

СРАВНЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ МИСКАНТУСА, С ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Гисматулина Ю.А., Будаева В.В.

Методом ИК-Фурье спектроскопии получены спектры целлюлоз, выделенных из мискантуса, листа и стебля отдельно азотнокислым и комбинированным способами и для сравнения хлопковой целлюлозы. В результате сравнения спектров выявлено наличие функциональных групп (характеристические частоты $3570-3125\text{ см}^{-1}$, $2940-2860\text{ см}^{-1}$, 1650 см^{-1} , 1430 см^{-1} , 1370 см^{-1} , 1340 см^{-1} , 1160 см^{-1} , 1110 см^{-1} , 1060 см^{-1} соответственно), характерных для целлюлозы, как у опытных образцов, так и у хлопковой целлюлозы. Установлено, что спектры опытных целлюлоз совпадают по основным характеристическим частотам с хлопковой целлюлозой, но последняя имеет более четкие пики в связи с наименьшим содержанием нецеллюлозных компонентов. Наибольшее сходство с хлопковой целлюлозой имеет азотнокислая целлюлоза из стебля мискантуса, так как в ней содержание нецеллюлозных компонентов менее 1,4 %. Спектр комбинированной целлюлозы из стебля мискантуса больше остальных отличается от хлопковой целлюлозы, поскольку в нем высокое содержание нецеллюлозных компонентов (в основном пентозанов) на уровне 11 %.

Ключевые слова: мискантус, целлюлоза, азотнокислый способ, комбинированный способ, хлопковая целлюлоза, метод ИК-Фурье спектроскопии

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза является наиболее распространенным веществом в живой природе, используемым в различных сферах производства. Основными источниками целлюлозы являются хлопок и древесина. Поскольку в последнее время во всем мире усугубляется дефицит древесных ресурсов, то с целью сбережения лесного богатства исследователи всего мира рассматривают в качестве перспективного целлюлозосодержащего сырья недревесные растения. Одним из таких промышленно значимых растений является Мискантус (лат. *Miscanthus*). За рубежом это энергетическое растение является уже привычным источником для производства волокна, биотоплива и химических реагентов [1, 2].

ИК-Фурье спектроскопия – это широко известный и проверенный метод анализа для идентификации как синтезированных, так и природных веществ. Метод основан на микроскопическом взаимодействии инфракрасного света с химическим веществом посредством процесса поглощения и в результате дает набор диапазонов, называемый спектром. ИК-спектроскопия позволяет установить строение и свойства молекулярных соединений, определяемые их природой и системой меж- и внутримолекулярных взаимодействий [3].

В настоящее время ближней ИК-Фурье спектроскопией в сочетании с регрессией частных наименьших квадратов можно определять компонентный состав биомассы. Традиционные химические методы по определению химического состава являются долгими и трудоемкими. По мнению авторов [4], ближняя ИК-спектроскопия является быстрым, точным и относительно недорогим методом, позволяющим заменить химические способы определения компонентного состава сырья.

Как правило, достаточно часто проводились сравнения хлопковой и древесной целлюлозы с целлюлозами из однолетних растений. Так, например, Жбанков Р.Г. сравнивал ИК-спектры поглощения хлопковой целлюлозы с целлюлозой из волокнистых отходов льна, льняной костры, стеблей конопли, кукурузных стеблей и овсяной соломы [3]. Торгун И.Н. с коллегами сравнивали показатели качества и ИК-спектры хлопковой и древесной целлюлозы с льняной целлюлозой, а также микрокристаллическую целлюлозу из хлопка и древесины с льняной микрокристаллической целлюлозой [5]. Нугманов О.К. с коллегами [6] сопоставили ИК-спектры хлопковой и древесной целлюлоз с ИК-спектрами беленых и небеленых целлюлоз из льна, мискантуса, рапса, камыша, и анализ показал, что ИК-спектры целлюлоз травянистого происхождения практически идентичны спектрам хлопковой и древесной целлюлоз. Интерес к

мискантусу как к перспективному источнику целлюлозы проявляется в последнее время достаточно активно, в связи с чем большое количество работ посвящено ИК-спектроскопии целлюлоз, выделенных из мискантуса [6-8]. Так, Шипина О.Т. с коллегами [7] проводили сравнение хлопковой целлюлозы с целлюлозами из донника, рапса, люцерны, льна-долгунца и мискантуса. Денисова М.Н. и др. [8] исследовали мискантус и гидротропную целлюлозу из мискантуса. Но несмотря на большое количество работ по переработке мискантуса отсутствуют сведения о сходстве и различиях ИК-спектров целлюлозы, выделенной из листа и стебля российского мискантуса разными способами.

Целью данной работы являлось сравнение целлюлоз, выделенных из различных морфологических частей мискантуса азотнокислым и комбинированным способами, с хлопковой целлюлозой методом ИК-Фурье спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись целлюлозы, полученные из мискантуса сорта Сорановский возрастом 3 года урожая 2013 года [9].

Определение зольности (в пересчёте на абсолютно сухое сырьё – а.с.с.), массовой доли (м.д.) экстрактивных веществ – жировосковой фракции (ЖВФ) (экстрагент – дихлорметан, а.с.с.), м.д. кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.), м.д. целлюлозы методом Кюршнера (а.с.с.) в мискантусе проводилось по стандартным методикам анализа растительного сырья [10].

Целлюлозы были получены азотнокис-

лым [11] и комбинированным [12] способами из листа и стебля мискантуса отдельно.

Хлопковая целлюлоза (для сравнения) была предоставлена производителем БХК (г. Бийск).

Определение м.д. α-целлюлозы (в пересчёте на абсолютно сухое сырьё – а.с.с.), м.д. золы, м.д. кислотонерастворимого лигнина, м.д. пентозанов, а также степени полимеризации (СП) в целлюлозах мискантуса и хлопковой целлюлозе проводилось по стандартным методикам анализа целлюлозы [10].

ИК-спектры поглощения целлюлоз регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм-801» в диапазоне частот 4000-500 см⁻¹ в таблетке KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав хлопковой целлюлозы, определенный по стандартным методикам целлюлозы [10], а также требования по ГОСТ 595-75 представлены в таблице 1.

Показатели м.д. α-целлюлозы и зольность соответствуют требованиям ГОСТ. Поскольку остаток, нерастворимый в серной кислоте, требуемый по ГОСТ, является ближайшим аналогом кислотонерастворимого лигнина, то очевидно соответствие и по данному показателю. М.д. пентозанов, не нормируемая ГОСТ и определенная по стандартной методике, чрезвычайно мала и составляет менее 0,5 %. СП целлюлозы по ГОСТ нормируется опосредованно показателем вязкости (в таблице 1 не приведен), но в таблице 1 приведен реальный диапазон СП хлопковой целлюлозы из статьи Шахминой Е.В. [13] и определенной авторами данной статьи СП, равна 2000.

Таблица 1 – Требования ГОСТ 595-75 и химический состав хлопковой целлюлозы

Химический состав	α-целлюлоза*, %	Зола*, %	Остаток, нерастворимый в серной кислоте*, %	Лигнин*, %	Пентозаны*, %	СП
Требования ГОСТ 595-75	>96,0	<0,2	0,3-0,5	–	–	2500-3500**
По методикам [10]	99,3	0,1	–	0,5	0,47	2000

Примечание: * – в пересчете на а.с.с.; ** – [13].

Таблица 2 – Выходы и характеристики целлюлоз, полученных из мискантуса, листа и стебля отдельно, азотнокислым и комбинированным способами

Часть растения и наименование способа	Выход*, %	α-целлюлоза, %	Зольность, %	Лигнин, %	Пентозаны, %	СП
Лист (АК)	20,8	91,4	0,16	1,00	0,90	820
Стебель (АК)	31,1	97,0	0,04	0,60	0,74	1010
Лист (К)	35,2	88,5	0,58	4,10	7,68	640
Стебель (К)	46,3	90,1	0,15	0,70	10,29	1110

Примечание: * – в пересчете на а.с.с.; АК – азотнокислый способ; К – комбинированный способ.

СРАВНЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ МИСКАНТУСА, С ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Химический состав мискантуса сорта Сорановский возрастом 3 года урожая 2013 года подробно представлен в работе [9]. Химические составы листа и стебля отдельно отличаются более высоким содержанием нецеллюлозных компонентов: ЖВФ (4,61 % против 1,85 %), золы (7,53 % против 2,03 %), кислотонерастворимого лигнина (23,92 % против 17,16 %). Содержание целлюлозы и м.д. пентозанов выше в стебле, чем в листе, и составляет 50,70 % против 43,68 % и 27,41 % против 20,83 % соответственно. В связи с обнаруженными различиями химических составов разных морфологических частей растения, целлюлоза была получена отдельно из листа и стебля двумя способами. В таблице 2 приведены выходы и характеристики целлюлоз, полученных из мискантуса, листа и стебля отдельно, азотнокислым (АК) и комбинированным (К) способами.

Качество целлюлоз, полученных из мискантуса азотнокислым способом выше, чем у целлюлоз, выделенных комбинированным способом, для обоих видов сырья. Однако, комбинированная целлюлоза имеет более высокий выход, чем азотнокислая 35,2-46,3 % против 20,8-31,1 % соответственно. Независимо от способа получения более качественная целлюлоза выделена из стебля мискантуса. Следует отметить низкие значения зольности для всех целлюлоз, кроме образца, полученного комбинированным способом из листа (0,04-0,16 % против 0,58 %), что соответствует требованиям к хлопковой целлюлозе (таблица 1). Поскольку состав неорганических компонентов российского мискантуса, в отличие от других недревесных видов сырья (соломы и плодовых оболочек злаков) [14], подробно не изучен, то трудно предположить способы снижения зольности в целлюлозе из мискантуса с большой долей листа.

На рисунке 1 приведен ИК-спектр хлопковой целлюлозы.

На рисунке 2 приведены ИК-спектры целлюлоз, полученных из мискантуса, листа и стебля отдельно, азотнокислым (а, б) и комбинированным (в, г) способами.

Сравнение ИК-спектров хлопковой целлюлозы и опытных целлюлоз из мискантуса показало наличие всех пиков, характерных для целлюлоз по справочнику [15]. Спектры характеризуются следующими частотами: 3570-3125 см^{-1} – валентные колебания (ВК) НО-групп, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связях; 2940-2860 см^{-1} – ВК связей в группах СН и CH_2 ; 1650 см^{-1} – деформационные колебания (ДК) связей Н–О–Н, обусловлены присутствием связанной

воды; 1430 см^{-1} , 1370 см^{-1} – ДК групп CH_2 ; 1340 см^{-1} – ДК О–Н в CH_2OH ; 1160 см^{-1} , 1110 см^{-1} , 1060 см^{-1} – ВК связей С–О.

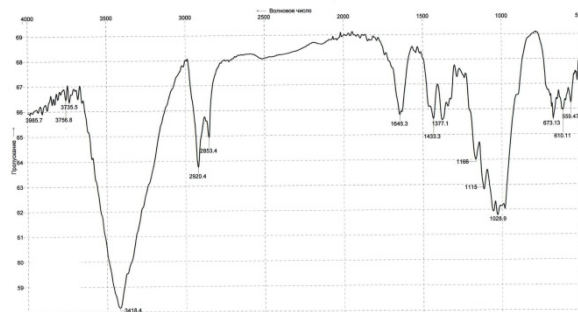


Рисунок 1 – ИК-спектр хлопковой целлюлозы.

Интенсивная размытая полоса 3200-3600 см^{-1} и менее интенсивная в области 2800-3000 см^{-1} обусловлены соответственно валентными колебаниями гидроксильных групп, включенных в водородную связь и групп СН, CH_2 [16].

В спектрах всех опытных целлюлоз мискантуса отсутствуют колебания в области 1600 см^{-1} , характерные для ароматических соединений – остаточного лигнина. ИК-спектры целлюлоз, выделенных комбинированным способом, имеют колебания в области 1740 см^{-1} , что указывает на наличие карбонильной группы, характерной для гемицеллюлоз [3]. Особенно интенсивные колебания в данной области заметны для комбинированной целлюлозы из стебля мискантуса, содержащей в своем составе более 10 % гемицеллюлоз.

Следует отметить, что целлюлозы, выделенные азотнокислым способом, имеют более четко выраженные пики в сравнении с комбинированной целлюлозой. Целлюлоза из листа независимо от способа получения имеет более размытый вид спектра, особенно это заметно в области 3200-3600 см^{-1} . Можно предположить, что более размытый вид спектра обусловлен понижением степени структурной упорядоченности целлюлозы и наличием большого количества примесей [15].

ВЫВОДЫ

В результате сравнения целлюлоз, выделенных из мискантуса, листа и стебля отдельно, азотнокислым и комбинированным способами с хлопковой целлюлозой методом ИК-Фурье спектроскопии у всех целлюлоз выявлено наличие функциональных групп (3570-3125 см^{-1} , 2940-2860 см^{-1} , 1650 см^{-1} , 1430 см^{-1} , 1370 см^{-1} , 1340 см^{-1} , 1160 см^{-1} , 1110 см^{-1} , 1060 см^{-1}), характерных для цел-

люлозы. Установлено, что ИК-спектры опытных целлюлоз совпадают по основным характеристическим частотам с хлопковой целлюлозой, однако целлюлоза из хлопка имеет более четкие пики в связи с низким содержанием нецеллюлозных компонентов. Большее сходство с хлопковой целлюлозой имеет азотнокислая целлюлоза из стебля мисканту-

са, так как в ней низкое содержание нецеллюлозных компонентов (менее 1,4 %). Спектр комбинированной целлюлозы из стебля мискантуса больше остальных отличается от спектра хлопковой целлюлозы, так как в нем отражено высокое содержание нецеллюлозных компонентов (в основном пентозанов) на уровне 11 %.

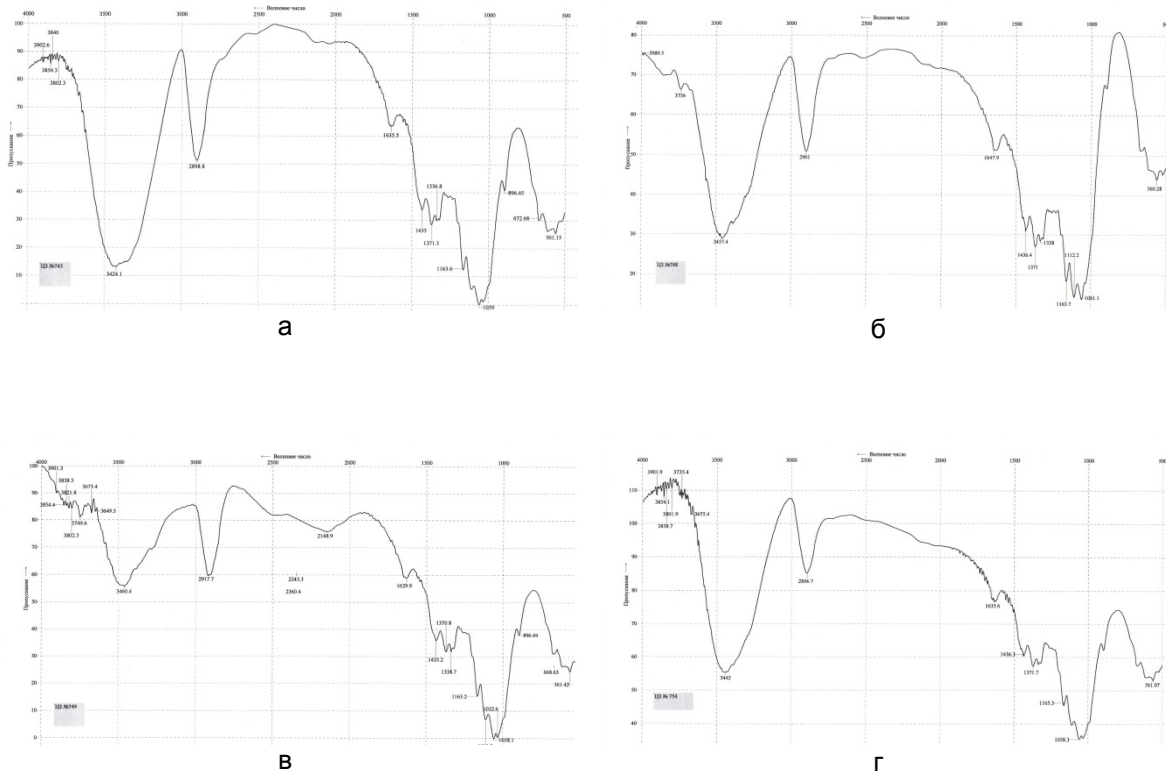


Рисунок 2 – ИК-спектры целлюлоз, полученных из мискантуса, листа и стебля отдельно, азотнокислым (а, б) и комбинированным (в, г) способами:
а) лист, б) стебель, в) лист, г) стебель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Michael B. Jones, Mary Walsh. *Miscanthus: For Energy and Fibre*. Published by Earthscan, 2001. – 192 p.
2. Brosse N., Dufour A., Meng X., Sun Q., Ragauskas A. *Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production* // *Biofuels, Bioprod., Bioref.* – 2012. – V. 6. – I. 5. – P. 580-598. DOI: 10.1002/bbb.
3. Жбанков Р.Г. *Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных*. – Минск: Наука и техника, 1964. – 338 с.
4. Fernanda V. Haffner, Valerie D. Mitchell, Rebecca A. Arundale, Stefan Bauer. *Compositional analysis of Miscanthus giganteus by near infrared spectroscopy* // *Cellulose*. – 2013. – Vol. 20. – P. 1629-1637.
5. Лен в пороховой промышленности. Научное издание. Под ред. С.И. Григорова. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2012. – 248 с.
6. Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А. *Структурный анализ травяной целлюлозы* // *Химия растительного сырья*. – 2013. – № 1. – С. 29-37.
7. Шипина О.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. *ИК-спектроскопические исследования целлюлозы*
8. Денисова М.Н., Огиенко А.Г., Будаева В.В. *Исследование структур мискантуса, гидротропной целлюлозы и нитратов, полученных из нее* // *Химия растительного сырья*. – 2012. – № 4. – С. 19-27.
9. Гисматулина Ю.А. *Исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года* // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – №1. – С. 47-50.
10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. – М.: Экология, 1991. – С. 73-75, 79-

СРАВНЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ МИСКАНТУСА, С ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

80, 106-107, 119-120, 161-164, 200-203, 229, 250-254.

11. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Сакович Г.В., Вепрев С.Г., Шумный В.К. Показатели качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом в лабораторных и опытно-промышленных условиях из мискантуса // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 162-168.

12. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Получение целлюлозы из мискантуса и соломы льна-межеумка азотнокислым и комбинированным способами // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 6-й Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с межд. участием, г. Бийск, 24-26 мая 2012. – г. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2013. – С. 270-274.

13. Шахмина Е.В. Адаптация нового целлюлозного сырья к технологиям химической промышленности // Современные проблемы технической химии: материалы докладов Всерос. научно-техн. конф. – Казань: КГТУ, 2003. – С. 231-232.

14. Земнухова Л.А., Полякова Н.В., Федорищева Г.А., Цой Е.А. Элементный состав образцов аморфного кремнезема биогенного происхождения // Химия растительного сырья. – 2013. – № 1. – С. 209-214.

15. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. – Спб.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007. – 1142 с.

16. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972. – 456 с.

УДК 661.725.031.74: 612.015.161

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА В БИОЭТАНОЛ

Байбакова О.В., Скиба Е.А.

*В статье приведены результаты получения биоэтанола на ферментативных гидролизатах лигноцеллюлозного материала плодовых оболочек овса с помощью штамма *Saccharomyces cerevisiae* ВКПМ У-1693. Показана зависимость выхода и качества биоэтанола от последовательности проведения технологических стадий осахаривания и сбраживания.*

Ключевые биоэтанол, слова: плодовые оболочки овса, лигноцеллюлозный материал, ферментативный гидролизат

ВВЕДЕНИЕ

Промышленное развитие сопровождается ростом потребности в экологически устойчивых источниках энергии. В этих условиях биоэтанол расценивается как привлекательный, устойчивый энергетический источник для топливных транспортных средств. Однако для получения биоэтанола необходимы эффективные процессы производства и дешевые субстраты [1].

Использование для производства биотоплива более дешевого сырья, такого как лигноцеллюлозный материал, могло бы сделать биоэтанол более конкурентоспособным по отношению к ископаемому топливу. Выход биоэтанола из нативного растительного сырья относительно низкий в силу прочности матрицы растения, построенной из трех полимеров: лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы, кроме того, целлюлоза в разных ботанических видах имеет разную кристалличность,

на прочность сырья влияют и другие факторы [2].

Химическая предобработка сырья необходима для разрушения взаимосвязей между полимерами. Цель предобработки – изменение физических особенностей и химического состава/структуры гидролизуемой части сырья, что делает целлюлозу более доступной для ферментативного гидролиза и превращения её в раствор сахаров. Таким образом, предобработка служит важным этапом устранения прочности сырья и повышения выхода сбраживаемых сахаров на этапе ферментативного разрушения [2].

Традиционно плодовые оболочки овса (ПОО) позиционируются как источник пентозанов (состоят из них на треть) для производства фурфурола. С ростом производства овсяной крупы отходы переработки зерна овса критически увеличиваются и самым распространённым способом утилизации является сжигание.