

УДК 541.422.628

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛИГНИНА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ МОНОСАХАРИДОВ

© *О.В. Лепилова**, *С.В. Алеева*, *С.А. Кокишаров*

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 (Россия), e-mail: lov@isc-ras.ru

Сопоставлена эффективность химических превращений в макромолекулах лигнина древесины ели обыкновенной (*Picea excelsa*) под действием галактозы, галактуроновой кислоты и ксилозы с результатами использования борогидрида натрия. Методом дифференциальной УФ-спектроскопии выявлено протекание в присутствии анализируемых редуцирующих агентов восстановления карбонильных группировок в α -положении фенилпропанового звена полимера, сопровождающееся увеличением содержания структурных элементов лигнина в свободной фенольной форме, что повышает его активность в реакциях с серной кислотой и пероксидом водорода.

Ключевые слова: лигнин, восстановление, дифференциальная УФ-спектроскопия, моносахариды.

Введение

Общеизвестно, что наиболее трудноудаляемым спутником целлюлозы в растительных материалах является лигнин, цветность которому придают ароматические фрагменты фенилпропановых звеньев. Традиционно каталитическое разрушение хромофорных структур лигнина осуществляют под действием окислителей, таких как хлорсодержащие агенты и пероксид водорода. Второй вариант более экологичен, но уступает по технологической эффективности. Перспективным направлением создания гармоничных с природой методов переработки растительных материалов является использование биокатализируемых процессов и поиск новых сопутствующих эффектов, расширяющих возможности их применения.

Отправной точкой в постановке данного исследования послужило выявленное специалистами Хельсинского университета [1, 2] увеличение более чем на 80% растворимости лигнина в условиях пероксидной обработки после предварительного воздействия на целлюлозную пульпу композиции ферментов манназы и ксиланазы, разрушающих гемицеллюлозные соединения. Это обеспечивает повышение белизны целлюлозного материала. Авторы высказывают предположение о направленной сольубилизации «поверхностных» гетероксиланов, ориентированных вдоль целлюлозных фибрилл и химически связанных с лигнином. Однако причины повышения растворимости лигнина и механизм его превращений не проясняются и требуют уточнения.

Учитывая, что низкомолекулярные продукты ферментативной деструкции полисахаридных спутников целлюлозы (моносахариды) в ациклической форме обладают восстановительными свойствами [3–5], можно предположить, что результат связан с протеканием окислительно-восстановительных превращений

в макромолекулах лигнина, что обусловлено с наличием в его структуре ненасыщенных C=C и C=O связей. Химическая активность лигнина в отношении восстановителей описана в литературе на примере борогидрида натрия (NaBH₄) [6]. Его действие сопоставлено с превращениями полимера в модельных щелочных растворах моносахаридов, являющихся основными продуктами деструкции полисахаридов.

Лепилова Ольга Владимировна – научный сотрудник, кандидат технических наук, тел./факс: (4932) 33-62-61, e-mail: lov@isc-ras.ru

Алеева Светлана Владимировна – доцент, кандидат технических наук, тел./факс: (4932) 33-62-61, e-mail: sva@isc-ras.ru

Кокишаров Сергей Александрович – главный научный сотрудник, доктор технических наук, профессор, тел./факс: (4932) 33-62-61, e-mail: sva@isc-ras.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

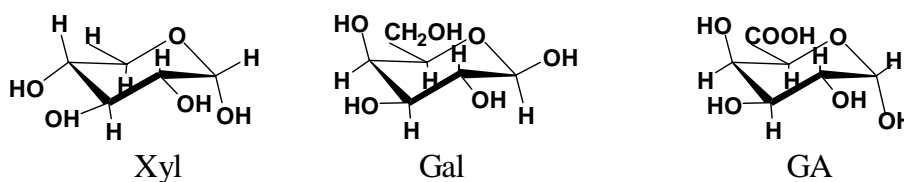
В качестве объекта исследований использован лигнин древесины ели обыкновенной (*Picea excelsa*). Выбор растительного источника обусловлен высокой однородностью и наибольшей изученностью лигнина хвойных пород.

Приготовление препарата лигнина осуществляли в соответствии с методом Бьеркмана [7]. Этот способ признан наилучшим для получения препаратов нативного лигнина, т.е. наиболее близкого к природному. Метод включает в себя:

- тонкий размол древесины в вибрационной шаровой мельнице в среде толуола; размер частиц составил 0,43–0,87 мм;
- обработку отделяемой от толуола и высушенной древесной муки в спирто-бензольной смеси (1 : 1) в течение 10 ч;
- экстракцию лигнина из муки с влажностью 0,8% смесью диоксана и воды в соотношении 9 : 1 в аппарате Сокслета при температуре 95 °С;
- вакуумное упаривание диоксанлигнинового раствора, растворение осадка в 90%-ной уксусной кислоте, высаливание в горячем 1%-ном растворе сульфата натрия;
- растворение в диоксане с последующим осаждением в присутствии абсолютного диэтилового эфира; выход лигнина составил 15,32%.

Идентификация выделенного продукта проведена по данным элементного анализа в соответствии с методом [8]. Содержание атомов С, Н и О составило соответственно 62,72, 6,24 и 31,04%. Соответствие полученных результатов литературным данным свидетельствует о высокой степени очистки лигнина от сопутствующих углеводов.

В работе применены производимые фирмой ICN химически чистые препараты альдоз, обладающих наиболее высоким уровнем редуцирующей способности [4], – ксилоза Xyl, галактоза Gal и галактуроновая кислота GA:



Рабочие растворы моносахаридов готовили в соответствии с методом, описанным в работе [4]. Оценку реакционной способности углеводов осуществляли потенциометрическим методом по измерению окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) исследуемых систем. Замеры проводили в условиях изотермической выдержки растворов при температуре 80 °С на потенциометрической установке, включающей в себя цифровой рН-метр ОР-211/1 с платиновым и хлорсеребряным электродами и систему ультра-термостатирования. Погрешность измерений составляла ± 5 мВ. Действие моносахаридов сопоставлено с результатами восстановления лигнина борогидридом натрия в эквимолекулярной концентрации.

Исследование химических превращений лигнина под действием редуцирующих систем проводили методом дифференциальной УФ-спектроскопии диоксанлигнина в щелочных (рН 10) и нейтральных (рН 6) растворах [9]. Для анализа выделенный препарат лигнина в количестве 0,001 г растворяли в 100 мл смеси диоксана с водным раствором редуцирующего реагента, приготовленной в соотношении 9 : 1 (концентрация восстановителя в анализируемой смеси (C_{red}) 0,56 моль/л, рН 10, $T = 80$ °С, длительность 60 мин). Для сопоставительного анализа, проводимого на спектрофотометре Cary 100 Scan, часть раствора нейтрализовали до рН 6 буферным раствором, полученным смешиванием 495 мл 0,2 н KH_2PO_4 , 113 мл 0,1 н NaOH и 1392 мл дистиллированной воды [9].

Данный метод позволяет вычленить поглощение ионизированных в щелочной среде фенольных гидроксильных групп по максимумам при 250, 300 и 350 нм на фоне интегрального поглощения лигнина при λ 280 нм в нейтральном растворе, помещенном в кювету сравнения. Согласно [9, 10] максимум при 350 нм характеризует поглощение структурных единиц полимера, содержащих сопряженную с фенольным гидроксилком карбонильную группу в α -положении пропанового звена. Это позволяет использовать метод

дифференциальной УФ-спектроскопии для оценки эффективности воздействия редуцирующих агентов на структуру лигнина.

Реакционную способность лигнина в древесной муке, подвергнутой восстановительной обработке, оценивали по эффективности его последующего взаимодействия с серной кислотой и пероксидом водорода. Воздействие щелочных растворов редуцирующих систем осуществлялось в тех же температурно-концентрационных и временных условиях, что и при исследовании химических превращений лигнина под действием этих же веществ методом дифференциальной УФ-спектроскопии диоксанлигнина: $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{red}} = 0,56\text{ моль/л}$, $\text{pH } 10$, $\tau = 60\text{ мин}$. Изменение массовой доли кислотонерастворимого лигнина оценивали гравиметрическим методом после обработки древесной муки 72%-ной H_2SO_4 [7]. При этом материал в количестве 1 г помещали в фарфоровую ступку, добавляли 15 мл 72%-ной серной кислоты и растирали до образования однородной массы в течение 2,5 ч при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем эту массу переносили в колбу с 200 мл горячей воды и кипятили в течение 1 ч в колбе с обратным холодильником [7].

Обработку древесной муки пероксидом водорода осуществляли согласно рекомендациям [11] в течение 120 мин при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и гидромодуле 6 с удельным расходом реагентов (кг на т древесной массы): $\text{H}_2\text{O}_2 - 17$, $\text{NaOH} - 10$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 40$, $\text{MgSO}_4 - 0,5$, трилон Б – 1. Степень делигнификации материала оценивали спектрофотометрическим методом по интенсивности поглощения диоксанлигниновых экстрактов при 280 нм [12].

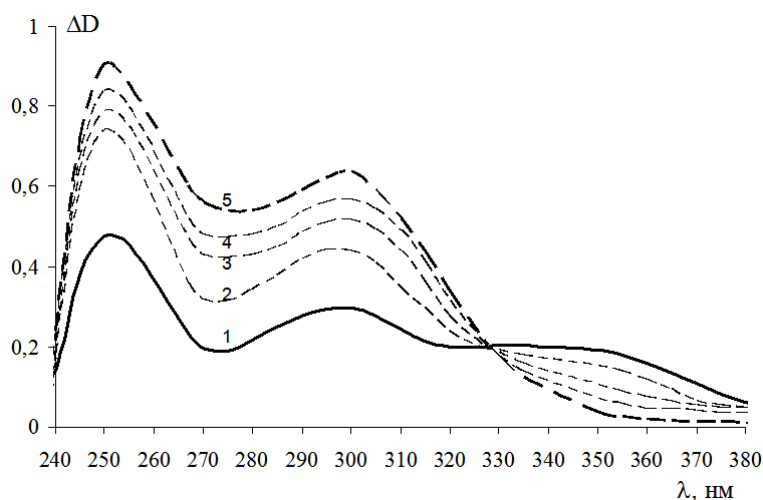
Обсуждение результатов

На рисунке представлены спектральные кривые для исходного диоксанлигнина и измененного после обработки растворами восстановительных агентов. Как видно, воздействие NaBH_4 приводит к снижению в 5,1 раза интенсивности максимума поглощения карбонилсодержащих фенилпропановых звеньев при 350 нм. Это согласуется с литературными данными о протекании реакции восстановления карбонильных групп лигнина гидридами металлов, которое протекает по механизму нуклеофильного присоединения [6].

Аналогичные изменения спектральных кривых наблюдаются в присутствии моносахаридов, которые, как известно [13, 14], в щелочной среде подвергаются реакции ретроальдольного распада с образованием продуктов, имеющих меньшую длину углеродной цепи. Образующиеся продукты обеспечивают достижение различного уровня окислительно-восстановительного потенциала -825 , -847 , -906 мВ соответственно для растворов Gal, GA и Xyl. В соответствии с нарастанием редуцирующей способности систем в ряду $\text{Gal} < \text{GA} < \text{Xyl}$ увеличивается снижение максимума поглощения при $\lambda 350\text{ нм}$. Максимальное (в 2,85 раза) уменьшение интенсивности поглощения происходит при введении в систему Xyl.

Исчезновение выраженного пика при $\lambda 350\text{ нм}$ в присутствии редуцирующих систем сопровождается одновременным увеличением поглощения при 250 и 300 нм. Это свидетельствует о протекании химических превращений фенольных структурных единиц с α -карбонильной группы без разрушения их хромофорного ядра, а также об увеличении общего числа ионизированных гваяцилпропановых фрагментов в лигнине. По-видимому, повышение количества звеньев в свободной фенольной форме под действием NaBH_4 и альдоз обусловлено дестабилизацией и разрывом прилегающей к восстанавливаемому карбонилу простой эфирной связи между структурными звеньями лигнина.

Дифференциальные УФ-спектры исходного диоксанлигнина (1) и его изменения после обработки в растворах восстановителей: Gal (2), GA (3), Xyl (4), NaBH_4 (5)



Для подтверждения предположения о деполимеризации лигнина исследовано изменение способности его к растворению в 72%-ной H_2SO_4 после предварительной обработки редуцирующими агентами. Как известно [10], механизм этого процесса основан на протекании нуклеофильного замещения у α -атома углерода пропановой цепи. При этом превращениям подвергаются только звенья, находящиеся в свободной фенольной форме, а структурные фрагменты, содержащие связанный фенольный гидроксил, изменениям не подвергаются.

Представленные в таблице результаты объективно свидетельствуют об увеличении количества реакционных центров лигнина древесной муки после восстановительной обработки и повышении растворимости полимера в серной кислоте.

Остаточное содержание лигнина Класона в анализируемой древесной муке после воздействия борогидрида натрия, имеющего высокое значение ОВП по абсолютной величине, что говорит о его высокой восстановительной способности, снижается в 1,96 раза. В работе учитывалось, что в ходе проведения ферментативной обработки материала в системе будет присутствовать смесь моносахаридов. Для создания модели подобной системы в работе использована композиция ксилозы, галактурановой кислоты и галактозы с сохранением эквимолекулярной концентрации редуцирующих сахаров (0,56 моль/л), соответствующей уровню для индивидуальных соединений. Как видно из таблицы, под влиянием композиции альдоз остаточное содержание лигнина Класона в анализируемой древесной муке снижается в 1,67 раза.

Весомость наблюдаемых изменений неслучайна и обусловлена протеканием редокс-превращений карбонильных групп, находящихся не только в α -, но и в β -положении фенилпропановых звеньев макромолекул лигнина, а также ненасыщенных $C=C$ связей в пропановых цепях, которые инициируют протекание деполимеризационных процессов. Согласно литературным данным общее их содержание достаточно велико: количество фенилпропановых звеньев с $C=O$ и $C=C$ связями составляет соответственно более 20% [9] и 10% [6].

Увеличение доли структурных единиц полимера в свободной фенольной форме способствует более эффективному протеканию последующей окислительной атаки хромофорных центров полимера при воздействии пероксида водорода (см. табл.). Предварительная обработка древесной муки композицией альдоз, обладающей более слабой редуцирующей способностью, несколько уступая по эффективности действия борогидриду натрия, позволяет в 1,2 раза повысить степень окислительной деструкции лигнина в сравнении с вариантом неактивированной щелочной пероксидной отбелки материала.

Полученные результаты имеют важное научно-практическое значение для интенсификации пероксидных режимов отбелки целлюлозных материалов как в целлюлозно-бумажной отрасли, так и в текстильной индустрии. В частности, это позволяет решить главную проблему переработки высоколигнифицированных видов льняного волокна, доля которого в отечественной сырьевой базе очень велика и превышает 40%.

Выявленные эффекты реализованы в технологии ферментативно-пероксидной подготовки к прядению трудноперерабатываемых высоколигнифицированных сортов льняного волокна [15]. Активация процесса извлечения лигнина из льняных текстильных материалов за счет целенаправленной ферментативной генерации мономерных продуктов деструкции полисахаридных примесей целлюлозы [16], обладающих высокими редуцирующими свойствами, позволила добиться следующих технологических преимуществ: а) увеличение доли вложения в льняной ровнице волокна с повышенной жесткостью с 7–10 до 20–25%; б) достижение 54–56%-ной степени белизны волокна при исключении использования экологически опасных хлорсодержащих отбеливателей; в) повышение тонины пряжи при одновременном возрастании ее прочности; г) увеличение выхода готовой продукции за счет снижения потерь сырья; д) уменьшение обрывности пряжи в процессах перемотки и ткачества.

Содержание лигнина Класона в древесной муке ели и степень его удаления после пероксидной обработки в зависимости от используемых восстановительных реагентов

Red-система	ОВП (мВ) при 80 °С	Содержание лигнина Класона, %	Степень удаления лигнина после пероксидной обработки, %
без восстановительной обработки		28,7	58
$NaBH_4$	–1080	14,6	88
Xyl + GA + Gal	–878	17,2	81

Выводы

1. Методом дифференциальной УФ-спектроскопии показано, что воздействие щелочных растворов Gal, GA и Xyl на лигнин уменьшает в 1,26–2,85 раза интенсивность поглощения α -карбонилсодержащих ионизированных фенилпропановых звеньев при λ 350 нм в соответствии с ростом редуцирующей способности систем; восстановление карбонильных группировок борогидридом натрия в эквимолекулярной концентрации обеспечивает снижение максимума в 5,1 раза.

2. Симбатное возрастание пиков на 250 и 300 нм свидетельствует об увеличении содержания структурных фрагментов в свободной фенольной форме, что совместно с повышением способности лигнина растворяться в 72%-ной H_2SO_4 и способностью к пероксидному окислению позволяет предполагать об иницировании деполимеризационных процессов в результате редокс-превращений ненасыщенных связей в пропановых звеньях макромолекулы.

Список литературы

1. Valchev V., Valchev I., Christova E. Introduction of an enzyme stage in bleaching of hardwood kraft pulp // Cellulose Chem. Technol. 1998. N32. Pp. 457–462.
2. Biotechnology in textiles Prozessen // Textiltechnik. 1986. Bd. 94. Pp. 696–697.
3. Тюкавкина И.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М., 1991. С. 401–402.
4. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А. Сопоставление редуцирующей способности растворов альдоз // Журнал органической химии. 2012. Т. 48, вып. 1. С. 88–93.
5. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А. Проявление редуцирующих свойств мономерных структурных элементов полисахаридных примесей льняного волокна // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49, №7. С. 69–72.
6. Оболенская А.В. Химия лигнина. СПб., 1993. 80 с.
7. Демин В.А. Химия процессов целлюлозно-бумажного производства. Ч. 1: Структура, свойства и химические реакции лигнина. Сыктывкар, 2008. 64 с.
8. Голубков Ю.В., Голубкова Г.Н. Обнаружение органических веществ. М., 2009. 164 с.
9. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 230 с.
10. Лигнины: структура, свойства и реакции / под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвиг. М., 1975. 632 с.
11. Пен Р. Технология древесной массы. Красноярск, 1997. С. 199–201.
12. Отделка хлопчатобумажных тканей. Ч. 1 / под ред. Б.Н. Мельникова. М., 1991. С. 16.
13. Ким А.М. Органическая химия. Новосибирск, 2002. 971 с.
14. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижов О.С., Шибяев В.Н. Химия углеводов. М., 1967. С. 98.
15. Патент 2366771 (РФ). Способ ферментативно-пероксидной подготовки к прядению высоколигнифицированной льняной ровницы / Кокшаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В. // БИ. 2009. №25.
16. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А. Влияние продуктов ферментативной деструкции углеводных примесей льняного волокна на разрушение лигнина // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50, №7. С. 71–74.

Поступило в редакцию 24 июня 2011 г.

После переработки 15 марта 2013 г.

*Lepilova O.V.**, *Aleeva S.V.*, *Koksharov S.A.* ANALYSIS OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF LIGNIN IN ALKALINE SOLUTIONS OF MONOSACCHARIDES

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya St., 1 Ivanovo, 153045 (Russia), e-mail: lov@isc-ras.ru

The efficiency of chemical transformations in lignin macromolecules of a fir-tree ordinary wood (*Picea excelsa*) under action galactose, galacturonic acid and xylose was compared with results of use sodium borohydride. By the method of differential UV-spectroscopy it was shown that operate of alkaline solutions Gal, GA and Xyl on lignin to decrease in 1,26–2,85 time the intensity of absorption phenyl propane links containing ionic α -carbonyl at λ 350 nanometers according to increase of reducing ability of systems; reducing of carbonyl groupings by sodium borohydride in equimolecular concentration to provide the decrease maximum in 5,1 times. At that the increase of peaks at 250 and 300 nanometers testifies about increase in the numbers of structural fragments in the free phenolic form, that in aggregate with increase of ability lignin to sulfonation and peroxide oxidation allows to assume about initiation depolymerisation processes as a result of redox-transformations of unsaturated bonds in propanyl macromolecule links.

The received results have the important scientific and practical value for the intensification peroxide modes of cellulose materials bleaching, both in pulp-and-paper branch, and in the textile industry. The revealed effects was realised in enzyme-peroxide technology of preparation to spinning of difficultly processed grades of a linen fibre with the high content lignin.

Keywords: Lignin, reducing processes, differential UV-spectroscopy, monosaccharides.

References

1. Valchev V., Valchev I., Christova E. *Cellulose Chem. Technol.*, 1998, no. 32, pp. 457–462.
2. *Textiltechnik*, 1986, no. 94, pp. 696–697.
3. Tiukavkina I.A., Baukov Iu.I. *Bioorganicheskaia khimiia*. [Bioorganic chemistry]. Moscow, 1991, pp. 401–402. (in Russ.).
4. Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A. *Zhurnal organicheskoi khimii*, 2012, vol. 48, no. 1, pp. 88–93. (in Russ.).
5. Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A. *Izvestiia vuzov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*, 2006, vol. 49, no. 7, pp. 69–72. (in Russ.).
6. Obolenskaia A.V. *Khimiia lignina*. [Chemistry of lignin]. St. Petersburg, 1993, 80 p. (in Russ.).
7. Demin V.A. *Khimiia protsessov tselliulozno-bumazhnogo proizvodstva. Ch. 1. Struktura, svoistva i khimicheskie reaktsii lignina*. [Chemical processes of pulp and paper production. Part 1. Structure, properties and chemical reactions of lignin]. Syktyvkar, 2008, 64 p. (in Russ.).
8. Golubkov Iu.V., Golubkova G.N. *Obnaruzhenie organicheskikh veshchestv*. [Detection of organic substances]. Moscow, 2009, 164 p. (in Russ.).
9. Zakis G.F. *Funktional'nyi analiz ligninov i ikh proizvodnykh*. [Functional analysis of lignins and their derivatives]. Riga, 1987, 230 p. (in Russ.).
10. *Ligniny: struktura, svoistva i reaktsii: pod red. K.V. Sarkanena i K.Kh. Liudviga*. [Lignins: Structure, properties and reaction. Ed. K.V. Sarkane and K.H. Ludwig.]. Moscow, 1975, 632 p. (in Russ.).
11. Pen R. *Tekhnologiia drevesnoi massy*. [Technology pulp]. Krasnoyarsk, 1997, pp. 199–201. (in Russ.).
12. *Otdelka khlopchatobumazhnykh tkanei. Ch. 1. Pod red. B.N. Mel'nikova* [Finishing of cotton fabrics. Part 1. Ed. BN Melnikova]. Moscow, 1991, p. 16. (in Russ.).
13. Kim A.M. *Organicheskaia khimiia*. [Organic chemistry]. Novosibirsk, 2002, 971 p. (in Russ.).
14. Kochetkov N.K., Bochkov A.F., Dmitriev B.A., Usov A.I., Chizhov O.S., Shibaev B.N. *Khimiia uglevodov*. [Chemistry of carbohydrates]. Moscow, 1967, p. 98. (in Russ.).
15. Patent 2366771 (RU). 2009. (in Russ.).
16. Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A. *Izvestiia vuzov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*, 2007, vol. 50, no. 7, pp. 71–74. (in Russ.).

Received June 24, 2011

Revised March 15, 2013

* Corresponding author.