

УДК 676.166:541.12

## СВОЙСТВА ПЕРОКСИДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ. 2. ДИНАМИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ\*

© *И.А. Вишкова<sup>1</sup>, Р.З. Пен<sup>1\*\*</sup>, Н.В. Каретникова<sup>1</sup>, Г.Ф. Антонова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: robertpen@mail.ru*

<sup>2</sup>*Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: institute\_forest@ksc.krasn.ru*

Изучена динамика растворения полисахаридов пшеничной соломы в процессе делигнификации реакционной смесью «H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-AsOH-AsOON-катализатор». Основные компоненты, переходящие в раствор в первом периоде пероксидной варки пшеничной соломы (до достижения выхода твердого остатка 80–82%), – лигнин и арабиноксилан. Дальнейшее снижение выхода при продолжении варки происходит за счет растворения продуктов окислительной и гидролитической деструкции всех полисахаридов твердого остатка.

*Ключевые слова:* солома пшеницы, пероксидная делигнификация, пероксидная целлюлоза, полисахариды пшеничной соломы.

### **Введение**

При окислительно-органосольвентных варках деструкция полисахаридов значительна. Это связано с существенным вкладом в общий процесс деструкции полисахаридов кислотно-катализируемого расщепления гликозидных связей, которое заметно доминирует над окислительной деструкцией. Константа скорости расщепления цепей собственно целлюлозы примерно в два раза превышает константы скорости их окислительной дегградации, причем сильная деполимеризация целлюлозы имеет место уже на ранних стадиях варки [2]. Она существенно зависит от природы растворителя и соотношения «растворитель – вода». Предполагается, что активное превращение лигнина по радикально-цепному механизму способствует деструкции полисахаридов с участием образующихся свободных радикалов.

Пероксид водорода в кислой среде в отсутствие катализатора окисляет компоненты древесины как по радикальному, так и по ионному механизмам [3]. В последнем случае окисление обеспечивается образовани-

---

*Пен Роберт Зусьевич* – профессор кафедры целлюлозно-бумажного производства и химических волокон, доктор технических наук, тел.: (391) 227-37-10; e-mail: robertpen@yandex.ru  
*Каретникова Наталья Викторовна* – доцент кафедры целлюлозно-бумажного производства и химических волокон, кандидат химических наук, тел.: (391) 227-37-10; e-mail: karetnikova.tata@yandex.ru  
*Вишкова Ирина Анатольевна* – аспирант кафедры целлюлозно-бумажного производства и химических волокон, тел.: (391) 227-37-10; e-mail: Sergeih\_VSV@mail.ru  
*Антонова Галина Феодосьевна* – ведущий научный сотрудник, доктор биологических наук, тел.: (391) 225-46-14; e-mail: institute\_forest@ksc.krasn.ru

ем в растворе ионов HO<sup>+</sup>, HOO<sup>+</sup>, HOO<sup>-</sup>, а также ассоциатов пероксида водорода, активность которых заметно выше вследствие перераспределения электронной плотности в самой молекуле пероксида. В присутствии катализаторов в качестве активной частицы выступают также различные пероксокомплексы.

Исследования В.М. Резникова и др. [4, 5] показали, что окисление компонентов древесины пероксидом водорода в кислой среде протекает преимущественно по гетеролитическому механизму. Полисахариды при катализе минеральными кислотами час-

\* Предыдущее сообщение: см. [1].

\*\* Автор, с которым следует вести переписку.

тично переходят в варочный щелок в виде лигноуглеводного комплекса. При проведении процесса без ингибиторов преобладают сопряженные радикально-цепные реакции окисления целлюлозы и разложения пероксида водорода. Предполагается, что лигнин и продукты его деструкции ингибируют радикальные реакции. В присутствии ингибиторов в начальном периоде реакции в результате гидролитической и окислительной деструкции возникают реакционные центры (редуцирующие группы), которые в дальнейшем энергично окисляются по гетеролитическому механизму.

Гидролиз древесных полисахаридов изучен довольно детально. Скорость гидролитического расщепления гликозидных связей существенно зависит от строения макромолекул полисахаридов [6]. Клетчатка устойчива к гидролизу. В арабиноглокуроноксиранах связи звеньев D-ксилопиранозы главной цепи с боковыми ответвлениями L-арабино-фуранозы наименее устойчивы, а связи с остатками D-глюкуроновой кислоты более прочны. В результате этого в начале гидролиза в растворе накапливается L-арабиноза, затем D-ксилоза и ксилобиуроновая кислота, в последнюю очередь появляется D-глюкуроновая кислота. Галактозные связи расщепляются легче маннозных, поэтому при гидролизе галактоглокоманнанов сначала в растворе появляется D-галактоза, а затем D-манноза и D-глюкоза.

Публикаций о поведении полисахаридов однолетних растений при делигнификации пероксидом водорода и пероксикислотами обнаружить не удалось.

### Экспериментальная часть

Высушенную на воздухе солому пшеницы *Triticum sp.*, заготовленную по окончании вегетационного периода (2010–2011 г., Емельяновский р-н, Красноярский край), измельчали в лабораторной дисковой мельнице и фракционировали с помощью набора сит. Для экспериментов использовали фракцию, оставшуюся на ситах с круглыми отверстиями диаметром 5 и 7 мм.

Эксперименты, целью которых было установление динамики растворения полисахаридов в ходе делигнификации, включали изотермическую варку измельченной соломы со свежеприготовленной смесью уксусной кислоты, пероксида водорода и воды в отношении соответственно 54 : 15 : 31 (по массе) при жидкостном модуле 6 и температуре 70 °С в присутствии каталитических количеств вольфрамата натрия (концентрация в растворе 0,5%).

Продолжительность варки варьировали от 45 до 420 мин. По истечении заданной продолжительности твердый остаток промывали водой, высушивали и анализировали.

Схема подготовки образцов для последующего анализа представлена на рисунке 1. В описании использованы ссылки на номера позиций в этой схеме.

Навеску около 0,05 г воздушно-сухого анализируемого материала (соломы и продуктов варки, поз. 1) обрабатывали 10 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты концентрацией 67 при комнатной температуре в течение 1 ч (поз. 2). Реакционную смесь разбавляли трехкратным количеством воды (30 см<sup>3</sup>), оставляли на 24 ч, отделяли образовавшийся осадок на стеклянном фильтре №40 и промывали водой (поз. 3).

Для инверсии олигосахаридов фильтрат (исходный раствор и промывные воды, поз. 4) разбавляли водой до концентрации серной кислоты 1 н (общий объем жидкости 170 дм<sup>3</sup>) и кипятили с обратным холодильником в течение двух часов (поз. 5). Для удаления серной кислоты к гидролизату прибавляли раствор карбоната бария до достижения рН 4–5 (по лакмусовой бумаге), осадок сульфата бария отделяли на бумажном фильтре с синей лентой и промывали тремя порциями воды по 5 см<sup>3</sup> (поз. 6). Фильтрат разбавляли водой до объема 250 см<sup>3</sup>. Полученный раствор (поз. 7) анализировали на содержание сахаров, образовавшихся из легкогидролизуемых полисахаридов (поз. 8).

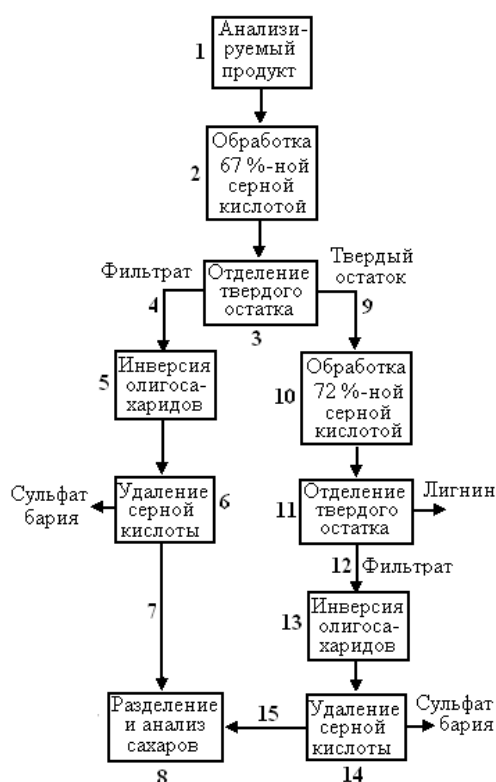


Рис. 1. Схема подготовки проб к анализу

Твердый остаток после гидролиза (поз. 9), состоящий из клетчатки, других трудногидролизуемых полисахаридов и лигнина, обрабатывали 5 см<sup>3</sup> 72%-ной серной кислоты при комнатной температуре в течение 2,5 ч (поз. 10), после чего смывали растворившиеся вещества и серную кислоту водой с таким расчетом, чтобы концентрация кислоты в фильтрате составила 1 н. Оставшийся на фильтре лигнин промывали последовательно горячей водой, водно-спиртовым раствором, ацетоном, высушивали и взвешивали (поз. 11).

Олигосахариды в фильтрате (поз. 12) инвертировали двухчасовым кипячением (поз. 13), серную кислоту нейтрализовали карбонатом бария (поз. 14), как описано выше. Полученный раствор (поз. 15) разбавляли водой до объема 100 см<sup>3</sup> и анализировали на содержание сахаров, образовавшихся из трудногидролизуемых полисахаридов.

Из растворов отбирали пробы по 50 см<sup>3</sup> (поз. 7 и 15), выпаривали на водяной бане, сухой остаток растворяли в 3 см<sup>3</sup> этанола. Разделение сахаров выполняли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках «Silufol-254», импрегнированных 0,3 М раствором гидрофосфата натрия. Объем наносимых на пластины пятен рассчитывали в зависимости от общего содержания сахаров в анализируемых растворах. В качестве «свидетелей» использовали раствор сахаров (ксилозы, арабинозы, маннозы, глюкозы и галактозы). Подвижным растворителем служила смесь бутанол – ацетон – вода в отношении 2 : 7 : 1 (по объему) соответственно. Пластины после разделения и высушивания на воздухе опрыскивали 0,5% спиртовым раствором анилинфталата, снова подсушивали и помещали на 5 мин в сушильный шкаф с температурой 105 °С. Цветные изображения хроматограмм вводили в компьютер с помощью планшетного сканера, фотометрическую и математическую обработку выполняли по специализированной программе для ТСХ «Денситометр Sorbfil» [7].

Общее количество сахаров в подготовленных растворах (поз. 7 и 15) определяли колориметрическим методом [8]. К пробам по 0,5 см<sup>3</sup> приливали 0,5 см<sup>3</sup> 5%-ного водного раствора свежеперегнанного фенола и 2,5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты марки ХЧ. Оптическую плотность растворов D измеряли при толщине слоя 1,0 мм и длине волны 490 нм через 30 мин. Концентрацию сахаров C, мг/см<sup>3</sup>, вычисляли по формуле, полученной калибровкой по глюкозе:

$$C = 1,284 D - 0,009.$$

Пересчет количества моносахаридов в полисахариды выполнили с использованием коэффициентов: для пентозанов – 0,88; для гексозанов – 0,90 [9].

### Обсуждение результатов

Результаты экспериментов представлены в таблице и на рисунках 2 и 3.

Отметим особенность использования в данной статье терминов, относящихся к названиям полисахаридов. Так как строение индивидуальных полисахаридов нами не устанавливалось, названия «глюканы», «маннаны» и др. относятся не к основной цепи в макромолекуле полисахарида (как это принято в химии древесины), а ко всем фрагментам макромолекул, из которых при гидролизе образуются соответствующие моносахариды – глюкоза, манноза и др.

Компонентный состав исходного сырья – пшеничной соломы, %

| Компоненты соломы    | Полисахариды       |                     | Всего |
|----------------------|--------------------|---------------------|-------|
|                      | легкогидролизуемые | трудногидролизуемые |       |
| Гексозаны            | 3,6                | 35,6                | 39,2  |
| в т. ч.: глюкозы     | 0,0                | 35,6                | 35,6  |
| маннаны              | 3,6                | 0,0                 | 3,6   |
| галактаны            | 0,0                | 0,0                 | 0,0   |
| Пентозаны            | 24,9               | 2,9                 | 27,8  |
| в т. ч.: ксиланы     | 19,1               | 2,9                 | 22,0  |
| арабинаны            | 5,8                | 0,0                 | 5,8   |
| Всего полисахаридов  | 28,5               | 38,5                | 67,0  |
| Лигнин               | –                  | –                   | 22,8  |
| Неидентифицированные | –                  | –                   | 10,2  |

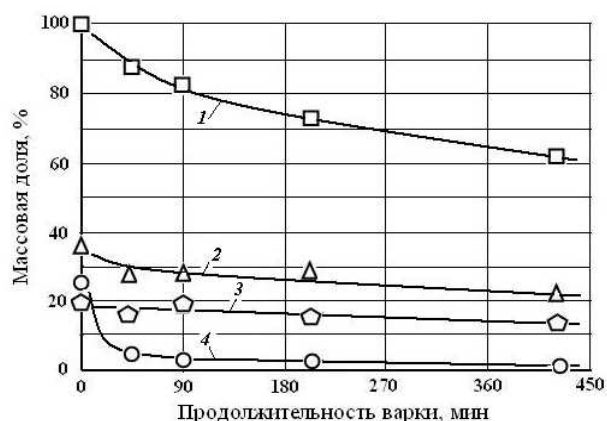


Рис. 2. Динамика изменения массовой доли твердого остатка (выхода волокнистого полуфабриката) и его компонентов в ходе делигнификации: 1 – выход; 2 – глюкозы; 3 – ксиланы легкогидролизуемые; 4 – лигнин



Рис. 3. Динамика изменения массовых долей компонентов соломы в ходе делигнификации: 1 – арабинаны; 2 – маннаны; 3 – ксиланы трудногидролизуемые

Очевидно, глюкозы в пшеничной соломе представлены, в основном, целлюлозой, а также, возможно, ксиланом, поскольку среди продуктов гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов глюкоза не обнаружена, а в гидролизате трудногидролизуемых найдено сравнительно небольшое количество ксиланы. Ксилан участвует в структуре первичной стенки клеток большинства растений благодаря его ассоциации с целлюлозой посредством водородных связей [6, 10].

Так как в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов отсутствует глюкоза, но в значительном количестве присутствует арабиноза, естественно предположить, что источником арабинозы и части ксиланы является арабиноксилан. Это предположение согласуется с опубликованными данными о составе соломы злаков [6].

Второй по содержанию в пшеничной соломе группой полисахаридов являются легкогидролизуемые ксиланы. Согласно опубликованным данным [6] и приведенным выше результатам анализов, наиболее вероятным соединением в этой группе следует считать арабиноксилан, содержащийся также в некоторых других злаках.

Относительно того, в какой форме присутствуют в пшеничной соломе маннаны, трудно сделать уверенное заключение на основании полученной информации. В составе древесных полисахаридов имеются глюкоманнан и галактоглюкоманнан. Последний из них в соломе отсутствует, так как в гидролизатах не обнаружено галактозы. Древесный глюкоманнан относится к трудногидролизуемым полисахаридам, тогда как при гидролизе соломы все маннаны оказались в группе легкогидролизуемых, а все глюкозы – в группе трудногидролизуемых полисахаридов.

Как видно на рисунках 2 и 3, все обнаруженные полисахариды в большей или меньшей степени подвергаются гидролитической деструкции и окислительным превращениям в ходе варки, что приводит к значительному снижению выхода технической целлюлозы уже после того, как удалено основное количество лигнина. Наиболее быстро претерпевают изменения арабинаны. Количество глюкозы и ксиланы, основных компонентов твердого остатка, почти равномерно уменьшается в ходе всей варки.

### Вывод

Основные компоненты, переходящие в раствор в первом периоде перексидной варки пшеничной соломы (до достижения выхода твердого остатка 80–82%), – лигнин и арабиноксилан. Дальнейшее снижение выхода при продолжении варки происходит за счет растворения продуктов окислительной и гидролитической деструкции всех полисахаридов твердого остатка.

**Список литературы**

1. Вшивкова И.А., Пен Р.З., Каретникова Н.В. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 1. Кинетика делигнификации пшеничной соломы надуксусной кислотой // *Химия растительного сырья*. 2012. №4. С. 13–17.
2. Evtugin D.V., Deineko I.P., Neto P. Oxygen delignification in Aqueous Organic Solvents Media // *Cellulose Chem. And Technology*. 1999. Vol. 33. Pp. 103–123.
3. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины: пер. с англ. М., 1975. 631 с.
4. Латош М.В., Алексеев А.Д., Резников В.М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 3. Превращения перекиси водорода при окислении древесины в кислой среде // *Химия древесины*. 1980. №5. С. 41–46.
5. Латош М.В., Семенюк Е.Н., Алексеев А.Д., Резников В.М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 4. Деструкция целлюлозы при окислении перекисью водорода // *Химия древесины*. 1980. №5. С. 47–52.
6. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. *Химия древесины и синтетических полимеров*. СПб, 1991. 628 с.
7. Денситометр Сорбфил. Руководство пользователя. Краснодар, 2006. 17 с.
8. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances // *Anal. Chem.* 1956. Vol. 28. Pp. 350–355.
9. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. М., 1991. 320 с.
10. Albersheim P. The primary cell wall // *Plant biochemistry*. Ed. J. Bonner, J.E. Varner. New-York, 1976. Pp. 225–274.

*Поступило в редакцию 22 июля 2012 г.*

Vshivkova I.A.<sup>1</sup>, Pen R.Z.<sup>1\*</sup>, Karetnikova N.V.<sup>1</sup>, Antonova G.F.<sup>2</sup> PEROXIDE PULPING PROPERTIES OF ANNUAL PLANTS. 2. THE DYNAMICS OF TRANSFORMATION OF POLYSACCHARIDES IN THE DELIGNIFICATION OF WHEAT STRAW

<sup>1</sup>Siberian State Technological University, pr. Mira, 82, Krasnoyarsk, 660049 (Russia), e-mail: robertpen@mail.ru

<sup>2</sup>Institute of Forest V.N. Sukachev SB RAS, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: institute\_forest@ksc.krasn.ru

The dynamics dissolution of wheat straw polysaccharides during the oxygen delignification process was investigated with reaction mixture «H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O– AcOH – AcOOH-catalyst». In the first period of peroxide pulping (until the release of solid residue 80–82%) mostly dissolve lignin and arabinoksilan. Further decline in output if you continue cooking comes at the expense of the dissolution products of oxidative and hydrolytic degradation of polysaccharides of solid residue.

*Keywords:* wheat straw, peroxide pulping, peroxide delignification, polysaccharides of wheat straw.

**References**

1. Vshivkova I.A., Pen R.Z., Karetnikova N.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2012, no. 4, pp. 13–17. (in Russ.).
2. Evtugin D.V., Deineko I.P., Neto P. *Cellulose Chem. And Technology*, 1999, vol. 33, pp. 103–123.
3. Sarkanen K.V., Liudvig K.Kh. *Ligniny*. [Lignins]. Moscow, 1975, 631 p. (in Russ.).
4. Latosh M.V., Alekseev A.D., Reznikov V.M. *Khimiia drevesiny*, 1980, no. 5, pp. 41–46. (in Russ.).
5. Latosh M.V., Semeniuk E.N., Alekseev A.D., Reznikov V.M. *Khimiia drevesiny*, 1980, no. 5, pp. 47–52. (in Russ.).
6. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaia A.V. *Khimiia drevesiny i sinteticheskikh polimerov*. [Wood Chemistry and synthetic polymers]. Saint Petersburg, 1991, 628 p. (in Russ.).
7. *Densitometr Sorbfil. Rukovodstvo pol'zovatelja*. [Sorbfil densitometer. User's Guide.]. Krasnodar, 2006, 17 p. (in Russ.).
8. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. *Anal. Chem.*, 1956, vol. 28, pp. 350–355.
9. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
10. Albersheim P. The primary cell wall // *Plant biochemistry*. Ed. J. Bonner, J.E. Varner. New-York, 1976, pp. 225–274.

*Received July 22, 2012*

\* Corresponding author.

