

ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ ЗЛАКОВЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТРОПНЫМ СПОСОБОМ, И РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СУБСТРАТОВ ДЛЯ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА

М.Н. Денисова

Проведено исследование гидротропного способа получения целлюлозы из соломы злаковых. Установлено, что полученные образцы целлюлозы характеризуются содержанием α -целлюлозы до 83 %. Приведены результаты исследования полученных образцов гидротропной целлюлозы в качестве субстратов для ферментативного гидролиза. Показано, что наибольшей реакционной способностью к ферментативному гидролизу характеризуется образец целлюлозы из соломы овса.

Ключевые слова: солома злаковых, целлюлоза, гидротропный способ, субстрат, ферментативный гидролиз, редуцирующие вещества.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия рост потребления целлюлозы приводит к поиску новых альтернативных сырьевых источников для ее получения. Перспективными источниками целлюлозосодержащего сырья являются растительные отходы сельского хозяйства [1–5]. Применение отходов растениеводства, в которых содержание целлюлозы составляет 35–45 %, обусловлено их доступностью, ежегодной возобновляемостью, а также нерешенной проблемой их рационального использования. После переработки злаковых растений получают одновременно два вида отходов – солому и шелуху, при этом сбор соломы достигает до 3 т/га, а доля шелухи составляет до 28 % от массы собранного зерна [1–5]. Применение в качестве целлюлозосодержащего сырья отходов злаковых растений может решить проблему недостатка целлюлозы многоцелевого назначения и расширит перспективы использования недревесного растительного сырья, объемы которого достаточны для промышленного получения народнохозяйственных продуктов.

Экологически безопасные технологии получения целлюлозы, разрабатываемые в настоящее время основаны на способах делигнификации целлюлозосодержащего сырья безопасными или малоопасными реагентами [1–3, 6–8]. Одним из перспективных способов получения целлюлозы является гидротропная делигнификация растительного сырья [6–10]. Этот способ задействует нейтральный варочный реагент и обеспечивает максимальный коэффициент использования

сырья – одновременное выделение двух биополимеров: целлюлозы и лигнина.

Ранее было показано выделение образцов целлюлозы из мискантуса гидротропным способом с последующим получением из них глюкозных гидролизатов [8–10]. Так как в литературе отсутствуют примеры предварительной гидротропной обработки растительных отходов сельского хозяйства, а именно соломы злаковых с последующим получением субстратов для ферментативного гидролиза, то изучение процесса гидролиза образцов гидротропной целлюлозы из соломы злаковых является актуальным.

Целью настоящей работы является исследование гидротропного способа получения целлюлозы из соломы злаковых и изучение их реакционной способности к ферментативному гидролизу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовалась солома пшеницы и овса, урожая 2015 г., собранная с полей Алтайского края.

Перед началом работы солома была измельчена в сечку до размера частиц 5–10 мм.

Химический состав исходного сырья и основные характеристики полученных образцов целлюлозы (массовые доли целлюлозы по Кюршнеру, α -целлюлозы, лигнина, пентозанов, золы, экстрактивных веществ) определяли по стандартным методикам анализа [11]. Химический состав сырья представлен в таблице 1.

Гидротропная делигнификация соломы пшеницы и овса проведена в универсальной

ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ ЗЛАКОВЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТРОПНЫМ СПОСОБОМ, И РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СУБСТРАТОВ ДЛЯ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА

термобарической установке объемом 2,3 л. Варку проводили при следующих условиях: варочный реагент – 35 % раствор бензоата натрия, модуль процесса – 10:1, температура – 180 °С, продолжительность – 3 ч. Характеристики полученных образцов целлюлозы приведены в таблице 1.

Исходное сырье и гидротропные целлюлозы подверглись ферментативному гидролизу. Для гидролиза субстратов использовали ферментные препараты «Целлолюкс-А». «Целлолюкс-А» стандартизирован по целлюлазе, «Брюзайм ВGX» – по гемицеллюлазе. Методика исследования реакционной способности к ферментативному гидролизу подробно описана в работе [10]. Гидролиз субстратов осуществлялся в ацетатном буфере (рН = 4,7) при температуре (45±2) °С и концентрации субстрата 33 г/л. Для контроля концентрации редуцирующих веществ (РВ) каждые 8 ч проводили отбор проб объемом 5 мл. Концентрацию редуцирующих веществ в пересчете на глюкозу определяли на спектрофотометре «UNICO UV-2804» (США) с использованием динитросалицилового реактива. По окончании ферментативного гидролиза реакционную массу отфильтровали с

получением готового гидролизата и твердого остатка субстрата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения химического состава растительного сырья (таблица 1) показывают, что содержание целлюлозы в соломе злаковых составляет около 50 %, что характеризует ее как перспективный источник целлюлозы. Солома пшеницы и овса характеризуются высоким содержанием пентозанов (более 22 %) и лигнина (более 18 %). Для соломы злаковых характерна высокая зольность (от 4 % до 7 %). Кроме того, солома овса содержит в своем составе до 6 % экстрактивных веществ.

Проведение гидротропной делигнификации соломы злаковых при температуре 180 °С и продолжительности 3 ч привело к гидролизу целлюлозной матрицы. В результате гидролиза из целлюлозы была удалена часть нецеллюлозных компонентов, что привело к концентрированию целлюлозы до 80 % (таблица 1). Полученные образцы целлюлозы из соломы пшеницы и овса схожи по основным характеристикам.

Таблица 1 – Характеристики субстратов

Субстрат	Массовая доля*, %					
	α-целлюлоза	целлюлоза по Кюршнеру	пентозаны	лигнин	зола	экстрактивные вещества
Солома пшеницы	–	48,5	23,6	20,7	4,3	2,7
Солома овса	–	46,9	22,4	18,2	6,6	5,6
Целлюлоза из соломы пшеницы	83,3	–	6,4	7,3	2,14	0,70
Целлюлоза из соломы овса	81,2	–	6,1	7,1	4,71	0,79

* – в пересчете на абсолютно сухое сырье
 ** – экстрагент – метилен хлористый

Для оценки реакционной способности к ферментативному гидролизу в качестве субстратов были исследованы образцы исходного растительного сырья и гидротропной целлюлозы, полученной из него. Оценка реакционной способности к ферментативному гидролизу выбранных субстратов проведена по концентрации образующихся в процессе гидролиза (в течение 72 ч) редуцирующих веществ в

гидролизате и скорости их накопления. На рисунке 1 представлена зависимость концентрации редуцирующих веществ от продолжительности ферментативного гидролиза.

Исходя из полученных данных (рисунок 1 и таблица 2), можно сделать вывод, что из исследуемых субстратов меньшая реакционная способность у исходного растительного сырья.

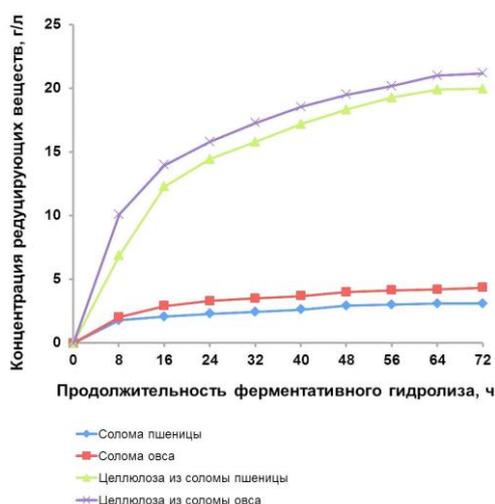


Рисунок 1 – Зависимость концентрации редуцирующих веществ от продолжительности ферментативного гидролиза соломы злаковых и гидротропной целлюлозы, полученной из них

Таблица 2 – Результаты ферментативного гидролиза соломы злаковых и гидротропной целлюлозы, полученной из них

Показатели ферментативного гидролиза	Наименование субстрата			
	Солома пшеницы	Солома овса	Целлюлоза из соломы пшеницы	Целлюлоза из соломы овса
Конечная концентрация редуцирующих веществ, г/л	3,11	4,35	20,0	21,2
Выход редуцирующих веществ в пересчете на массу субстрата, %	8,9	12,5	57,4	60,9

ВЫВОДЫ

Проведено исследование гидротропного способа получения целлюлозы из соломы злаковых, на примере соломы пшеницы и овса. Установлено, что полученные образцы целлюлозы характеризуются схожими показателями качества и содержат в своем составе до 83 % α-целлюлозы.

Исследование их реакционной способности к ферментативному гидролизу по сравнению с исходным растительным сырьем показало, что гидротропная обработка способствует увеличению степени конверсии, при этом максимальный выход редуцирующих веществ, достигнут при гидролизе образца целлюлозы из соломы овса – 60,9 %.

Работа выполнена при поддержке гранта по программе «УМНИК 15-11» по договору № 8494ГУ/2015 от 16.12.2015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пен, Р. З. Делигнификация растительного сырья пероксидом водорода: экологический аспект / Р. З. Пен, А. В. Бывшев, А. А. Полютов // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2008. – Вып. 4. – С. 278–280.
2. Вураско, А. В. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органо-сольвентным способом / А. В. Вураско, Б. Н. Дриккер, Э. В. Мертин, Г. В. Астратова // Фундаментальные исследования. – 2012. – Т. 11, № 3. – С. 586–592.
3. Торгашов, В. И. Получение и бумагообразующие свойства целлюлозы из стеблей рапса и сои / В. И. Торгашов, Е. В. Герт, О. В. Зубец, Ф. Н. Капуцкий // Вестник БГУ. – 2008. – Сер. 2., № 2. – С. 12–20.
4. Куценко, Л. И. Получение сульфозтиловых эфиров целлюлозы из отходов производства льняных волокон / Л. И. Куценко, А. М. Бочек, Е. Б. Каретникова, Е. В. Власова, В. З. Волчек // Химическая технология. – 2007. – Т. 8, № 5. – С. 218–221.
5. Кузнецов, Б. Н. Состав и применение растворимых продуктов каталитической окислительной делигнификации соломы пшеницы / Б. Н. Кузнецов, И. Г. Судакова, Н. В. Гарынцева, Н. М. Иванченко //

ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ ЗЛАКОВЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТРОПНЫМ СПОСОБОМ, И РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СУБСТРАТОВ ДЛЯ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА

Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – № 19. – С. 527–533.

6. Митрофанов, Р. Ю. Гидротропный метод получения целлюлозы из мискантуса / Р. Ю. Митрофанов, В. В. Будаева, М. Н. Денисова, Г. В. Сакович // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 25–32.

7. Denisova, M. N. Pulps isolated from Miscanthus, oat hulls, and intermediate flax straw with sodium benzoate / M. N. Denisova, V. V. Budaeva, I. N. Pavlov // The Korean Journal of Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 32, № 2. – P. 202–205.

8. Денисова, М. Н. Гидротропная делигнификация недревесного сырья : дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / М.Н. Денисова. – Бийск, 2014. – 137 с.

9. Makarova, E. I. Glucose hydrolyzate from hydro-tropic miscanthus pulp (Tween-80 effect) / E. I. Makarova, M. N. Denisova, I. N. Pavlov, V. V. Budaeva, G. V. Sakovich // Russian Chemical Bulletin – 2014. – № 9. – С. 2156–2159.

10. Denisova, M. N. Enzymatic hydrolysis of hydro-tropic pulps at different substrate loadings / M. N. Denisova, E. I. Makarova, I. N. Pavlov, V. V. Budaeva, G. V. Sakovich // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2016. – Vol. 178, № 6. – P. 1196–1206.

11. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – 320 с.

Денисова Марина Николаевна, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: aniram-1988@mail.ru, тел.: (3854) 30-59-85.