

СПЕЦИФИКА ИЗМЕНЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЛЬНОВОЛОКНА ПРИ РЕГУЛИРУЕМОЙ БИОКАТАЛИЗИРУЕМОЙ ДЕСТРУКЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ ПОЛИУГЛЕВОДОВ

С.В. Алеева, О.В. Лепилова, П.Ю. Курзанова, С.А. Кокшаров

Светлана Владимировна Алеева*, Ольга Владимировна Лепилова, Сергей Александрович Кокшаров
Научно-инновационный отдел, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1,
Иваново, Российская федерация, 153045
E-mail: sva@isc-ras.ru *, lov@isc-ras.ru, ksa@isc-ras.ru

Полина Юрьевна Курзанова

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский проспект, 7, Иваново, Российская федерация, 153000
E-mail: polina.kurzanova@bk.ru

С использованием электрооптического метода динамического рассеяния света осуществлена оценка наноразмерного состояния гидрозоля гомогенных и промышленных целлюлазных препаратов. Сопоставлено влияние размера глобулы белковых катализаторов и длительности их воздействия на ровницу чесаного льняного волокна. Прослежена взаимосвязь в изменении равновесного поглощения сорбционного маркера (метиленовый синий) и остаточного содержания в льняном волокне гемицеллюлозных соединений. На основании сравнительного анализа эффективности действия биокатализаторов в гомогенных и промышленных целлюлазных препаратах выявлено определяющее влияние размера глобулы на эффективность повышения сорбционных свойств льняного волокна. Применение гомогенных энзимов с различающимися размерными параметрами позволило выделить в результатах воздействия промышленной полиферментной композиции вклад целевой модификации микрофибриллярной структуры элементарных волокон и воздействия белковых катализаторов на гемицеллюлозные соединения в связующих веществах, скрепляющих элементарные волокна в лубяные пучки (льняные волокнистые комплексы). Анализ совокупности полученных экспериментальных данных позволил обосновать принципы подбора биокатализаторов для увеличения сорбционной способности льняных волокнистых материалов за счет развития мезопорового пространства элементарных волокон и регулируемой аморфизации межволоконных связующих веществ в структуре льняных комплексов. Обязательным условием аморфизации льняного волокна является применение целлюлолитических ферментов, размер глобулы которых обеспечивает возможность проникновения в мезопоровые пространства элементарных льняных волокон. При этом экспериментально установлено, что присутствие крупных изоформ целлюлолитических или гемицеллюлазных белковых катализаторов может способствовать развитию внутреннего объема межволоконных связующих веществ при соблюдении допустимого снижения содержания гемицеллюлозных соединений не ниже 10 масс.%.

Ключевые слова: льняное волокно, сорбционная способность, биомодификация, наноразмерные изоформы ферментов, сорбция молекулярных маркеров, метиленовый синий, содержание гемицеллюлоз, подбор биокатализаторов

SPECIFICITY OF CHANGE IN SORPTION CAPACITY OF FLAX FIBER UNDER REGULABLE BIO-CATALYTICAL DESTRUCTION OF NEUTRAL CARBOHYDRATES

S.V. Aleeva, O.V. Lepilova, P.Yu. Kurzanova, S.A. Koksharov

Svetlana V. Aleeva *, Olga V. Lepilova, Sergey A. Koksharov

Research and Innovation Sector. G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS. Akademicheskaja st., 1, Ivanovo, 153045, Russia.

E-mail: sva@isc-ras.ru *, lov@isc-ras.ru, ksa@isc-ras.ru

Polina Yu. Kurzanova

Department of Chemistry and Technology of Macromolecules Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: polina.kurzanova@bk.ru

Evaluation of the nano sizes of hydrosols from homogeneous cellulosic and industrial products was made using dynamic light scattering method. The influence of the size of the globule of protein catalysts and the duration of their action on the roving of carded flax fiber was compared. The correlation between the change in the equilibrium absorption of sorption marker (methylene blue) and residual content in the fiber of hemicelluloses was monitored. On the basis of a comparative analysis of the efficiency of biocatalysts in industrial homogeneous and cellulosic preparations it was revealed that globule size influences on the efficiency of sorption properties of flax fibers. The use of homogeneous enzymes with differing sized parameters has allowed isolating the contribution of the target enzymatic modification as in the microfibrillar structure of elementary fibers and for modification the hemicelluloses in the binding substance fixing the elementary fibers in the bast bundles (the linen fibrous complexes). The principles of selection of biocatalysts to increase sorption capacity in flax fiber sorbents were revealed. It was found that the sorption capacity of flax fiber sorbents increases due to the development of mezopore space in elementary fibres and regulable amorphization of interfiber binders in the structure of the linen complex. The research revealed that the amorphization of flax fiber took place only when the cellulases was used. The size of their globules enables the penetration of these enzymes into mesopores of elementary flax fibres. It was established experimentally that the presence of large isoforms of cellulases or hemicellulases can promote as the development of the internal volume into the fibre binders and also conservation the permissible level of reduction of the hemicelluloses amount in flax fibres is not less than 10 mass.%.

Key words: flax fiber, sorption capacity, bio-modification, nano sized isoforms of enzymes, sorption of molecular markers, methylene blue, content of hemicelluloses, selection of biocatalysts

Для цитирования:

Алеева С.В., Лепилова О.В., Курзанова П.Ю., Кокшаров С.А. Специфика изменения сорбционной способности льноволокна при регулируемой биокатализируемой деструкции нейтральных полиуглеводов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 80–85

For citation:

Aleeva S.V., Lepilova O.V., Kurzanova P.Yu., Koksharov S.A. Specificity of change in sorption capacity of flax fiber under regulable bio-catalytical destruction of neutral carbohydrates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 2. P. 80–85

С учетом современных тенденций в решении проблем охраны окружающей среды и очистки жидкофазных и газовых систем от загрязнений возрастает актуальность создания сорбентов, одновременно

удовлетворяющих критериям высокой эффективности и экономичности. Преимуществами применения в этих целях природного (в том числе растительного) сырья являются его доступность и дешевизна. Одно

из направлений повышения технологической эффективности заключается в поиске рациональных сырьевых источников. Сопоставляются варианты использования древесных опилок, шелухи чечевицы, пшеницы, горчицы или риса, измельченных папоротника или топинамбура, косточек абрикоса, оливок, ореховой скорлупы и скорлупок каштанов, волокон агавы американской или кокосового ореха, лузги подсолнечника, отходов сахарного тростника и фруктов, хлопковой шелухи и других растительных материалов [1-3].

Сорбционные свойства материалов могут быть улучшены также путем модификации исходной структуры сырья. В полной мере это относится к сорбентам на основе льняных волокнистых материалов [4], которые, как известно, обладают многоуровневой организацией строения элементарных и комплексных волокон и распределения в их структуре полимерных компонентов (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы, пектин, полипептиды). В частности, после обработки льноволокнистого сырья раствором соляной и ортофосфорной кислот сорбция ионов меди возрастает с 25 мг/г до 36 и 34 мг/г соответственно, а при воздействии гидроксида натрия до 40 мг/г [5]. Имеются сведения [6] о повышении в 1,45 раза сорбции ионов меди сорбентами на основе короткого льноволокна после воздействия протеолитических ферментов, а также в 1,63 раза после обработки композицией гидролитических ферментов (целлюлаз, эстераз и пектиназ) и в 1,74 раза при усилении композиции ферментами гемицеллюлазного действия. Однако связь эффектов с глубиной структурных и химических преобразований в волокне не проанализирована.

Важно учесть, что методы биохимической модификации позволяют не только избирательно расщеплять определенные виды полимерных соединений, что принято связывать с проявлением субстратной специфичности ферментов. Весомое преимущество состоит в возможности ограничения структурного уровня действия биопрепаратов в системе льноволокнистых материалов. Регулирующим фактором при этом является размер глобулы белковых катализаторов, величина которого для изоформ ферментов одинакового субстратного действия, но отличающихся видом микробиологического продуцента, может варьировать от 3...7 до 50...100 нм. С учетом данного критерия обоснованы [7] подходы к структурному регулированию биоподготовки льноволокна для повышения его прядомых свойств в текстильном производстве. В данной работе предполагается выявить закономерности биодеструкции полимеров, способствующей возрастанию сорбционной активности льняных материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объект исследования – суровая ровница чесаного льноволокна №16. В работе использованы промышленный целлюлазный препарат (ЦП) – ЗАО «Энзим» (г. Ладыжин, Винницкая обл., Украина), а также препараты гомогенных биокатализаторов фирмы ICN: две изоформы целлюлолитического фермента *эндо-1,4-β-глюканаза* микроскопических грибов *Aspergillus niger* (EG₁) и *Aspergillus oryzae* (EG₂), гемицеллюлозный фермент *эндо-1,3(4)-β-эндогалактаназа* грибов *Trichoderma viride* (GAL). Согласно представленным на рис. 1 результатам оценки наноразмерного состояния гидрозоля биопрепаратов методом динамического светового рассеяния, проведенной с учетом рекомендаций [8], целлюлазные препараты EG₁ и EG₂ характеризуются отличающимися на порядок размерами глобулы. Аналогичную мономодальную зависимость демонстрирует препарат GAL с максимумом в области 30 нм. Для препарата ЦП получена бимодальная зависимость, оцифровка которой отражает наличие фракций с малыми и крупными размерами глобулы при соотношении величин относительного объема дисперсной фазы 40:60%.

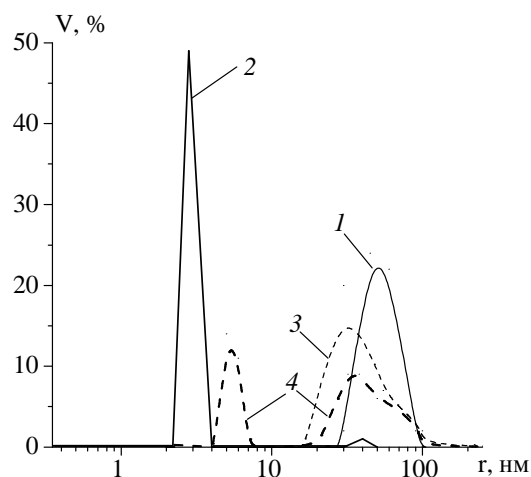


Рис. 1. Распределение по размеру частиц (r) величины относительного объема дисперсной фазы (V) в растворах ферментных препаратов: 1- EG₁; 2- EG₂; 3- Gal; 4- ЦП
Fig. 1. The size distribution of particles (r) the value of relative volume of disperse phase (V) in enzyme solutions: 1- EG₁; 2- EG₂; 3- Gal; 4- CP

Биообработку волокна осуществляли при оптимальных для проявления каталитической активности ферментов значениях температуры 40 °С и pH 5,5 с варьированием длительности до 2 ч. Концентрацию биопрепаратов в рабочих растворах под-

бирали для обеспечения одинакового уровня активности деполимераз (325 ед./мл) в вискозиметрическом эксперименте с тестовыми субстратами [9]. Для удаления водорастворимых продуктов биодеструкции образцы подвергали пятикратной промывке водой при 20 °С в течение 10 мин, контролируя отсутствие экстрагируемых сахаров в последней промывочной ванне с применением электрохимического (амперометрия) тестового анализа уровня глюкозы в растворе на приборе Сателлит плюс.

Сорбционная способность волокна оценена согласно ГОСТ 13144-79 по величине равновесной сорбции метиленового синего ($A_{МС}$, мг/г) – молекулярного маркера для определения величины объема мезопоровых пространств сорбента.

Контроль содержания гемицеллюлоз (ГЦ, масс. %) осуществляли в соответствии с методическими указаниями, представленными в работе [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные рис. 2 демонстрируют отличие в действии сопоставляемых гомогенных целлюлазных препаратов. Поскольку при набухании элементарного льняного волокна в растворе биопрепарата мезопоровые пространства в поперечнике возрастают максимально до 25...30 нм, ферменты изоформы EG_1 не могут внедриться в его структуру. Их действие ограничивается зоной межклеточных связующих веществ в льняных комплексах. В то же время малогабаритные глобулы изоформы EG_2 вместе с поглощаемой влагой способны проникать к целлюлозным фибриллам и, проявляя каталитическую активность, обеспечивают прирост внутреннего свободного объема субстрата. Зависимость сорбционной способности волокна от времени биобработки имеет вид:

$$A_{МС}(EG_2) = 20,3 + 24,677t - 7,407 \cdot t^2, R^2 = 0,9965. \quad (1)$$

Закономерное замедление структурных преобразований обусловлено ограничением подвижности молекул ферментов при встрече с кристаллитными образованиями целлюлозных фибрилл [11].

Объектом воздействия препарата EG_1 , очевидно, являются макромолекулы β -глюканов, галактана и глюкоманнана, на долю которых приходится 72 масс.% гемицеллюлозных соединений комплексного (технического) льноволокна. Это обусловлено способностью фермента *эндо-1,4- β -глюканаза* катализировать гидролиз 1,4-глюкозидной связи в цепи основных валентностей полиуглеводов, независимо от стереоизомерной формы пиранозного кольца, а так же 1,2- и 1,3-связей в боковых ответвлениях [12].

Причем, в начальные 20...30 мин деструкция полимеров сопровождается нарастанием сорбционной емкости материала, а в дальнейшем сорбция снижается до 25% от исходного уровня.

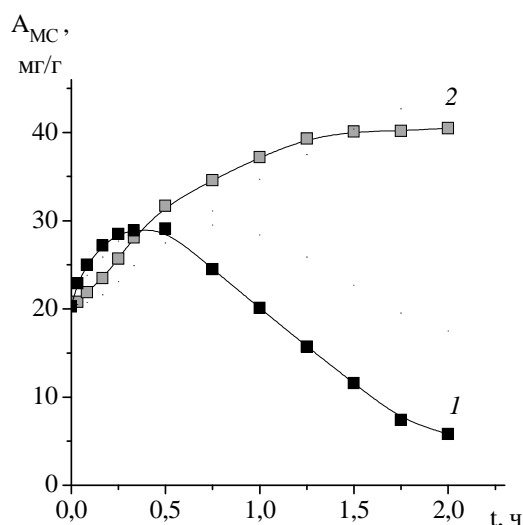


Рис. 2. Изменение сорбции метиленового синего льняным волокном при варьировании длительности обработки растворами гомогенных целлюлаз EG_1 (1) и EG_2 (2)

Fig. 2. The change in the methylene blue absorption capacity with flax fiber under the variation of treatment time by solutions of homogeneous cellulase EG_1 (1) and EG_2 (2)

Обоснованность предположения подтверждают представленные на рис. 3 данные для обработки волокна гомогенным препаратом GAL , проявляющим активность только в отношении галактанов и галактоманнанов. При совпадении общего хода кривой с вариантом EG_1 имеются и вполне объяснимые отличия в пониженной скорости начального роста, в увеличении длительности положительной динамики, а также в уменьшении темпов неблагоприятных структурных превращений. Все указанные особенности связаны с субстратной специфичностью галактаназы, ограничивающей ее действие на полиуглеводную композицию гемицеллюлозных соединений льняного волокна.

Экстремальный характер кривых для EG_1 и GAL указывает на наличие разнонаправленного действия биокатализаторов на структуру углеводно-белкового комплекса связующих веществ в техническом льняном волокне. Сущность процессов проясняет приведенное в таблице сопоставление динамики изменения сорбционных свойств льноволокнистых материалов и остаточного содержания в них гемицеллюлозных соединений.

Как видно, для всех вариантов биомодификации характерен более или менее продолжительный интервал, когда адсорбционный показатель

растет при неизменном содержании гемицеллюлозных соединений. Логично полагать, что в этот период процессы биокатализируемой деструкции гемицеллюлоз протекают с образованием крупных, не извлекаемых при промывке олигосахаридных продуктов. Разрыв внутрицепных связей в гемицеллюлозах обеспечивает дополнительную аморфизацию углеводно-белкового комплекса и повышение сорбционной емкости волокна. Величина $A_{МС}$ продолжает и далее нарастать замедляющимися темпами, что свидетельствует о наличии двух факторов разнонаправленного действия. В случае препаратов EG_1 и GAL это обусловлено наложением на доминирующий эффект аморфизации межклеточных связующих веществ нарастающего влияния глубокой деструкции полисахаридов с образованием водорастворимых продуктов. Важно, что по мере увеличения потерь гемицеллюлоз и усиления эффекта периферийного стравливания прослоек связующих веществ между элементарными волокнами сорбционная емкость начинает снижаться прогрессирующими темпами.

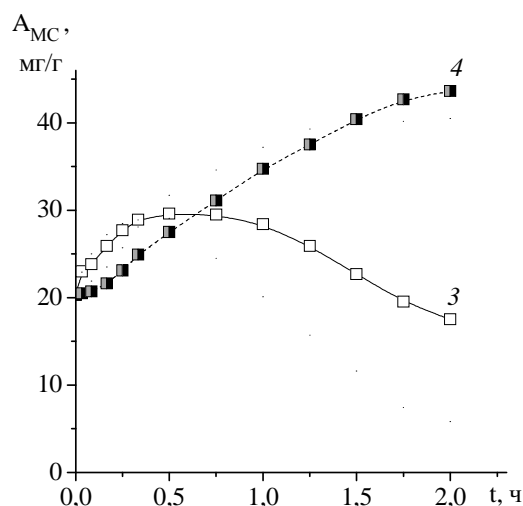


Рис. 3. Зависимость сорбционных свойств льноволокна от времени обработки растворами гемицеллюлазного (3) и промышленного (4) целлюлазного препаратов

Fig. 3. The dependence of absorption properties of flax fiber on the treatment time by solutions of hemicellulase (3) and industrial cellulose (4)

При обработке препаратом EG_2 часть его молекул также дислоцируется в зоне межклеточных образований связующих веществ и осуществляет выше описанные превращения. При этом высокий темп нарастания показателя $A_{МС}$ сохраняется даже на стадии начальных потерь ГЦ благодаря параллельному аморфизирующему влиянию биокатализаторов на структуру элементарного волокна. Результаты экспериментов с гомогенными фер-

ментными препаратами свидетельствуют о целесообразности одновременного осуществления биохимического модифицирования структуры и элементарных волокон льна, и углеводно-белкового комплекса межклеточных связующих веществ при условии сохранения не менее 10 масс.% гемицеллюлозных соединений. Эффективность применения с этой целью полифракционных биокатализаторов демонстрируют данные для препарата $ЦП$ в таблице и на рис. 3.

Таблица

Соотношение содержания гемицеллюлоз и сорбционной емкости образцов льноволокна

Table. The ratio of the hemicelluloses content and sorption capacity for flax fiber samples

t, мин	Свойства образцов льноволокна, модифицированного препаратами							
	EG_1		GAL		EG_2		$ЦП$	
	ГЦ, мас. %	$A_{МС}$, мг/г	ГЦ, мас. %	$A_{МС}$, мг/г	ГЦ, мас. %	$A_{МС}$, мг/г	ГЦ, мас. %	$A_{МС}$, мг/г
0	13,4	20,3	13,4	20,3	13,4	20,3	13,4	20,3
2	13,3	22,9	13,4	23,0	13,4	20,8	13,4	20,5
5	13,4	25,0	13,3	23,8	13,4	21,9	13,4	20,7
10	12,8	27,2	13,0	25,9	13,4	23,5	13,4	21,3
15	11,9	28,5	12,3	27,7	13,3	25,7	13,2	23,1
20	11,4	28,9	12,1	28,9	13,0	28,1	12,8	24,9
30	10,3	29,1	11,8	29,6	12,5	31,7	12,3	28,5
45	9,3	24,5	10,3	29,5	12,1	34,6	11,7	33,1
60	8,5	20,1	9,9	28,4	11,6	37,2	11,0	37,7
75	7,7	15,7	9,1	25,9	10,9	39,3	10,5	41,1
90	6,9	11,6	8,2	22,7	10,7	40,1	10,0	43,4
105	6,1	7,4	7,6	19,5	10,4	40,2	9,4	44,7
120	5,3	5,8	7,1	17,5	9,8	40,5	9,1	44,6

Несмотря на начальное торможение отклика вторичных показателей трансформации внутренней структуры волокнистого материала, препарат $ЦП$ обеспечивает выход системы на максимальный уровень сорбционных свойств при соблюдении допустимых потерь гемицеллюлозных веществ. Представленная на рис. 3 временная зависимость возрастания сорбционных свойств с высокой степенью аппроксимации описывается уравнением:

$$A_{МС}(ЦП) = 20,3 + 23,422 \cdot t - 4,978 \cdot t^2, R^2 = 0,9972 \quad (2)$$

Таким образом, экспериментально подтверждено, что основным критерием подбора биопрепаратов для биохимической модификации льноволокнистых сорбентов является наличие в их составе целлюлаз, способных проникать в мезопоровые пространства элементарных льняных волокон. При этом присутствие крупных изоформ целлюлитических или гемицеллюлазных ферментов

может способствовать развитию внутреннего объема межволоконных связующих веществ при соблюдении допустимого снижения содержания гемицеллюлозных соединений не ниже 10 масс.%. Сравнение соотношений (1) и (2) демонстрирует эффективность применения малоразмерных видов целлюлазных препаратов при реализации ускоренных процессов биомодификации льняного сырья, что обусловлено вкладом линейного члена уравнения. Снижение в 1,5 раза коэффициента при квадратичном члене уравнения (2) отражает меньшее прояв-

ление тормозящих факторов в условиях длительной обработки полифракционными препаратами с частичной заменой мелких (до 20...30 нм) ферментов более крупными изоформами, обеспечивающими модификацию меж-волоконных связующих веществ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-43-03075р_центр_а на оборудовании Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ho Yu.-Sh., Wang Ch.-Ch.** Sorption equilibrium of mercury onto ground-up tree fern. *J. Hazardous Materials*. 2008. V. 156. N 1-3. P. 398-404. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.030.
2. **Aydm H., Bulut Ya., Yerlikaya C.** Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *J. Environmental Management*. 2008. V. 87. N 1. P. 37-45. DOI: 10.1016/j.jenvman.2007.01.005.
3. **Almeida de Sousa D.** Development of a heavy metal sorption system through the P=S functionalization of coconut (*Cocos nucifera*) fibers. *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. N 1. P. 138-143. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.08.051.
4. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А.** Изучение влияния ферментативной обработки короткого льняного волокна на его сорбционную способность. *Химия растит. сырья*. 2005. № 4. С. 45-52.
5. **O'Connell W.D., Birkinshaw C., O'Dwyera F.T.** Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*. 2008. V. 99. N 15. P. 6709-6724. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.01.036.
6. **Никифорова Т.Е.** Сорбционные свойства ферментативно модифицированного льняного волокна. *Журн. прикл. химии*. 2007. Т. 80. № 2. С. 236-240.
7. **Кокшаров С.А., Алеева С.В.** Химия и технология биокатализируемого наноконструирования льняных текстильных материалов. *Рос. хим. ж.* 2011. Т. 55. № 3. С. 46-58.
8. **Кокшаров С.А.** О применении метода динамического светового рассеяния для оценки размера наночастиц в бикомпонентном гидролизе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. № 1. С. 33-36.
9. **Полыгалова Г.В., Чередниченко В.С., Римарева Л.В.** Определение активности ферментов. Справочник. М.: ДеЛи принт. 2003. С. 180-181.
10. **Оленников Д.Н., Танхаева Л.М.** Методика количественного определения группового состава углеводного комплекса растительных объектов. *Химия растит. сырья*. 2006. № 4. С. 29-33.
11. **Shamolina I.I., Makarenko S.V., Kotova E.V., Sinitsyn A.P.** Biochemical Method of Improving Quality of Flax-Containing Yarn for Knitting Industry. *Fibre Chemistry*. 2014. V. 45. N 5. P. 294-296. DOI: 10.1007/s10692-014-9529-1.
12. **Bulakhov A.G., Gusakov A.V., Chekushina A.V., Satrutdinov A.D., Koshelev A.V., Matys V.Yu., Sinitsyn A.P.** Isolation of homogeneous polysaccharide monooxygenases from fungal sources and investigation of their synergism with cellulases when acting on cellulose. *Biochemistry*. 2016. V. 81. N 5. P. 530-537. DOI: 10.1134/S0006297916050102.

REFERENCES

1. **Ho Yu.-Sh., Wang Ch.-Ch.** Sorption equilibrium of mercury onto ground-up tree fern. *J. Hazardous Materials*. 2008. V. 156. N 1-3. P. 398-404. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.030.
2. **Aydm H., Bulut Ya., Yerlikaya C.** Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *J. Environmental Management*. 2008. V. 87. N 1. P. 37-45. DOI: 10.1016/j.jenvman.2007.01.005.
3. **Almeida de Sousa D.** Development of a heavy metal sorption system through the P=S functionalization of coconut (*Cocos nucifera*) fibers. *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. N 1. P. 138-143. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.08.051.
4. **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Bagrovckaya N.A.** Studying of influence of enzymatic treatment for short linen fiber on its sorption ability. *Khim. Rastitel'nogo Syr'ya*. 2005. N 4. P. 45-52 (in Russian)
5. **O'Connell W.D., Birkinshaw C., O'Dwyera F.T.** Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*. 2008. V. 99. N 15. P. 6709-6724. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.01.036.
6. **Nikiforova T.E.** Absorption properties of flax fibre modified by enzymes. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2007. V. 80. N 2. P. 236-240 (in Russian).
7. **Koksharov S.A., Aleeva S.V.** Chemistry and Technology of Biocatalyzed Nanoengineering of Linen Textile Materials. *Ross. Khim. Zhurn.* 2011. V. 55. N 3. P. 46-58 (in Russian).
8. **Koksharov S.A.** Application of the method of dynamic light scattering to estimate the nanoparticle sizes in the bicomponent hydrolysis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2015. N 1. P. 33-36 (in Russian).
9. **Polygalina G.V., Cherednichenko V.S., Rimareva L.V.** The determination of enzyme activity. Handbook. M.: De Li print. 2003. P. 180-181 (in Russian).
10. **Olennikov D.N., Tankhaeva L.M.** The method of quantitative determination of the group composition of the carbohydrate complex of plant objects *Khim. Rastitel'nogo Syr'ya*. 2006. N 4. P. 29-33 (in Russian).
11. **Shamolina I.I., Makarenko S.V., Kotova E.V., Sinitsyn A.P.** Biochemical Method of Improving Quality of Flax-Containing Yarn for Knitting Industry. *Fibre Chemistry*. 2014. V. 45. N 5. P. 294-296. DOI: 10.1007/s10692-014-9529-1.
12. **Bulakhov A.G., Gusakov A.V., Chekushina A.V., Satrutdinov A.D., Koshelev A.V., Matys V.Yu., Sinitsyn A.P.** Isolation of homogeneous polysaccharide monooxygenases from fungal sources and investigation of their synergism with cellulases when acting on cellulose. *Biochemistry*. 2016. V. 81. N 5. P. 530-537. DOI: 10.1134/S0006297916050102.

Поступила в редакцию (Received) 18.10.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 11.01.2018