

УДК 676.16

ПЕРОКСИДНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ ТОПИНАМБУРА В СРЕДЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ВОДА

© Т.В. Рязанова^{1*}, В.С. Федоров¹, Е.В. Харьянова¹, С.Р. Лоскутов², А.В. Курникова¹

¹ Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, пр. им. газ. Красноярский рабочий, 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: tatyana-htd09@mail.ru

² Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, ФИЦ «КНЦ СО РАН», Академгородок, 50/28, Красноярск, 660036 (Россия)

Целью настоящей работы являлась оценка вегетативной части топинамбура как сырья для получения целлюлозы с использованием окислительно-органо-сольвентной делигнификации в среде «СН₃СООН – Н₂О₂ – Н₂О».

Изучен химический состав вегетативной части топинамбура и влияние технологических параметров процесса делигнификации на выход и свойства целлюлозного продукта. Установлено, что более перспективной для переработки является вегетативная часть топинамбура, собранная в октябре (стебли без листьев), в химическом составе которой более 50 мас.% составляют полисахариды, в том числе более 90 мас.% приходится на целлюлозу Кюршнера-Хоффера.

Экспериментальными методами определены параметры процесса делигнификации вегетативной части топинамбура, обеспечивающие высокий выход целлюлозы (42.1 мас.%) с низким содержанием остаточного лигнина (1.1 мас.%): содержание Н₂О₂ – 6.5 мас.%, СН₃СООН – 23.4 мас.%, ГМ 15, продолжительность – 2.5 ч, катализатор Н₂SO₄ – 0.2 мас.%. Показано, что предварительная экстракция вегетативной части топинамбура 0,3% раствором дикарбоновых кислот при температуре 80 °С с жидкостным модулем 10 в течение 3 ч позволяет снизить содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте до 0.5 мас.% и получить экстракт, выход которого – 7.8 мас.%, в том числе РВ 4.2 мас.%, что делает его перспективным для биохимической переработки. Полученные результаты расширяют области использования вегетативной части топинамбура и показывают перспективность дальнейших более глубоких исследований по оптимизации процесса делигнификации и изучению свойств целлюлозного продукта.

Ключевые слова: окислительно-органо-сольвентная делигнификация, недревесное растительное сырье, топинамбур, вегетативная часть, целлюлоза, лигнин.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективного научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» (Номер темы FEFE-2020-0016).

Введение

В последние годы уделяется серьезное внимание вопросам получения целлюлозы из возобновляемого растительного сырья с использованием экологически менее опасных технологий как древесного [1–3],

Рязанова Татьяна Васильевна – профессор кафедры химической технологии древесины и биотехнологии, тел. (391) 227-36-54, e-mail: tatyana-htd09@mail.ru
Федоров Владимир Сергеевич – младший научный сотрудник проблемной лаборатории, тел. (391)227-36-54, e-mail: fedorovvladimir1996@yandex.ru

Харьянова Екатерина Вячеславовна – студентка, e-mail: haryanova_ev@mail.sibsau.ru

Лоскутов Сергей Реджинальдович – доктор химических наук, заведующий отделом физико-химической биологии и биотехнологии компонентов лесных экосистем, тел. (391)249-44-69, e-mail: s_regy@mail.ru

Курникова Александра Васильевна – студент, e-mail: alexkurn99@yandex.ru

так и недревесного происхождения [4–7]. Для этого вида сырья, как показывают результаты исследований (солома пшеницы [8, 9], лен [10] и льняная копра [11] и др.), преимущественным способом по сравнению с традиционными щелочными способами варки, является органо-сольвентная (ОСВ) – делигнификация в среде «СН₃СООН – Н₂О₂ – Н₂О» с применением катализаторов [12] и окислительно-органо-сольвентная варка (ООСВ) в среде уксусной и перукусной кислот (рПУК), так как в этом слу-

* Автор, с которым следует вести переписку.

чае не возникает проблем при регенерации химикатов, связанных с высоким содержанием минеральных компонентов в сельскохозяйственном сырье [10, 11, 13, 14].

Поскольку в кислой среде варки минеральный компонент не переходит в щелок, а остается в целлюлозе, он может быть удален из нее в процессе отбелки или при щелочной обработке [15].

Одним из наиболее перспективных видов растительного сырья для технологической переработки с целью получения целлюлозы может быть топинамбур, в частности его вегетативная часть. Топинамбур, или земляная груша (*Helianthus tuberosus L.*), – многолетнее крупнотравное растение, живущее ряд лет за счет зимующих в почве клубней, и является с.-х. культурой многоцелевого назначения, имеет высокую урожайность, значительно превосходя другие культуры, особенно зерновые, почти не подвержен болезням, требует минимального ухода, не боится засухи и холода, может произрастать на любых почвах. К концу роста (сентябрь – октябрь) высота стебля достигает 1.5–2 м и более, а урожай надземной массы – 250–350 ц/га. Следует отметить, что влажность надземной массы значительно ниже, чем в начале вегетации, за счет обезвоживания тканей растения, что упрощает ее заготовку и хранение [16–22].

Высокое содержание полисахаридов в нем позволяет рекомендовать его в качестве сырья для химической переработки с получением целлюлозы с использованием ОСВ [23].

Поэтому целью исследования было изучить влияние некоторых технологических факторов окислительной делигнификации вегетативной части топинамбура на выход и свойства целлюлозного продукта.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлась вегетативная часть топинамбура сорта «Интерес», собранная в сентябре (стебли вместе с листьями) и октябре (только стебли) 2017 года в окрестностях г. Красноярск. Исследования химического состава проводили по методикам, принятым в химии растительного сырья, в определенной последовательности [24, 25]. Экстрактивные вещества определяли путем экстракции в аппарате Сокслета. Содержание основных компонентов (легко- и трудногидролизуемые полисахариды, лигнин и целлюлоза) определяли в остатке после экстракции. Определение содержания лигнина проводили путем обработки навески 72% серной кислотой в модификации Комарова, массовую долю целлюлозы определяли азотно-спиртовым методом (по Кюршнеру-Хофферу).

Делигнификацию топинамбура проводили в стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником. Раствор для делигнификации готовили из пероксида водорода, ледяной уксусной кислоты и воды. Содержание пероксида водорода 6.5 мас.%, уксусной кислоты – 23.4 мас.% [25]. Значение величины жидкостного модуля (ГМ) составляло 10, 15 и 20. Процесс осуществляли в течение 1.5–2.5 часов при температуре кипения. В качестве катализатора использовали H_2SO_4 (марка х.ч., $\rho = 1.84 \text{ г/см}^3$) в количестве 0.2% (I стадия варки). Для полного удаления лигнина и отбелки целлюлозного продукта его после первой стадии варки подвергали промывке пероксидом водорода в уксусной кислоте. Процесс осуществляли в течение 1 ч при температуре кипения с жидкостным модулем равным 15 (II стадия варки). Содержание пероксида водорода 6.5 мас.%, уксусной кислоты – 23.4 мас.%. Целлюлозный продукт, полученный в процессе делигнификации, отделяли от реакционного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали на открытом воздухе.

Для оценки влияния предварительной обработки на процесс делигнификации измельченное сырье подвергали предварительной экстракции водой, 0.3%-ным раствором дикарбоновых кислот (щавелевой и янтарной) и 50%-ным этиловым спиртом в течение трех часов при температуре 80 °С с жидкостным модулем 10. После этого экстракт отфильтровывали на воронке Бюхнера, а остаток сушили на открытом воздухе. Высушенный остаток подвергали 2-стадийной делигнификации в приведенных ранее условиях.

В полученном целлюлозном продукте определяли содержание редуцирующих веществ (РВ) после гидролиза его концентрированной (72%-ной серной) кислотой с последующим определением РВ в гидролизате эбулиостатическим титрованием и содержание остаточного лигнина с использованием 72%-ной серной кислоты в модификации Комарова. Содержание α -целлюлозы определяли путем обработки целлюлозы 17.5%-ным раствором гидроксида натрия [26].

ИК-спектры были получены с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра «VERTEX 80V» (Bruker Optics, Германия) в спектральном диапазоне 8000–350 см^{-1} . Спектральное разрешение 0.2 см^{-1} ; воспроизводимость волнового числа $\pm 0.05 \text{ см}^{-1}$. Для снятия спектров использовали тонкие таблетки бромида калия с

запрессованными в них образцами целлюлозы: 1–2 мг целлюлозы растирали в ступке с ~100 мг КВг, измельченный материал помещали в пресс-форму, эвакуировали воздух, прессовали при 75 кН·см².

Обсуждение результатов

Так как химический состав вегетативной части топинамбура зависит от сроков уборки, то для предварительной оценки его пригодности к переработке необходимо было установить его химический состав. Результаты исследования химического состава вегетативной части топинамбура, собранного в сентябре (стебли с листьями) и в октябре (стебли), приведены в таблице 1.

Приведенные результаты показали, что исследуемые образцы вегетативной части топинамбура существенно отличаются по своему химическому составу. Так, стебли представлены на 80.9% лигниноуглеводным комплексом, в котором 50.5% составляют полисахариды, в основном трудногидролизуемые, на их долю приходится около 94% от суммы полисахаридов. На долю лигнина в этом комплексе приходится 30.4%. В топинамбуре, собранном в сентябре, доля лигниноуглеводного комплекса на 16% меньше, чем у собранного в октябре. На лигнин в составе лигниноуглеводного комплекса стеблей приходится 30.4%, что намного больше, чем в биомассе надземной части, собранной в сентябре и состоящей из стеблей и листьев.

Содержание экстрактивных веществ, извлекаемых водой, в стеблях практически в 4 раза меньше, чем в биомассе стеблей с листьями, собранной в сентябре. В стеблях почти в 5 раз ниже содержание легкогидролизуемых полисахаридов. При сравнительно небольшой разнице образцов по содержанию углеводного комплекса следует отметить существенное различие их по содержанию целлюлозы. В стеблях ее 1.8 раза больше, чем в биомассе стеблей с листьями, что дает основание считать стебли более перспективным сырьем для получения целлюлозы. Поэтому дальнейшие исследования по делигнификации вегетативной части топинамбура проводили только со стеблями.

Как известно, на процесс делигнификации оказывает влияние целый ряд технологических факторов, таких как жидкостный модуль, продолжительность и температура процесса, предварительная подготовка сырья и другие.

Результаты показали, что при делигнификации (первая стадия) стеблей топинамбура с жидкостным модулем 1 : 10 выход волокнистого продукта составляет 76.8%, а содержание остаточного лигнина в нем 13.9% и целлюлозы Кюршнера – 52.7%. С увеличением жидкостного модуля до 1 : 15 выход волокнистого продукта снижается до 54.1%, а содержание остаточного лигнина – до 5.5%. При увеличении модуля до 1 : 20 происходит снижение содержания остаточного лигнина на 1.5% без изменения других показателей. Поэтому дальнейшие исследования по делигнификации проводили с жидкостным модулем 1 : 15.

О влиянии продолжительности первой стадии процесса делигнификации на выход и свойства целлюлозного продукта можно судить по результатам, приведенным в таблице 2.

Таблица 1. Химический состав вегетативной части топинамбура, % от абсолютно сухого сырья

Показатель	Стебли	Стебли и листья
Вещества, экстрагируемые горячей водой	5.9	23.1
Вещества, экстрагируемые 96% этиловым спиртом	1.7	12.6
Легкогидролизуемые полисахариды	3.4	16.3
Трудногидролизуемые полисахариды	47.1	31.1
Сумма углеводов	50.5	47.4
Вещества лигниновой природы	30.4	17.5
Целлюлоза по методу Кюршнера-Хоффера	42.7	23.6

Таблица 2. Влияние продолжительности первой стадии варки на выход и свойства целлюлозного продукта

Показатель	Продолжительность, ч			Относительная погрешность, %
	1.5	2.0	2.5	
Выход целлюлозы, %	54.9	50.7	48.3	1.0
Содержание редуцирующих веществ в гидролизате целлюлозы, %	79.3	85.5	90.6	1.0
Содержание лигнина, %	13.0	11.0	5.1	1.0

Как следует из результатов, при полуторачасовой продолжительности первой стадии делигнификации происходят существенные изменения в составе вегетативной части топинамбура, в частности, содержание лигнина, по сравнению с его содержанием в исходном сырье (табл. 1), снизилось в 2.4 раза, а выход волокнистого (целлюлозного) продукта (54.9%) сопоставим с содержанием полисахаридов в исходном сырье (50.5%). О содержании целлюлозы можно судить и по содержанию РВ в гидролизате, т.е. в полученном волокнистом продукте на долю основного вещества – целлюлозы приходится около 80%.

С увеличением продолжительности процесса выход волокнистого продукта и содержание остаточного лигнина в нем уменьшаются, а содержание целлюлозы увеличивается, о чем свидетельствует увеличение РВ в гидролизате. Так, увеличение продолжительности до 2.5 ч приводит к снижению выхода волокнистого продукта до 48.3%, а содержания остаточного лигнина – до 5.1%, при этом содержание РВ в гидролизате волокнистого продукта возрастает до 90.6%. С учетом коэффициента пересчета моносахаридов в полисахариды ($K_t = 0.9$) выход целлюлозы в этом случае составил 92.2% от ее содержания в исходном сырье, поэтому дальнейшие исследования проводили при продолжительности первой стадии – 2.5 ч.

О том, как влияет промывка волокнистого полуфабриката раствором пероксида водорода (6.5%) в уксусной кислоте (23.4%) с жидкостным модулем, равным 15 (II стадия варки), и водой до нейтральной реакции, можно судить по результатам, которые показали, что ее проведение приводит к снижению содержания остаточного лигнина с 5.1 до 1.1% и выхода целлюлозы с 48.3 до 42.1%, а содержание целлюлозы Кюршнера-Хоффера составляет 83.6%, α -целлюлозы – 77.1%.

С целью комплексного использования растительного сырья, в частности экстрактивных веществ, а также оценки влияния предварительной обработки на выход и свойства целлюлозы, была проведена 2-стадийная делигнификация вегетативной части топинамбура с предварительной экстракцией ее водой, 0.3%-ным раствором дикарбоновой кислоты (янтарная, щавелевая) и 50%-ным этанолом в течение трех часов при температуре 80 °С с жидкостным модулем 10. Такой подход позволяет снизить количество подвергаемых деструкции веществ в варочном растворе и расширить ассортимент получаемой продукции.

Как показали результаты, предварительная экстракция вегетативной части топинамбура горячей водой и 50%-ным раствором этанола не оказала существенного влияния на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, при выходе продукта 53.3–56.7% содержание остаточного лигнина вместе с непродом составило 11–13%.

Более существенное влияние на процесс делигнификации оказала предварительная экстракция разбавленными растворами дикарбоновых кислот, в частности янтарной. Результаты приведены в таблице 3.

Как следует из результатов, предварительная экстракция топинамбура янтарной кислотой привела к снижению выхода волокнистого продукта на 1.7% и снижению остаточного лигнина в целлюлозе в 2 раза, при этом содержание целлюлозы Кюршнера-Хоффера в целлюлозном продукте увеличилось на 4.5% по сравнению с целлюлозным продуктом, полученным без предварительной экстракции.

Следует отметить, что выход экстрактивных веществ, извлекаемых раствором янтарной кислоты составляет 7.8% от массы а.с.с., в том числе РВ – 4.2%. С таким содержанием РВ экстракт может быть использован в качестве субстрата для микробиологической переработки с целью получения биоэтанола и других продуктов микробного синтеза [27, 28].

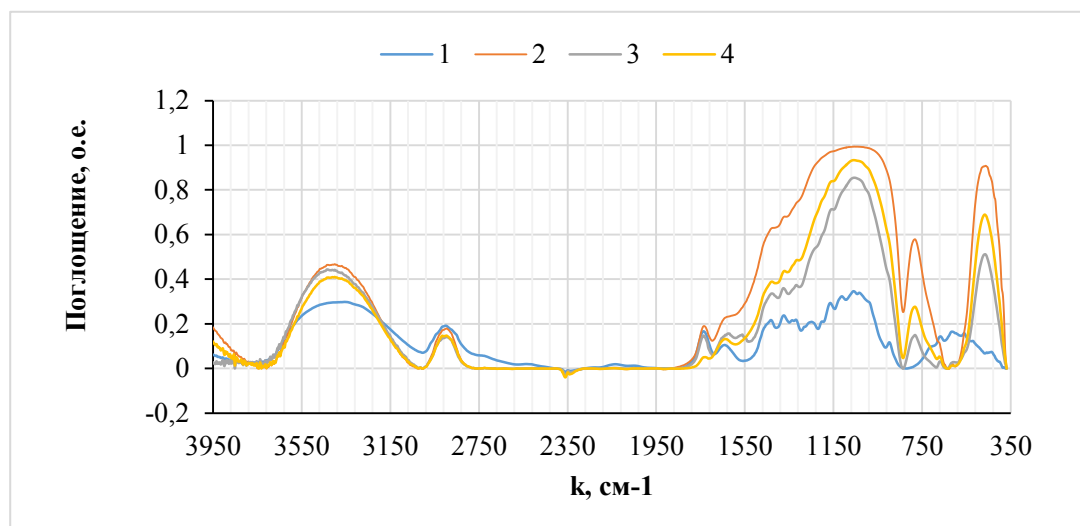
Сравнение ИК-спектров (рис.) с литературными данными [29–31] показывает наличие в структуре опытных целлюлоз из топинамбура всех пиков, характерных для целлюлоз.

Спектры характеризуются следующими частотами: 3600–3125 см^{-1} – валентные колебания (ВК) НО-групп, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связях; 2940–2860 см^{-1} – ВК связей в группах СН и СН₂; 1650 см^{-1} – деформационные колебания (ДК) связей Н–О–Н, обусловлены присутствием связанной воды; 1430 см^{-1} , 1370 см^{-1} – ДК групп СН₂; 1340 см^{-1} – ДК О–Н в СН₂ОН; 1160 см^{-1} , 1110 см^{-1} , 1060 см^{-1} – ВК связей С–О. 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, СН₂.

ИК-спектры целлюлоз имеют колебания в области 1740 см^{-1} , что указывает на наличие карбонильной группы, характерной для гемицеллюлоз [29], которые содержатся в топинамбура. Менее интенсивные колебания в данной области заметны для целлюлозы из стебля топинамбура, выделенной азотно-спиртовым способом. В области частот 800–1200 см^{-1} проявляются валентные колебания С–О, С–С, кольцевых структур, внешние деформационные колебания групп СН₂, СОН, ССО, ССН. Установлено, что ИК-спектры опытных целлюлоз совпадают по основным характеристическим частотам с хлопковой целлюлозой [31] и целлюлозой травянистых растений [30].

Таблица 3. Влияние предварительной обработки на выход и свойства целлюлозы, % от абсолютно сухого сырья

Показатель	Без экстракции	Экстракция 0.3% янтарной кислотой
Выход	42.1	40.4
Содержание редуцирующих веществ в гидролизате целлюлозы	79.8	86.3
Содержание остаточного лигнина	1.1	0.5
Содержание целлюлозы по методу Кюршнера-Хоффера	83.6	87.8



ИК-спектры целлюлозы из стеблей топинамбура: 1 – пероксидная целлюлоза; из вегетативной части топинамбура предварительная экстракция водой; 2 – пероксидная целлюлоза из вегетативной части топинамбура (предварительная экстракция янтарной кислотой); 3 – пероксидная целлюлоза из вегетативной части топинамбура (предварительная экстракция щавелевой кислотой); 4 – целлюлоза из вегетативной части топинамбура (азотно-спиртовой метод выделения)

Таким образом, ИК-спектры опытных целлюлоз совпадают по основным характеристическим частотам с хлопковой целлюлозой и целлюлозами из травянистых растений. По результатам проведенных исследований можно говорить о том, что вегетативная часть топинамбура с предварительной экстракцией сырья разбавленными растворами дикарбоновых кислот представляет практический интерес для получения пероксидной целлюлозы, полученные результаты расширяют области использования вегетативной части топинамбура и показывают перспективность дальнейших более глубоких исследований по оптимизации процесса делигнификации и изучению свойств целлюлозного продукта, что и является целью дальнейших исследований.

Выводы

Изучен химический состав вегетативной части топинамбура и влияние технологических параметров процесса пероксидной делигнификации его в среде «уксусная кислота – вода – катализатор H₂SO₄» на выход и свойства целлюлозного продукта.

Экспериментальными методами определены параметры процесса делигнификации вегетативной части топинамбура, обеспечивающие высокий выход целлюлозы (42.1 мас.%) с низким содержанием остаточного лигнина (1.1 мас.%): содержание H₂O₂ – 6.5 мас.%, CH₃COOH — 23.4 мас.%, ГМ 15, продолжительность – 2.5 ч, катализатор H₂SO₄ – 0.2 мас.%.

Показано, что предварительная экстракция вегетативной части топинамбура 0,3%-ным раствором янтарной или щавелевой кислоты позволяет снизить содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте до 0.5 мас.%.

На основании данных спектроскопического исследования показано, что по химическому строению и структуре целлюлозу, выделенную стеблей топинамбура, можно считать альтернативным видом сырья для получения целлюлозы.

Список литературы

1. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикиклотами (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 61–73.
2. Полюттов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. Технология целлюлозы экологически чистое производство: монография. Красноярск, 2012. 294 с.
3. Каретникова Н.В., Пен Р.З., Бывшев А.В., Тарабанько В.Е. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 10. Перуксусная варка древесины различных пород // Химия растительного сырья. 2002. №2. С. 21–24.
4. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Получение и свойства окислительно-органо-сольвентной целлюлозы из недревесного растительного сырья // Лесной вестник. 2008. №3. С. 153–156.
5. Орлов Н.Н. Получение высокосортной целлюлозы из однолетних растений // Бумажная промышленность. 1934. №1. С. 13–31.
6. Шпаков Ф.В., Ермолинский В.Г., Аввакумова А.В., Миронова Т.Я., Жукова И.Н. Беленая натронная целлюлоза из однолетних растений // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2010. №3. С. 46–49.
7. Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н. Изучение процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в среде уксусная кислота-вода // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11(2). Pp. 291–303.
8. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Судакова И.Г., Яценкова О.В., Гарынцева Н.И., Ибрагимов Е.Ф. Делигнификация соломы пшеницы смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 39–44.
9. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А., Пен В.Р. Свойства пероксидной целлюлозы из пшеничной соломы // Современные проблемы науки и образования. 2013. №2. С. 219–225.
10. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Способ получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2014. N1. Pp. 63–70.
11. Каретникова Н.В., Чендылова Л.В., Пен Р.З. Делигнификация льняной костры // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 44–51.
12. Патент №2150538 (РФ). Способ получения целлюлозного полуфабриката / В.Г. Данилов, С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов. 2000.
13. Кузнецов Б.Н., Судакова И.Г., Гарынцева Н.Г., Иванченко Н.М. Состав и применение растворимых продуктов каталитической окислительной делигнификации соломы пшеницы // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. №19. С. 527–533.
14. Пен Р.З., Шапиро И.Л., Леонова М.О. Окислительная делигнификация древесины: материальный баланс и возможности регенерации химикатов // Проблемы химико-лесного комплекса. Красноярск, 1995. Ч. 2. С. 80.
15. Галимова А.Р., Вураско А.В., Дрикер Б.Н. Получение целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом при комплексной переработке однолетних растений // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы 3 Всероссийской конференции. Барнаул, 2007. С. 20–24.
16. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при переработке отходов сельскохозяйственных культур // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. №1. С. 16–19.
17. Пасько Н.М. Топинамбур – на кормовые, технические, пищевые, лекарственные и экологические цели // Тезисы докладов III Всесоюзной научной производственной конференции. Одесса, 1991. С. 134.
18. Кочнев Н.К., Каменечева М.В. Топинамбур – биоэнергетическая культура XXI века. М.: Арес, 2002. 76 с.
19. Голубев В.Н., Волкова И.В., Кушалаков Х.М. Топинамбур. Состав, свойства, способы переработки, области применения. Астрахань: Волга, 1995. 82 с.
20. Шалина Ж.В., Богданов А.В., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А. Углеводы вегетативной части топинамбура // Проблемы химико-лесного комплекса: сборник тезисов докладов научно-практической конференции. Красноярск, 1995. Ч. 2. С. 63.
21. Шалина Ж.В., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А. Динамика химического состава вегетативной части топинамбура // Современные проблемы химии: сборник материалов краевой студенческой конференции. Красноярск, 1996. С. 22.
22. Дорофеева Л.А., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А. Исследование вегетативной части топинамбура. Часть 2. Оптимизация процесса выделения целлюлозы // Химия растительного сырья. 1998. №2. С. 59–62.
23. Дорофеева Л.А., Ким Н.Ю., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А. Исследование вегетативной части топинамбура. Часть 1. Оптимизация процесса получения экстрактов из вегетативной части топинамбура // Химия растительного сырья. 1998. №2. С. 53–57.
24. Рязанова Т.В., Федоров В.С., Харьянова Е.В. Получение целлюлозы из вегетативной части топинамбура // Всероссийская Научно-практическая конференция «Лесной и химический комплексы – Проблемы и решения». Красноярск, 2019. С. 300–302.
25. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины: учебное пособие в 2 частях. Красноярск: СибГТУ, 2011. 389 с.
26. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Чудина А.И., Кузнецов Б.Н. Закономерности процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии сернокислотного катализатора // Химия растительного сырья. 2018. №4. С. 63–71. DOI: 10.14258/jcrpm.2018044079.
27. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.

28. Чупрова Н.А., Рязанова Т.В. Получение биоэтанола из вегетативной части топинамбура // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 49–52.
29. Ковалёв А.А., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А. Комплексная переработка топинамбура с получением биоэтанола // XX Юбилейная международная научно-практическая конференция, посвященная памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева «Решетневские чтения». Красноярск, 2016. С. 300–302.
30. Базарнова Н.Г. и др. Методы исследования древесины и ее производных: учеб. пособие. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
31. Шипина О.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. ИК-спектроскопические исследования целлюлозы из травянистых растений // Вестник Казанского технологического университета. 2009. №6. С. 148–152.
32. 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 опытнопромышленных условиях из мискантуса // Ползуновский вестник. 2013. № 3. С. 162–168.

Поступила в редакцию 28 сентября 2020 г.

Принята к публикации 13 ноября 2020 г.

Для цитирования: Рязанова Т.В., Федоров В.С., Харьянова Е.В., Лоскутов С.Р., Курникова А.В. Пероксидная делигнификация вегетативной части топинамбура в среде уксусная кислота – вода // Химия растительного сырья. 2020. №4. С. 351–358. DOI: 10.14258/jcrpm.2020048520.

Ryazanova T.V.^{1}, Fedorov V.S.¹, Kharyanova E.V.¹, Loskutov S.R.², Kournikova A.V.¹ PEROXIDE DELIGNIFICATION OF THE VEGETATIVE PART OF JERUSALEM ARTICHOKE IN THE MEDIUM ACETIC ACID-WATER*

¹ Siberian State University of Science and Technology named after academician M.F. Reshetnev, pr. Krasnoyarskiy rabochiy, 31, Krasnoyarsk, 660037 (Russia), e-mail: tatyana-htd09@mail.ru

² Institute of Forest named after V.N. Sukachev SB RAS, Federal Research Center "KSC SB RAS", Akademgorodok, 50/28, Krasnoyarsk, 660036 (Russia)

The purpose of this work was to evaluate the vegetative part of Jerusalem artichoke as a raw material for the production of cellulose using redox-organosolvent delignification in the medium "CH₃COOH – H₂O₂ – H₂O".

The chemical composition of the vegetative part of Jerusalem artichoke and the influence of technological parameters of the delignification process on the yield and properties of the cellulose product were studied.

It was found that the vegetative part of Jerusalem artichoke collected in October (stems without leaves) with a chemical composition of more than 50 wt.% of polysaccharides in which presented the Kurshner-Hoffer cellulose more than 90 wt.% was more promising for processing. Experimental methods have been used to determine the parameters of the process of delignification of the vegetative part of Jerusalem artichoke, which provide a high yield of cellulose (42.1 wt.%) with a low content of residual lignin (1.1 wt.%): content of H₂O₂ – 6.5 wt.%, CH₃COOH – 23.4 wt.%, GM 15, duration – 2.5 h, catalyst H₂SO₄ – 0.2 wt.%.

It is shown that pre-extraction of the vegetative part of Jerusalem artichoke with a 0.3% solution of dicarboxylic acids at a temperature of 80 °C with a liquid modulus of 10 for 3 hours reduces the content of residual lignin in the cellulose product to 0.5 wt.% and obtain an extract whose yield is – 7.8 wt.%, including a PB of 4.2 wt.%, which makes it promising for biochemical processing. The obtained results expand the areas of use of the vegetative part of Jerusalem artichoke and show the prospects for further more depth research to optimize the process of delignification and study the properties of the cellulose product.

Keywords: redox-organosolvent delignification, non-wood vegetable raw materials, Jerusalem artichoke, vegetative part, cellulose, lignin.

* Corresponding author.

References

1. Pen R.Z., Karetnikova N.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2005, no. 3, pp. 61–73. (in Russ.).
2. Polyutov A.A., Pen R.Z., Byvshev A.V. *Tekhnologiya tsellyulozy ekologicheski chistoye proizvodstvo: monografiya*. [Cellulose technology for environmentally friendly production: monograph]. Krasnoyarsk, 2012, 294 p. (in Russ.).
3. Karetnikova N.V., Pen R.Z., Byvshev A.V., Taraban'ko V.Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2002, no. 2, pp. 21–24. (in Russ.).
4. Vurasko A.V., Driker B.N., Galimova A.R. *Lesnoy vestnik*, 2008, no. 3, pp. 153–156. (in Russ.).
5. Orlov N.N. *Bumazhnaya promyshlennost'*, 1934, no. 1, pp. 13–31. (in Russ.).
6. Shpakov F.V., Yermolinskiy V.G., Avvakumova A.V., Mironova T.Ya., Zhukova I.N. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2010, no. 3, pp. 46–49. (in Russ.).
7. Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Kuznetsov B.N. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2018, vol. 11(2), pp. 291–303. (in Russ.).
8. Kuznetsov B.N., Danilov V.G., Sudakova I.G., Yatsenkova O.V., Garyntseva N.I., Ibragimova Ye.F. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2009, no. 4, pp. 39–44. (in Russ.).
9. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A., Pen V.R. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 2013, no. 2, pp. 219–225. (in Russ.).
10. Levdanskiy V.A., Levdanskiy A.V., Kuznetsov B.N. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2014, no. 1, pp. 63–70. (in Russ.).
11. Karetnikova N.V., Chendylova L.V., Pen R.Z. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 1, pp. 44–51. (in Russ.).
12. Patent 2150538 (RU). 2000. (in Russ.).
13. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.G., Ivanchenko N.M. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2011, no. 19, pp. 527–533. (in Russ.).
14. Pen R.Z., Shapiro I.L., Leonova M.O. *Problemy khimiko-lesnogo kompleksa*. [Problems of the chemical-forest complex]. Krasnoyarsk, 1995, vol. 2, p. 80. (in Russ.).
15. Galimova A.R., Vurasko A.V., Driker B.N. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya: materialy 3 Vserossiyskoy konferentsii*. [New achievements in the chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the 3rd All-Russian conference]. Barnaul, 2007, pp. 20–24. (in Russ.).
16. Vurasko A.V., Driker B.N., Galimova A.R. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2007, no. 1, pp. 16–19. (in Russ.).
17. Pas'ko N.M. *Tezisy dokladov III Vsesoyuznoy nauchnoy proizvodstvennoy konferentsii*. [Abstracts of the III All-Union Scientific Production Conference]. Odessa, 1991, p. 134. (in Russ.).
18. Kochnev N.K., Kamenecheva M.V. *Topinambur – bioenergeticheskaya kul'tura XXI veka*. [Jerusalem artichoke is a bioenergetic culture of the XXI century]. Moscow, 2002, 76 p. (in Russ.).
19. Golubev V.N., Volkova I.V., Kushalakov Kh.M. *Topinambur. Sostav, svoystva, sposoby pererabotki, oblasti primeneniya*. [Jerusalem artichoke. Composition, properties, processing methods, applications]. Astrakhan, 1995, 82 p. (in Russ.).
20. Shalina Zh.V., Bogdanov A.V., Ryazanova T.V., Chuprova N.A. *Problemy khimiko-lesnogo kompleksa: sbornik tezisev dokladov nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [Problems of the chemical-forestry complex: a collection of abstracts of the scientific-practical conference]. Krasnoyarsk, 1995, vol. 2, p. 63. (in Russ.).
21. Shalina Zh.V., Ryazanova T.V., Chuprova N.A. *Sovremennyye problemy khimii: sbornik materialov krayevoy studentchiskoy konferentsii*. [Modern problems of chemistry: collection of materials of the regional student conference]. Krasnoyarsk, 1996, p. 22. (in Russ.).
22. Dorofeyeva L.A., Ryazanova T.V., Chuprova N.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 1998, no. 2, pp. 59–62. (in Russ.).
23. Dorofeyeva L.A., Kim N.Yu., Ryazanova T.V., Chuprova N.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 1998, no. 2, pp. 53–57. (in Russ.).
24. Ryazanova T.V., Fedorov V.S., Khar'yanova Ye.V. *Vserossiyskaya Nauchno-prakticheskaya konferentsiya «Lesnoy i khimicheskii komplekсы – Problemy i resheniya»*. [All-Russian Scientific and Practical Conference "Forest and Chemical Complexes – Problems and Solutions"]. Krasnoyarsk, 2019, pp. 300–302. (in Russ.).
25. Ryazanova T.V., Chuprova N.A., Isayeva Ye.V. *Khimiya drevesiny: uchebnoye posobiye v 2-kh chastyakh*. [Chemistry of wood: a textbook in 2 parts]. Krasnoyarsk, 2011, 389 p. (in Russ.).
26. Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Chudina A.I., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 4, pp. 63–71. DOI: 10.14258/jcprm.2018044079. (in Russ.).
27. 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.).
28. Chuprova N.A., Ryazanova T.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2010, no. 2, pp. 49–52. (in Russ.).
29. Kovalov A.A., Ryazanova T.V., Chuprova N.A. *XX Yubileynaya mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya, posvyashchennaya pamyati general'nogo konstruktora raketno-kosmicheskikh sistem akademika M.F. Reshetneva «Reshetnevskiy chteniya»*. [XX Anniversary International Scientific and Practical Conference dedicated to the memory of the General Designer of Rocket and Space Systems Academician M.F. Reshetnev "Reshetnev Readings"]. Krasnoyarsk, 2016, pp. 300–302. (in Russ.).
30. Bazarnova N.G. i dr. *Metody issledovaniya drevesiny i yeye proizvodnykh: ucheb. Posobiye*. [Research methods of wood and its derivatives: textbook. Benefit]. Barnaul, 2002, 160 p. (in Russ.).
31. Shipina O.T., Garayeva M.R., Aleksandrov A.A. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2009, no. 6, pp. 148–152. (in Russ.).
32. Budayeva V.V., Gismatulina Yu.A., Zolotukhin V.N., Sakovich G.V., Veprev S.G., Shumnyy V.K. *Polzunovskiy vestnik*, 2013, no. 3, pp. 162–168. (in Russ.).

Received September 28, 2020

Accepted November 13, 2020