали до кипіння, після чого спостерігали утворення драглистого осаду білого кольору, який розчиняється в надлишку розчинів мінеральних кислот; дана якісна хімічна реакція доводить наявність у наданих на дослідження зразках лігніну іонів алюмінію;

— додаванням послідовно розчину соляної кислоти та 5 % розчину хлориду барію в усіх 6-ти отриманих сумішах виявлено сульфат-іони, оскільки після додавання розчинів спочатку з'явилося помутніння білого кольору, яке поступово перетворилося в осад білого кольору, що не розчиняється у мінеральних кислотах.

Таким чином, проведеними якісними хімічними реакціями встановлено, що у всіх наданих на дослідження зразках лігніну виявлено іони заліза, кальцію, магнію, алюмінію та сульфат-іони, що є характерним для якісного складу рослинної сировини.

Наступні дослідження проводилось у чітко визначеному порядку, а саме:

- визначення кількісного вмісту вуглецю;
- визначення кількісного вмісту сухої речовини та гігроскопічної вологи;
- визначення зольності;
- визначення кількісного вмісту кальцію;
- визначення кількісного вмісту магнію;
- визначення кількісного вмісту заліза.

Визначення кількісного вмісту вуглецю проводилось у фракціях менше 0,25 мм (по три проби із кожного об'єкта) всіх наданих на дослідження зразків лігніну. На аналітичних вагах відбиралися наважки по 0,005 г зазначених фракцій усіх наданих на дослідження зразків лігніну та поміщалися в конічні колби, ємністю 100 см³, заливалися 15,0 см³ 0,1 N розчину хромовокислого калію. Екстрагування проводилось протягом 1 години у сушильний шафі при температурі +165 °C. Після охолодження до кожної отриманої суміші додавали по 1 см³ 1 % розчину фенілантранілової кислоти та титрували 0,2 N розчином солі Мора. Результати дослідження показали, що вміст вуглецю у наданих на дослідження пробах становить від 57,0 % до 60,6 %.

Величина гігроскопічної вологи та сухої речовини визначалась після висушування при температурі +105 °C до постійної маси наважок по 1,000 г кожного із наданих зразків лігніну. У результаті проведеного дослідження встановлено, що вміст гігроскопічної вологи у зразках коливається від 45,36 % до 55,45 %, а сухої речовини — від 44,55 % до 54,64 %.

Визначення зольності проводили після висушування зразків лігніну, коли повітряно-сухі наважки (по 1,000 г) у керамічних тиглях поміщали до муфельної печі та витримували при температурі +750 °C протягом 2 годин. Вміст золи у наданих на дослідження зразках коливається від 6,83 % до 13,78 %.

Визначення вмісту кальцію, магнію та заліза проводилось у фракціях лігніну менше 0,25 мм (по три проби з кожного об'єкта). Наважки лігнінів після визначення зольності кількісно переносили у конічні колби, заливали 10 см³ 10 % розчином соляної кислоти та доводили до кипіння. Після охолодження суміші фільтрували у мірні колби на 25 см³, фільтр і осад промивали дистильованою водою та приєднували до отриманих фільтратів. Після такої підготовки проби використовували для визначення кількісного вмісту кальцію, магнію та заліза.

Для визначення кількісного вмісту кальцію із кожної мірної колби за допомогою піпетки Мора відбирали по 10 см³ солянокислого розчину, який переносили у скляний стаканчик, додавали по 1–2 краплі індикатору метил-роту, а потім по краплинах — 10 % водного розчину аміаку до зміни забарвлення індикатору. Після цього стаканчики нагрівали на електричній плитці до появи першої бульбашки. Суміші фільтрували у

конічні колби, стаканчик та фільтр декілька разів промивали дистильованою водою до об'єму фільтрату 150 см^3 . До отриманого фільтрату у кожен колбу додавали 5 см^3 20 % розчину їдкого натрію, по 1 см^3 1 % розчину сульфиду натрію та 5% розчину солянокислого гідроксил аміну, після чого додають індикатор — сухий хромоген темно-синій. Отримані суміші титрують 0,02 М розчином комплексну-III, та розраховують вміст кальцію на суху наважку. Розрахунки показали, що вміст кальцію у наданих на дослідження зразках лігніну становить від 1,53 % до 1,83 %.

Для визначення вмісту магнію у кожен із колб, де визначався кількісний вміст кальцію, поміщався фрагмент паперу Конго, краплями додавали 10 % розчин соляної кислоти до змїну кольору паперу від червоного до синього. Після цього суміш нагрівали до появи на стінках колб парів конденсату, додавали краплями 10 % розчин аміаку до появи червоного кольору паперу Конго, а потім — хлоридно-аміачний буферний розчин з $\text{pH} = 10$ по 20 см^3 . Суміш титрують комплексом-III після додавання індикатору хромогену чорного та розраховують вміст магнію. Розрахунки свідчать, що вміст магнію у наданих на дослідження зразках лігніну становить від 0,21 % до 0,28 %.

Для визначення кількісного вмісту заліза із мірної колби на допомогу піпетки Мора відбирали по 10 см^3 солянокислого розчину та поміщали у скляний стаканчик, додавали краплями 10 % розчин аміаку до появи осадів полуторних окислів і додавали 5 см^3 1 N розчину соляної кислоти. Суміш нагрівали до температури $+60...70\text{ }^\circ\text{C}$, додавали індикатор — 1 см^3 розчину 1 % сульфосаліцилової кислоти, титрували у гарячому стані 0,02 М розчином комплексну-III та розраховували вміст заліза. Розрахунки доводять, що вміст магнію у наданих на дослідження зразках лігніну становить від 1,2 % до 1,9 %.

Висновки. За результатами проведених досліджень встановлено, що надані на опрацювання речовини співпадають між собою за зовнішнім виглядом, що підтверджено мікроскопічним дослідженням. Збігаються зразки також за вмістом у їх складі іонів заліза, кальцію, магнію, алюмінію та сульфат-іонів. Перераховані ознаки, що співпадають, за криміналістичною значимістю є родовими, а надані на дослідження зразки лігніну мають між собою спільну родову належність. Однак ці зразки різняться між собою за кількісним вмістом сухої речовини та гігроскопічної вологи, за зольністю, кількісним вмістом вуглецю, заліза, магнію, кальцію. Такі розбіжності можуть пояснюватись як різними джерелами походження наданих на дослідження лігнінів, так і технологічними особливостями їх виготовлення, умовами зберігання тощо. Враховуючи викладене, вирішити питання щодо встановлення спільної (різної) групової належності наданих на дослідження зразків та чи складали вони раніше єдину масу, не є можливим.

На основі отриманих даних також можна зробити висновок щодо відповідності характеристик зразків лігніну показникам, які містяться у

технічній документації на даний продукт¹, а саме: кількісному вмісті вуглецю, іонів кальцію, магнію, заліза, золи, гігроскопічної вологи, сухої речовини, але надані на дослідження зразки не відповідають показнику кількісного вмісту часток, розмірами: менше 0,25 мм; від 0,25 до 0,50 мм; від 0,5 до 1,0 мм.

References

- Basiuk, B. I., Obodovych, O. M., Lunina, A. O. (2007). Analiz metodiv pererobky vidkhodiv roslynnoi syrovyny v tekhnolohiiakh vyrobnytstva hidroliznoho spyrtu, furfurolu ta lihninu. *Prom. teplotekhnika*. T. 29. № 6. 33–45 [in Ukrainian].
- Basiuk, B. I., Obodovych, O. M., Lunina, A. O. (2007). Analiz metodiv pererobky vidkhodiv roslynnoi syrovyny v tekhnolohiiakh vyrobnytstva hidroliznoho spyrtu, furfurolu ta lihninu. *Prom. teplotekhnika*. T. 29. № 6. 33–45 [in Ukrainian].
- Deineka, A. M. (2009). *Lisove hospodarstvo: ekolohe-ekonomichni zasady rozvytku*. Kyiv: Znannia [in Ukrainian].
- Deineka, A. M. (2009). *Lisove hospodarstvo: ekolohe-ekonomichni zasady rozvytku : monohrafiia*. Kyiv: Znannia [in Ukrainian].
- GOST 26177–84*. Korma. Kombikorma. Metod opredeleniya lignin. Moskva: Izdatel'stvo standartov. 1984. 3 s.
- Habrel, M. S. (2011). Vyrobnystvo tverdogo biopalyva v Ukraini: stan ta perspektyvy. *Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy*. Vyp. 21.9. 126–131 [in Ukrainian].
- Heletukha, H. H., Zhelezna, T. A., Zhovmir, M. M. (2010). Otsinka enerhetychnoho potentsialu biomasy v Ukraini. Ch. 1. Vidkhody silskoho hospodarstva ta derevynna biomasa. *Promyslova teplotekhnika*. T.32. № 5. 58–65 [in Ukrainian].
- Kal'nina, V. K., Beynart, I. I., Taubin, B. M. (1961). *Rizhskiy sposob gidroliza*. Pod red. P. N. Odintsova. Riga : Izdatel'stvo Akademii Nauk Latvyskoy SSR, 107 s.
- Povzun, O. I., Podkopaiev, S. V., Virych, S. O., Horiacheva, T. V., Dorokh, S. H. Utylizatsiia polimernoho ta lisokhimichnoho vyrobnytstva u dorozhnomu budivnytstvi. *Ekolohichna bezpeka*. № 2/2016(22). 102–111 [in Ukrainian].
- Putsentailo, P. R., Svyntukh, M. B. (2013). Enerhetychnyi potentsial vykorystannia derevnykh vidkhodiv v Ukraini. *Stalyi rozvytok ekonomiky. Mizhnarodnyi Naukovo-vyrobnychi zhurnal*. 2'2013(19). 190–195 [in Ukrainian].
- Shmandyi, V. M., Pliatsuk, D. L. (2014). Peredumovy pobudovy modeli imovirnisnoho rozpodilu zabrudniuuchykh rehovyn v atmosferi. *Naukovyi zhurnal «Ekolohichna bezpeka»*. Kremenchuk: KrNU. № 2 (18). 56–60 [in Ukrainian].

К. М. Даньшина, Т. А. Филоненко

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСНОГО ЭКСПЕРТНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

В статье рассмотрен вопрос, который касается особенностей комплексного экспертного исследования лигнина. Подчеркнуто, что при микроскопическом исследовании в составе всех направленных на исследование образцах, выявлены незначительные по размеру частички древесины коричневого цвета с разными оттенками и конгломератики коричневого цвета. Кроме того,

---

¹ ГОСТ 26177–84. Корма. Комбикорма. Метод определения лигнина. Москва : Издательство стандартов. 1984. 3 с.

мацерованные части каждого из направленных на исследование веществ содержат остатки растительных объектов. Качественной реакцией на лигнин установлено наличие в составе молекул, предоставленных на исследование веществ, кониферилальдегидной группы и структурной цепочки, что является характерным для лигнина. Проведенными качественными реакциями обнаружено, что во всех направленных на исследование образцах лигнина выявлены ионы железа, кальция, магния, алюминия и сульфат-ионы, которые характеризуют качественный состав растительного сырья. Определено, что дальнейшие исследования лигнина должны проводиться в четко установленном порядке, а именно: определение количественного содержания углерода; определение количественного содержания сухих веществ и гигроскопической влаги; определение зольности; определение количественного содержания кальция; определение количественного содержания магния; определение количественного содержания железа.

Ключевые слова: лигнин, микроскопические исследования, качественные реакции, свойства, содержание веществ.

K. Danshina, T. Filonenko

FEATURES OF A COMPREHENSIVE FORENSIC RESEARCH OF HYDROLYZED LIGNIN

The article deals with the peculiarities of complex expert research of lignin, since knowledge of the forensic and chemical and forensic examinations was required. It was noted that in the microscopic study, all of the samples submitted for research revealed small particles of brown wood with different shades and brown conglomerates. The maceration method investigated specially processed samples of the substances provided. A qualitative reaction to lignin revealed the presence of molecules provided for the study of substances, the conifer aldehyde group and the structural chain that is characteristic of lignin. Qualitative reactions revealed that iron, calcium, magnesium, aluminum and sulfate ions were identified in all lignin samples, which characterizing qualitative composition of vegetable raw materials. It has been determined that further studies of lignin should be carried out in a well-established manner, namely: determination of carbon content; quantitative determination of solids and hygroscopic moisture; determination of ash content; determination of the quantitative content of calcium; quantitative determination of magnesium; determination of quantitative content of iron.

Keywords: lignin, microscopic investigations, qualitative reactions, properties, content of substances.

Надійшла до редколегії 29.06.2019