

УДК 66.094.6: 661.123:676.166.3

О ПЕРСПЕКТИВАХ ПЕРЕРАБОТКИ КОНОПЛЯНОЙ ЛУЗГИ В ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЙ ПРОДУКТ

© *И.Э. Миневич^{1*}, А.П. Нечипоренко², А.В. Волкова¹, Л.А. Зайцева¹*

¹ *Федеральный научный центр лубяных культур, Комсомольский пр., 17/56, Тверь, 170041 (Россия), e-mail: i.minevich@fncl.ru*

² *Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101 (Россия)*

Семена технической конопли являются источником ценного масла и биологически активных веществ. С ростом их производства и переработки увеличивается и объем вторичного сырья, в том числе и лузги, остающейся после обрушивания семян конопли. Цель настоящего исследования – получение целлюлозы из конопляной лузги и характеристика целлюлозного продукта. Конопляная лузга представляет собой смесь плодовой оболочки и остатков ядра. Исследуемая лузга содержала 7.7% фракции ядра. Содержание целлюлозы в сырье составило 40.8%, лигнина – 28.7%. Содержание водорастворимых соединений варьировало в интервале 19–20%. Количество экстрактивных веществ (в этиловом спирте) составило 4.6%. Целлюлозный продукт получали с использованием пероксидной обработки и комбинированным способом, сочетающим ферментную и пероксидную обработку сырья. Выход продукта составил 32–37%, содержание в нем целлюлозы – от 80 до 96%, степень полимеризации 170–200, содержание α -целлюлозы – 47–57%. Было установлено, что в процессе пероксидной обработки выход продукта после 120 мин процесса не изменялся; степень полимеризации снижалась и начинала устойчиво расти после 150 мин, что можно объяснить рекристаллизацией аморфной фракции. Проведенное ИК-спектроскопическое исследование свидетельствует о невысоком содержании нецеллюлозных компонентов в целевом продукте. Полученный из конопляной лузги целлюлозный продукт характеризуется невысоким содержанием α -целлюлозы, вследствие чего является перспективным сырьем для производства порошкообразной целлюлозы.

Ключевые слова: лузга конопляная, вторичное сырье переработки масличных семян, гидролиз, целлюлоза, ИК-спектроскопия.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках Государственного задания Федерального научного центра лубяных культур (№ FGSS-2022-0007).

Введение

Техническая конопля (*Cannabis Sativa* L.) относится к сельскохозяйственным культурам многоцелевого назначения и используется в качестве сырья в перерабатывающей, пищевой, медицинской, кормовой промышленности. В связи с растущей потребностью семян конопли как источника ценного масла и биологически активных веществ растет их производство.

Миневич Ирина Эдуардовна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории переработки лубяных культур,
e-mail: i.minevich@fncl.ru, irina_minevich@mail.ru

Нечипоренко Алла Павловна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры информационных технологий топливноэнергетического комплекса,
e-mail: allanech2512@yandex.ru

Волкова Анастасия Валерьевна – младший научный сотрудник лаборатории переработки лубяных культур,
e-mail: a.volkova@fncl.ru

Зайцева Любовь Анатольевна – младший научный сотрудник лаборатории переработки лубяных культур,
e-mail: lzaitzeva@fncl.ru

За последние 5 лет валовые сборы семян технической конопли в России выросли в 5.3 раза: с 588 т в 2016 г. до 3119 т – в 2020 г. [1]. В 2019 году техническая конопля выращивалась в 6 регионах России: Адыгее, Мордовии, и в Орловской, Курской, Нижегородской и Пензенской областях [2]. Разрешенные к возделыванию сорта технической конопли должны содержать в сухой массе листьев и соцветий растения не более 0.1% дельта-9-тетрагидроканнабиола (Постановление правительства

* Автор, с которым следует вести переписку.

РФ от 6 февраля 2020 г. № 101). В государственный реестр селекционных достижений включен 31 сорт технической конопли посевной, из которых 13 сортов предназначены на семена, 11 – двойного назначения (волокно и семена) [3].

С ростом производства и переработки семян этой сельскохозяйственной культуры увеличивается и объем вторичного сырья, в том числе лузги, остающейся после обрушивания семян конопли. Обычно растительная лузга большей частью сжигается [4, 5]. Переработка конопляной лузги в продукты с высокой добавленной стоимостью будет способствовать повышению эффективности производства семян конопли.

Перспективным направлением переработки конопляного вторичного сырья является целлюлозное производство в связи с высоким содержанием в нем основного вещества. Так, в биомассе конопли содержание целлюлозы варьирует в интервале 40–75% [6].

Анализ литературных источников показал, что основные исследования в области переработки отходов коноплеводства посвящены переработке костры и соломы, остающихся после получения волокна из конопли. Большая часть исследований посвящена выделению целлюлозы различными способами, определению ее физико-химических свойств и морфологической структуры [6–10]. Информация по получению целлюлозы непосредственно из конопляной лузги отсутствует, но известны исследования по выделению целлюлозы из шелухи (лузги) различных злаковых и масличных культур [11–14].

Качество целлюлозных продуктов зависит как от природы растительного сырья, так и от способа его обработки. Способы обработки влияют на выход целевого продукта, его качество: содержание целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз.

Выделение целлюлозы из растительного сырья проводят различными видами гидролиза, традиционно – кислотным или щелочным, либо их сочетанием. В качестве реагентов для проведения гидролиза чаще всего используют растворы соляной, серной, азотной, уксусной кислот и гидроксида натрия [14–18]. Также разработаны такие способы фракционирования и разделения компонентов растительной биомассы, как паровой взрыв (автогидролиз), аммиачная обработка под высоким давлением (аммиачный взрыв), углекислотный взрыв – обработка сверхкритическим CO₂, обработка органическими растворителями (сольвентолиз) и окислителями (H₂O₂) и их комбинированием [19–23].

Среди множества способов получения целлюлозы из растительного сырья следует отметить органо-сольвентную обработку, которая характеризуется высокой эффективностью и мягкими условиями процесса (атмосферное давление, температура не выше 100 °С).

Цель настоящего исследования – получение целлюлозы из конопляной лузги и характеристика целлюлозного продукта.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- провести исследование деструкции конопляной лузги в процессе пероксидной обработки;
- определить показатели целлюлозного продукта.

Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследования использовали лузгу семян конопли и полученный из нее целлюлозный продукт.

Исходная лузга семян конопли представляет собой смесь полусферических слегка вытянутых зеленовато-коричневых матовых твердых оболочек и остатков ядра семян конопли.

Продукт, получаемый в результате гидролиза конопляной лузги, является технической целлюлозой, представляет порошкообразное вещество белого или бежевого цвета, может иметь желтоватый оттенок.

Целевой продукт, техническую целлюлозу получали с использованием пероксидной обработки, а также комбинированного, сочетающего ферментативную и пероксидную обработку.

Перед проведением гидролиза конопляную подвергали обезжириванию экстракцией гексаном, до содержания липидов ≤2.0%

Пероксидную обработку конопляной лузги проводили системой, содержащей уксусную кислоту (50%-ный раствор), пероксид водорода (33%-ный раствор) в соотношении 3 : 1 и серную кислоту (конц.) в качестве катализатора. Применяли 2-этапную схему процесса. На первой стадии процесса соотношение смеси реагентов и сырья (гидромодуль) составил 8, температура – 110 °С, на втором этапе эти параметры составили: гидромодуль – 10, температура – 110 °С, соответственно. При этом варьировали продолжительность процесса на этапах (от 1 до 3ч) и использование катализатора (только на 1 этапе; на 1 и 2 этапах).

Полученный продукт отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили при 60 °С в сушильном шкафу.

Комбинированная обработка включала 2 стадии: ферментативную и пероксидную.

Ферментативную обработку (стадия 1) проводили с использованием термостабильной α -амилазы с активностью 800 ед/мл. Процесс включал следующие операции: промывка навески сырья дистиллированной водой комнатной температуры (гидромодуль – 10) в течение 30 мин при перемешивании; отделение сырья от промывной воды; набухание сырья в дистиллированной воде при гидромодуль – 20, температура 2–4 °С в течение 18–20 ч; гидролиз в присутствии α -амилазы (0.02–0.025% к массе сырья) в дистиллированной воде: гидромодуль – 10, температура 90–95 °С в течение 4 ч при периодическом перемешивании. Инактивацию фермента по окончании процесса проводили при температуре на 15 °С выше температуры гидролиза в течение 15 мин. Целевой продукт отделяли от экстракта на лавсановом фильтре, обесцвечивали 5%-ным раствором H_2O_2 в соотношении 1 : 10 в течение 24 ч. Продукт промывали дистиллированной водой при гидромодуле – 10, температуре – 45 °С в течение 30 мин, отделяли фильтрованием, сушили ($T = 60$ °С) до влажности $\leq 10\%$.

Пероксидную обработку на втором этапе выполняли, как указано выше, в течение 2 ч.

Определение характеристик сырья и целевых продуктов выполняли по стандартным методикам: содержание жира – по ГОСТ 10857-64 [24], белка – по ГОСТ 13496.4-2019 [25], влажности – по ГОСТ 10856-96 [26], зольности – 26226-95 [27].

Содержание целлюлозы определяли в соответствии с методикой, приведенной в источнике [28]. Метод основан на азотнокислом гидролизе в спиртовой среде. Согласно данному методу навеска образца обрабатывается смесью концентрированной азотной кислоты и этилового спирта; при этом лигнин, нитруясь и частично окисляясь, переходит в раствор спирта. Спиртовая среда снижает окисляющее и гидролизующее действие азотной кислоты на целлюлозу, гемицеллюлозы же в основном гидролизуются.

Содержание лигнина в сырье определяли с 72%-ной серной кислотой в модификации Комарова, изложенной в [28].

Определение средней степени полимеризации целевого целлюлозосодержащего продукта проводили в соответствии с методикой, приведенной в источнике [28]. Метод основан на определении содержания скрытых концевых альдегидных групп по йодному числу. В данном случае йодное число (*И.Ч.*) – это количество мл 0.1 н раствора йода, которое расходуется на взаимодействие с 1 г целлюлозы.

В соответствии с методикой навеску образца (0.5 г) помещали в коническую колбу, смешивали с 2.5 мл 4 н раствора едкого натрия и 100 мл дистиллированной воды, а затем добавляли 5 мл 0.1 н раствора йода, закрывали пробкой и выдерживали в темном месте при комнатной температуре 4 часа, периодически встряхивая содержимое.

Через 4 ч нейтрализовали содержимое колбы 25%-ным раствором H_2SO_4 , а затем добавляли 5 мл кислоты в качестве избытка. Избыток йода оттитровывали 0.1 н раствором тиосульфата натрия до появления желтой окраски. Затем добавляли 2–3 мл 0.5%-ного раствора крахмала и титровали тиосульфатом до обесцвечивания.

Параллельно с этим проводили «холостой опыт».

Йодное число рассчитывали по формуле:

$$И.Ч. = \frac{(a - b)K \times 0.1 \times 100}{g \times (100 - W)} \quad (1)$$

где a – расход в мл 0.1 н раствора тиосульфата натрия в «холостом опыте»; b – расход в мл 0.1 н раствора тиосульфата натрия на данную навеску продукта; K – поправочный коэффициент для 0.1 н раствора тиосульфата натрия; g – навеска целлюлозы, г; W – влажность анализируемого продукта, %.

Среднюю молекулярную массу (M) и степень полимеризации (P) целлюлозы рассчитывали на основании значений йодного числа по формулам:

$$M = \frac{20000}{И.Ч.}, \quad (2)$$

где 20000 – число 0.1 н раствора йода, в котором содержится 1 г-моль йода

$$P = \frac{M}{162}, \quad (3)$$

где 162 – молекулярная масса элементарного звена целлюлозы.

Определение содержания α -целлюлозы – кристаллической фракции целлюлозы в составе целлюлозосодержащего продукта проводили по методике, описанной в [28]. Высокомолекулярная фракция целлюлозы, нерастворимая в 17.5% растворе едкого натра, называется α -целлюлозой. Метод основан на гравиметрическом определении массы оставшейся навески образца после обработки 17.5%-ным раствором NaOH.

Содержание α -целлюлозы рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(g_1 - g) \times 100}{g_2 \times (100 - W)} \times 100, \quad (4)$$

где g_1 – масса бюкса с высушенной α -целлюлозой, г; g – масса бюкса, г; g_2 – навеска воздушно-сухой целлюлозы, г; W – влажность исходной целлюлозы, %

Колебательные спектры образцов (32 скана) получали методом ИК-спектроскопии НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) на Фурье-спектрометре Tensor 37 фирмы Bruker (Германия) с алмазным НПВО-элементом, управляемым программным пакетом OPUS со стандартными градуировочными возможностями, в диапазоне частот 4000–600 см^{-1} в формате поглощения.

Результаты и обсуждение

Конопляная лузга является побочным продуктом обрушивания семян конопли. Она представляет смесь плодовой оболочки и остатков ядра. В используемой лузге содержание фракции ядра составило 7.7% (табл. 1). Характеристика конопляной лузги представлена в таблице 1.

Содержание целлюлозы в конопляной лузге составило 40.8%, что выше, чем в рисовой (28%), овсяной (29%) шелухе и подсолнечной лузге (23%) [11]. По данным авторов [29], содержание целлюлозы в шелухе (лузге) семян конопли 20 австралийских сортов варьировало в интервале 22.0–36.7%. Как показали эти же авторы, целлюлоза локализована в оболочке семян конопли. Конопляная лузга относится к целлюлозосодержащему сырью (ЦСС). Конопляная лузга, состоящая практически из оболочки семян и незначительной фракции ядра, является перспективным возобновляемым сырьем для получения целлюлозосодержащих продуктов.

Определение массы водорастворимых соединений (табл. 2) показало, что в основном этот показатель варьировал в интервале 19–20%. В случае 0.1 М раствора соляной кислоты содержание экстрактивных веществ составило 23%, а при использовании 1.0 М раствора гидроксида натрия – 36%. Исходя из анализа полученных результатов, можно предположить, что природа реагента влияет в меньшей степени на количество экстрактивных веществ конопляной лузги, чем его концентрация. Содержание в конопляной лузге веществ, растворимых в этиловом спирте, составило 4.6%, что значительно меньше по сравнению с водорастворимыми.

Для получения целлюлозного продукта непосредственно из конопляной лузги обработку сырья проводили с использованием уксусной кислоты и перекиси водорода с добавлением концентрированной серной кислоты в качестве катализатора. В присутствии перекиси водорода в растворимое состояние переходят продукты окисления лигнина, гемицеллюлозы, что способствует эффективному удалению этих компонентов из растительной биомассы [17]. Подобные способы пероксидной обработки являются экологически малоопасными и позволяют получать техническую целлюлозу удовлетворительного качества, а также выделять лигнин для получения различных материалов [11]. Также использовали комбинированный способ – сочетание ферментной и пероксидной обработки.

Выход целлюлозного продукта, и его характеристики при использовании различных способов обработки представлены в таблице 3.

Следует отметить, что при пероксидной обработке эффективно использование катализатора на каждой стадии. При этом был получен продукт с содержанием целлюлозы свыше 95%.

Полученные данные свидетельствуют, что целлюлоза конопляной лузги, локализованная в плодовой оболочке семени, характеризуется невысоким содержанием α -целлюлозы. Практически половину составляют аморфные неупорядоченные зоны, в которых отсутствует трехмерный дальний порядок в расположении цепей целлюлозы. Аморфные области представляют собой участки фибрилл, которые набухают и обладают повышенной реакционной способностью – легко окисляются и расщепляются при гидролизе, доступны воздействию химических веществ и ферментов [30].

Таблица 1. Характеристика конопляной лузги

Показатель	Значение
Сырой протеин, %	11.2±0.6
Сырой жир, %	9.2±0.5
Зольность	4.6±0.2
Влажность, %	6.1±0.4
Содержание целлюлозы, %	40.8±2.0
Содержание лигнина, %	28.7± 1.5
Остаток ядра, %	7.7±0.4

Таблица 2. Содержание водорастворимых и экстрактивных веществ в конопляной лузге

Экстрагент	Содержание водорастворимых и экстрактивных веществ, %
H ₂ O	19.9
0.1 M H ₂ SO ₄	19.1
0.1 M HNO ₃	20.9
0.1 M NaOH	20.4
0.1 M HCl	23.0
1.0 M NaOH	36.0
C ₂ H ₅ OH	4.6

Таблица 3. Характеристика целлюлозного продукта

Образец	Обработка	Варьируемые параметры		Характеристика продукта			
		Катализатор	Продолжительность, ч	Выход, %	Содержание целлюлозы, %	Содержание α-целлюлозы, %	Степень полимеризации
2	Пероксидная обработка						
	Стадия 1	+	3	37.3	79.5	46.8	200
Стадия 2	-	1					
3	Пероксидная обработка						
	Стадия 1	+	2	31.7	96.6	57.1	180
Стадия 2	+	2					
4	Комбинированный способ						
	Ферментная обработка	-	4	37.5	80.3	48.3	170
Пероксидная обработка	+	1					

На рисунке 1 показаны выход и степень полимеризации целлюлозы в процессе пероксидной обработки конопляной лузги. Выход целлюлозного продукта после 120 мин продолжительности процесса не изменяется, а степень полимеризации начинает устойчиво расти после 150 мин. Увеличение СП целлюлозы при гидролизе может происходить за счет растворения аморфной фракции, либо в результате ее рекристаллизации [31].

Исследование исходной конопляной лузги и полученного из нее целлюлозного продукта методом ИК-спектроскопии свидетельствует об эффективности проведенной пероксидной обработки (рис. 2). Сравнительный анализ спектров показал, что из конопляной лузги практически полностью удалены липидные и пептидные компоненты, четко проявляющиеся полосами 3008, 1740, 720 и 1650 см⁻¹ соответственно в ее спектре (рис. 2а). (Одиночная полоса 1650 см⁻¹ однозначно свидетельствует о пептидной природе протеинов в конопляной лузге). На это указывает также изменение в соотношении интенсивностей и фактуры полос в протеиновой (1650–1634 см⁻¹) и углеводной (1050–1028 см⁻¹) областях для обоих образцов.

Поскольку наиболее информативным в связи с природой рассматриваемых объектов является диапазон 1750–600 см⁻¹, на рисунке 3 представлены его увеличенные фрагменты, позволяющие более детально рассмотреть не только общие изменения в спектре лузги после ее пероксидной обработки, но и в спектре ее гетерополисахаридного комплекса. Удаление из лузги протеиновых и липидных компонентов сопровождается заметной структуризацией глобальной углеводной полосы дублетом максимумов 1050/1028 (рис. 3б), что указывает на значительные химические изменения в кристаллической структуре полисахаридного комплекса в составе целлюлозы [13]. Это первое, что обращает на себя внимание.

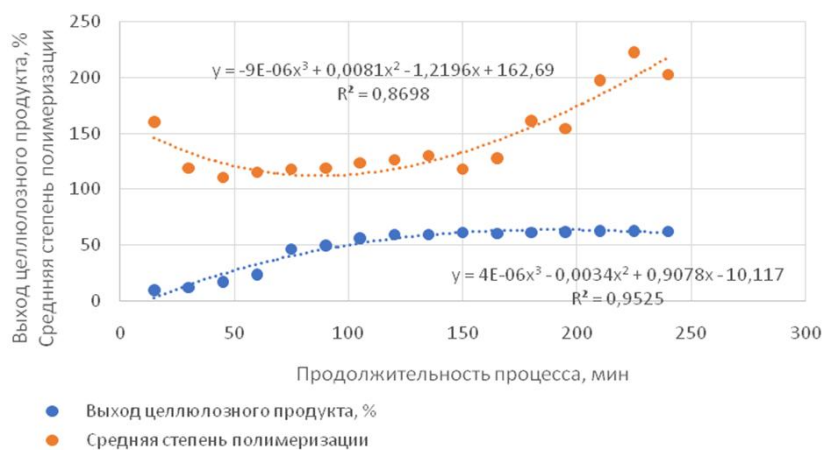


Рис. 1. Выход и степень полимеризации целлюлозы в процессе перексидной обработки конопляной лузги

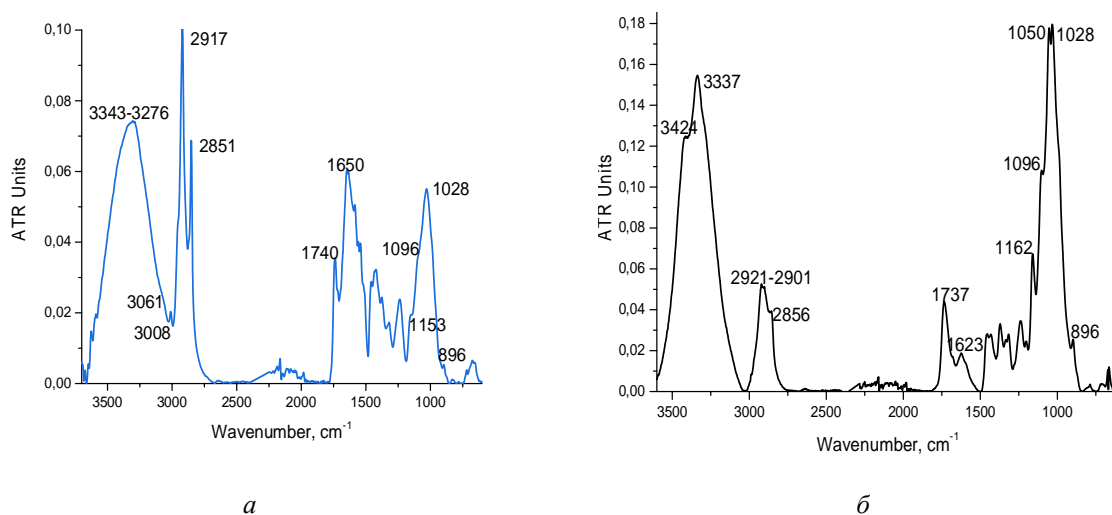


Рис. 2. ИК-спектры конопляной лузги (а) и целлюлозного продукта (б), полученного перексидной обработкой конопляной лузги

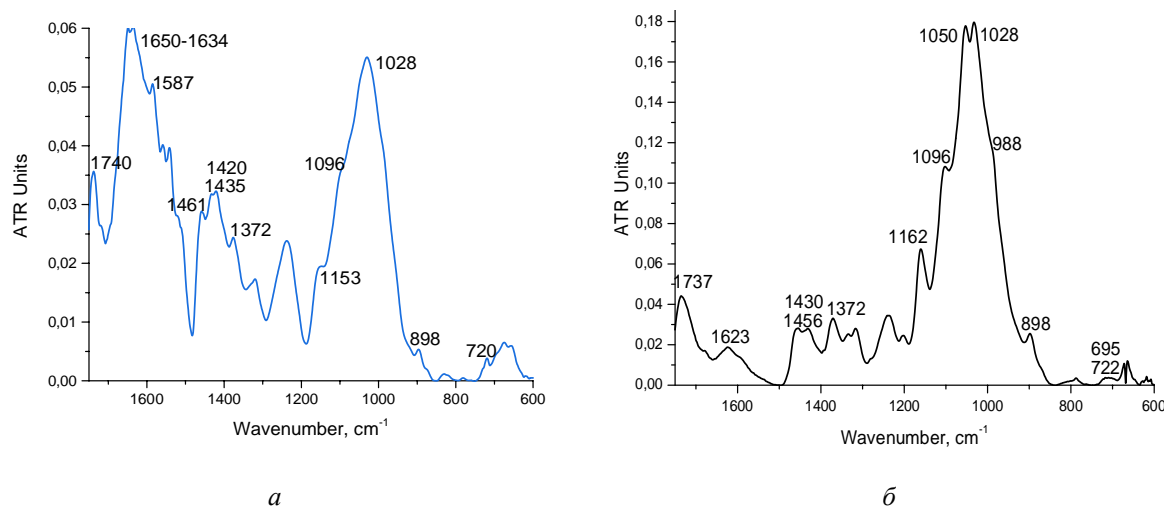


Рис. 3. Фрагменты (1750–600 cm^{-1}) ИК-спектров лузги (а) и целлюлозы (б) из рисунка 2

Появление новых полос и более выраженное проявление полос 1162, 1096, 988 cm^{-1} позволяет говорить о более разнообразном составе структурных и конформационно-таутомерных форм целлобиозы, являющейся структурной единицей целлюлозы любой природы [32]. Целлобиоза – дисахарид, состоящий из двух молекул глюкозы, связанных β -гликозидной связью. В зависимости от условий получения и природы сырья целлобиоза может существовать как в чистых формах – α -D-гликопиранозы (одна молекула в α -, другая в β -форме) и β -D-гликопиранозы (обе молекулы в β -форме), так и в виде их смесей. На наличие β -пиранозных форм глюкозы в спектре целлюлозы указывают полосы разной степени проявленности на левой и правой ветвях глобального максимума. Поскольку полоса 1028 cm^{-1} является общей для обеих форм глюкозы, следует полагать, что в появлении полосы 1050 проявляются колебания пиранозного кольца ее β -формы, о чем говорят и ее полосы 988 и 898 cm^{-1} . Однако на присутствие α -гликопиранозы, как в спектре лузги, так и в спектре целлюлозы однозначно указывает достаточно выраженная полоса валентных колебаний ее ОН-групп – 1372 cm^{-1} [33].

Таким образом, анализ полученных данных свидетельствует о невысоком содержании нецеллюлозных компонентов в целевом продукте, представленном разными формами целлобиозы.

Заключение

На основании анализа компонентного состава конопляной лузги установлено высокое содержание целлюлозы (40.8%) и лигнина (28.7%), что указывает на целесообразность получения целлюлозы из этого возобновляемого сырья при использовании различных способов его делигнификации.

Содержание водорастворимых соединений в конопляной лузге варьировало в интервале 19–20%, содержание экстрактивных веществ (в этиловом спирте) составило 4.6%.

Целлюлозный продукт получали с использованием пероксидной обработки и комбинированным способом, сочетающим ферментную и пероксидную обработку сырья. Выход продукта составил 32–37%, содержание в нем целлюлозы – от 80 до 96%, степень полимеризации 170–200, содержание α -целлюлозы – 47–57%.

Было установлено, что в процессе пероксидной обработки выход продукта после 120 мин процесса не изменялся; степень полимеризации снижалась и начинала устойчиво расти после 150 мин, что можно объяснить рекристаллизацией аморфной фракции.

Проведенное ИК-спектроскопическое исследование свидетельствует о невысоком содержании нецеллюлозных компонентов в целевом продукте.

Показана возможность получения базового целлюлозного сырья для получения очищенной целлюлозы. Полученный из конопляной лузги целлюлозный продукт характеризуется невысоким содержанием α -целлюлозы, вследствие чего является перспективным сырьем для производства порошкообразной целлюлозы.

Список литературы

1. Белая А. И в пир и в мир. Техническая конопля может заменить десятки материалов в различных сферах // Агроинвестор. 2019. №5. URL: <https://agroinvestor.ru/companies/article/31689-i-v-pir-i-v-mir/>.
2. Национальное аграрное агентство. Конопля возвращается: Россия покоряет мировой рынок. [Электронный ресурс]. URL: <https://rosng.ru/post/konoplya-vozvraschaetsya-rossia-vyhodit-na-mirovoy-gynok>.
3. Государственный реестр селекционных достижений, допущенных к использованию. Т. 1. Сорты растений (официальное издание). М., 2021. 719 с.
4. Калашникова Л.И., Овчинникова А.А., Александрова А.В., Калашникова А.А. Исследование технологических свойств растительных отходов как альтернативного экологического топлива // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2011. №4 (18). С. 32–34.
5. Шаяхметова А.Х., Тимербаева А.Л., Борисова Р.В. Сравнительные характеристики пеллет из лузги подсолнечника и древесных пеллет // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. №2. С. 243–246.
6. Zhao J., Xua Y., Wang B.W., Griffinc J., Rozeboomd K., Wanga D. Bioconversion of industrial hemp biomass for bioethanol production: A review // Full. 2020. Vol. 281. 118725. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118725.
7. Viscusi G., Barra G., Gorrasi G. Modification of hemp fibers through alkaline attack assisted by mechanical milling: effect of processing time on morphology of the system // Cellulose. 2020. Vol. 27(5). Pp. 8653–8665. DOI: 10.1007/s10570-020-03406-0.
8. Александров А.А., Печень Е.А., Нуриев Н.К., Момзякова К.С., Дебердеев Р.Я., Валишина З.Т. Оптимизация фазы делигнификации при выделении целлюлозы из тресты конопляной лузги натронным способом // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. №11. С. 34–37.
9. Ji A., Jia L., Kumar D., Yoo C.G. Recent advancements in biological conversion of industrial hemp for biofuel and value-added products // Fermentation. 2021. Vol. 7. P. 6. DOI: 10.3390/fermentation7010006.

10. Вураско А.В., Минакова А.Р., Дриккер Б.Н., Сиваков В.П., Косачева А.М. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья // *Химия растительного сырья*. 2010. №2. С. 165–168.
11. Синицын А.П., Синицына О.А. Биоконверсия возобновляемой растительной биомассы на примере биотоплива второго поколения: сырье, предобработка, ферменты, процессы, экономика // *Успехи биологической химии*. 2021. Т. 61. С. 347–414.
12. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. Химические превращения лигнина льняной костры под действием продуктов ферментации полисахаридов // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2021. Т. 88. №4. С. 603–610.
13. Abraham R.E., Wong C.S., Puri M. Enrichment of Cellulosic Waste Hemp (*Cannabis sativa*) Hurd into Non-Toxic Microfibrils // *Materials*. 2016. Vol. 9. P. 562. DOI: 10.3390/ma9070562.
14. Barana D., Salanti A., Orlandi M., Ali D.S., Zoia L. Biorefinery process for the simultaneous recovery of lignin, hemicelluloses, cellulose nanocrystals and silica from rice husk and *Arundo donax* // *Industrial Crops and Products*. 2016. Vol. 86. Pp. 31–39.
15. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Азотнокислый способ получения целлюлозы (Обзор) // *Ползуновский вестник*. 2016. Т. 1. №4. С. 174–178.
16. Maurya D.P., Singla A., Negi S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol // *3 Biotech*. 2015. Vol. 5(5). Pp. 597–609. DOI: 10.1007/s13205-015-0279-4.
17. Chaturvedi V., Verma P. An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products // *3 Biotech*. 2013. Vol. 5. Pp. 415–431.
18. Woiciechowski A.L., Neto C.J.D., Vandenberghe L.P.S., Neto D.P.C., Sydney A.C.N., Letti L.A.J., Karp S.G., Torres L.A.Z., Soccol C.R. Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance – Conventional processing and recent advances // *Bioresource Technology*. 2020. Vol. 304. 122848. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122848.
19. Павлов И.Н. Эффект автогидролитической предварительной обработки мискантуса на реакцию к ферментативному гидролизу // *Ползуновский вестник*. 2018. №1. С. 148–152.
20. Putra Z.A. Lignocellulosic biomass pretreatment for biorefinery: a review // *Indonesian Journal of Science & Technology*. 2018. Vol. 3. Pp. 75–81.
21. Kim K., Hong J. Supercritical CO₂ pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis // *Bioresource Technology*. 2001. Vol. 77. Pp. 139–144.
22. Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Скрипников А.М., Пестунов А.В. Гетерогенно-каталитическое фракционирование биомассы древесины березы на микрокристаллическую целлюлозу, ксилозу и энтеросорбенты // *Химия растительного сырья*. 2021. №4. С. 95–107. DOI: 10.14258/jcrpm.20210410504.
23. Гарынцева Н.Н., Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н. Изучение каталитической делигнификации древесины березы пероксидом водорода при атмосферном давлении // *Журнал СФУ. Химия*. 2015. №3. С. 422–429.
24. ГОСТ 10857-64. Семена масличные. Методы определения масличности. М., 2010. 6 с.
25. ГОСТ 13496.4-2019. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания азота и сырого протеина. М., 2019. 22 с.
26. ГОСТ 10856-96. Семена масличные. Метод определения влажности. М., 2010. 6 с.
27. ГОСТ 26226-95. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения сырой золы. Минск., 2003. 8 с.
28. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
29. Schultz C.J., Lim W.L., Khor S.F., Neumann K.A., Schulz J.M., Ansari O. et al. Consumer and health-related traits of seed from selected commercial and breeding lines of industrial hemp, *Cannabis sativa* L. // *J. Agric. Food Res*. 2020. Vol. 2. 100025. DOI: 10.1016/j.jafr.2020.100025.
30. Иоелович М.Я. Модели надмолекулярной структуры и свойства целлюлозы // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. 2016. Т. 58(6). С. 604–624.
31. Barbash V., Karakutsa M., Trembus J., Yashenko O. Development the technology of obtaining microcrystalline cellulose from the hemp fibers // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 38. Pp. 51–56. DOI: 10.15587/1729-4061.2016.71275.
32. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биорганическая химия: учебник для вузов. М., 2005. 542 с.
33. Нечипоренко А.П., Везо О.С., Нечипоренко У.Ю., Плотникова Л.В., Ситникова В.Е., Украинцева П.И., Плотников П.П. Оптические свойства медов: методы ИК-Фурье спектроскопии и рефрактометрии // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2021. Т. 11. №4. С. 627–641. DOI: 10.21285/2227-2925-2021-11-4-627-641.

Поступила в редакцию 11 мая 2022 г.

После переработки 10 ноября 2022 г.

Принята к публикации 20 декабря 2022 г.

Для цитирования: Миневич И.Э., Нечипоренко А.П., Волкова А.В., Зайцева Л.А. О перспективах переработки конопляной лужки в целлюлозный продукт // *Химия растительного сырья*. 2023. №2. С. 345–354. DOI: 10.14258/jcrpm.20230211359.

Minevich I.E.^{1*}, Nechiporenko A.P.², Volkova A.V.¹, Zaitseva L.A.¹ ON THE PROSPECTS OF PROCESSING HEMP HUSK INTO A CELLULOSE PRODUCT¹ Federal Research Center for Bast Crops, Komsomolsky pr., 17/56, Tver, 170041 (Russia),

e-mail: i.minevich@fncl.k.ru

² National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, 49 Kronverksky pr., St. Petersburg, 197101 (Russia)

Technical hemp seeds are a source of valuable oil and biologically active substances. With the growth of their production and processing, the volume of secondary raw materials also increases, including the husk remaining after the collapse of hemp seeds. The purpose of this study is to obtain cellulose from hemp husk and characterize the cellulose product. Hemp husk is a mixture of the seed coat and the remnants of the kernel. The studied husk contained 7.7% of the core fraction. The cellulose content in the raw material was 40.8%, lignin – 28.7%. The content of water-soluble compounds varied in the range of 19–20%. The amount of extractives (in ethyl alcohol) was 4.6%. The cellulose product was obtained using peroxide treatment and a combined method combining enzyme and peroxide treatment of raw materials. The yield of the product was 32–37%, the content of cellulose in it was from 80 to 96%, the degree of polymerization was 170–200, the content of crystalline cellulose was 47–57%. It was found that during the peroxide treatment, the product yield after 120 minutes of the process did not change; the degree of polymerization decreased and began to grow steadily after 150 min, which can be explained by the recrystallization of the amorphous fraction. The conducted IR spectroscopic study indicates a low content of non-cellulose components in the target product. The paper shows the possibility of obtaining basic cellulose raw materials for the production of purified cellulose. The cellulose product obtained from hemp husk is characterized by a low content of crystalline cellulose, as a result of which it is a promising raw material for the production of powdered cellulose.

Keywords: hemp husk, secondary raw material for oilseed processing, hydrolysis, cellulose, IR spectroscopy.

References

1. Belaya A. *Agroinvestor*, 2019, no. 5. URL: <https://agroinvestor.ru/companies/article/31689-i-v-pir-i-v-mir/>. (in Russ.).
2. *Natsional'noye agrarnoye agentstvo. Konoplya vozvrashchayetsya: Rossiya pokoryayet mirovoy rynek*. [National Agrarian Agency. Hemp returns: Russia conquers the world market]. URL: <https://rosng.ru/post/konoplya-vozvrashchayetsya-rossiya-vyvodit-na-mirovoy-rynek>. (in Russ.).
3. *Gosudarstvennyy reyestr selektsionnykh dostizheniy, dopushchennykh k ispol'zovaniyu. T. 1. Sorta rasteniy (ofitsial'noye izdaniye)*. [State register of selection achievements approved for use. Vol. 1. Varieties of plants (official edition)]. Moscow, 2021, 719 p. (in Russ.).
4. Kalashnikova L.I., Ovchinnikova A.A., Aleksandrova A.V., Kalashnikova A.A. *Vektor nauki Tol'yattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2011, no. 4 (18), pp. 32–34. (in Russ.).
5. Shayakhmetova A.Kh., Timerbayeva A.L., Borisova R.V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 2, pp. 243–246. (in Russ.).
6. Zhao J., Xua Y., Wang B.W., Griffinc J., Rozeboomd K., Wanga D. *Full*, 2020, vol. 281, 118725. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118725.
7. Viscusi G., Barra G., Gorrasi G. *Cellulose*, 2020, vol. 27(5), pp. 8653–8665. DOI: 10.1007/s10570-020-03406-0.
8. Aleksandrov A.A., Pecheny Y.A., Nuriyev N.K., Momzyakova K.S., Deberdeyev R.Ya., Valishina Z.T. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2020, vol. 23, no. 11, pp. 34–37. (in Russ.).
9. Ji A., Jia L., Kumar D., Yoo C.G. *Fermentation*, 2021, vol. 7, p. 6. DOI: 10.3390/fermentation7010006.
10. Vurasko A.V., Minakova A.R., Driker B.N., Sivakov V.P., Kosacheva A.M. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2010, no. 2, pp. 165–168. (in Russ.).
11. Sinitsyn A.P., Sinitsyna O.A. *Uspekhi biologicheskoy khimii*, 2021, vol. 61, pp. 347–414. (in Russ.).
12. Aleyeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*, 2021, vol. 88, no. 4, pp. 603–610. (in Russ.).
13. Abraham R.E., Wong C.S., Puri M. *Materials*, 2016, vol. 9, p. 562. DOI: 10.3390/ma9070562.
14. Barana D., Salanti A., Orlandi M., Ali D.S., Zoia L. *Industrial Crops and Products*, 2016, vol. 86, pp. 31–39.
15. Gismatulina Yu.A., Budayeva V.V. *Polzunovskiy vestnik*, 2016, vol. 1, no. 4, pp. 174–178. (in Russ.).
16. Maurya D.P., Singla A., Negi S. *Biotech.*, 2015, vol. 5(5), pp. 597–609. DOI: 10.1007/s13205-015-0279-4.
17. Chaturvedi V., Verma P. *Biotech.*, 2013, vol. 5, pp. 415–431.
18. Woiciechowski A.L., Neto C.J.D., Vandenberghe L.P.S., Neto D.P.C., Sydney A.C.N., Letti L.A.J., Karp S.G., Torres L.A.Z., Soccol C.R. *Bioresource Technology*, 2020, vol. 304, 122848. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122848.
19. Pavlov I.N. *Polzunovskiy vestnik*, 2018, no. 1, pp. 148–152. (in Russ.).
20. Putra Z.A. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 2018, vol. 3, pp. 75–81.
21. Kim K., Hong J. *Bioresource Technology*, 2001, vol. 77, pp. 139–144.
22. Kuznetsov B.N., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Skripnikov A.M., Pestunov A.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 95–107. DOI: 10.14258/jcprm.20210410504. (in Russ.).
23. Garyntseva N.N., Sudakova I.G., Kuznetsov B.N. *Zhurnal SFU. Khimiya*, 2015, no. 3, pp. 422–429. (in Russ.).
24. *GOST 10857-64. Semena maslichnyye. Metody opredeleniya maslichnosti*. [GOST 10857-64. Oilseeds. Methods for determining oil content]. Moscow, 2010, 6 p. (in Russ.).

* Corresponding author.

25. *GOST 13496.4-2019. Korma, kombikorma, kombikormovoye syr'ye. Metody opredeleniya sodержaniya azota i syrogo proteina.* [GOST 13496.4-2019. Feed, compound feed, compound feed raw materials. Methods for determining the content of nitrogen and crude protein]. Moscow, 2019, 22 p. (in Russ.).
26. *GOST 10856-96. Semena maslichnyye. Metod opredeleniya vlazhnosti.* [GOST 10856-96. Oilseeds. Moisture determination method]. Moscow, 2010, 6 p. (in Russ.).
27. *GOST 26226-95. Korma, kombikorma, kombikormovoye syr'ye. Metody opredeleniya syroy zoly.* [GOST 26226-95. Feed, compound feed, compound feed raw materials. Methods for determining raw ash]. Minsk, 2003, 8 p. (in Russ.).
28. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy.* [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
29. Schultz C.J., Lim W.L., Khor S.F., Neumann K.A., Schulz J.M., Ansari O. et al. *J. Agric. Food Res.*, 2020, vol. 2, 100025. DOI: 10.1016/j.jafr.2020.100025.
30. Ioyelovich M.Ya. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Ser. A*, 2016, vol. 58(6), pp. 604–624. (in Russ.).
31. Barbash V., Karakutsa M., Trembus J., Yashenko O. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2016, vol. 38, pp. 51–56. DOI: 10.15587/1729-4061.2016.71275.
32. Tyukavkina N.A., Baukov Yu.I. *Bioorganicheskaya khimiya: uchebnik dlya vuzov.* [Bioorganic chemistry: a textbook for universities]. Moscow, 2005, 542 p. (in Russ.).
33. Nechiporenko A.P., Vezo O.S., Nechiporenko U.Yu., Plotnikova L.V., Sitnikova V.Ye., Ukraintseva P.I., Plotnikov P.P. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 627–641. DOI: 10.21285/2227-2925-2021-11-4-627-641. (in Russ.).

Received May 11, 2022

Revised November 10, 2022

Accepted December 20, 2022

For citing: Minevich I.E., Nechiporenko A.P., Volkova A.V., Zaitseva L.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 2, pp. 345–354. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230211359.