

ПРЕДПОДГОТОВКА СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ В СРЕДЕ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ФЕРМЕНТОЛИЗА

С.С. Шашкина, С.Н. Евстафьев

*ФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Россия*

Работа посвящена изучению возможности повышения выхода сахаров при ферментативном гидролизе технической целлюлозы путём предварительной обработки соломы пшеницы в среде хлорид холина / щавелевая кислота. Обработка соломы выполнена в интервале температур 80-110 °С. Полученные фракции технической целлюлозы характеризуются повышенным содержанием целлюлозы. Показано, что предварительная обработка способствует повышению доступности полисахаридов сырья к последующему ферментолизу. С увеличением температуры предподготовки выход сахаров возрастает, достигая максимума при ферментолизе фракции, полученной при 100 °С – 28,8 % масс.

Ключевые слова: ферментолиз, техническая целлюлоза, глубокий эвтектический растворитель, солома пшеницы.

Огромным потенциалом среди альтернативных источников сырья обладают отходы агропромышленного комплекса (солома, шелуха и т.д.) [1]. Бесспорным достоинством этого типа отходов является ежегодная воспроизводимость, отсутствие необходимости материальных вложений и выделения отдельных земель для выращивания. Переработка лигноцеллюлозных отходов позволяет получить ряд высокостоимостных продуктов [2-4]. Одним из активно применяемых способов переработки растительных отходов является гидролиз. В промышленности, для повышения эффективности этого процесса, широкое применение получили кислотные катализаторы [5]. Однако, в последние годы множество исследований направлено на совершенствование способов ферментативного гидролиза различного сырья и отходов [6,7]. Помимо мягких условий, к преимуществам применения ферментов относят возможность селективно и специфично воздействовать на субстрат – полисахариды сырья. Полученный ферментолизат по составу представляет собой смесь моносахаридов. Ферментативная конверсия также позволяет избежать протекания вторичных превращений полученных сахаров.

Основные компоненты растительной биомассы: полисахариды (целлюлоза и гемицеллюлозы) и лигнин. Последний отвечает за обеспечение жесткой структуры, препятствуя внешним воздействиям (механическим, химическим, биологическим и т.д.). Соответственно, задача предварительной обработки состоит в эффективном удалении лигнина, повышая тем самым доступность полисахаридов для направленного действия ферментов. Перспективным направлением в последние годы выступает применение «зеленых» технологий – экологически безопасных и биоразлагаемых растворителей. Глубокие эвтектические растворители (DES) показали высокую эффективность конверсии различных типов растительного сырья, высокие показатели степени делигнификации [8,9].

Цель настоящей работы - изучение влияния предварительной обработки соломы в среде глубокого эвтектического растворителя на выход сахаров при ферментативном гидролизе.

Объектом исследования являлась солома пшеницы. Компонентный состав, % на абсолютно сухую массу: целлюлоза 49,3; гемицеллюлоза 21,3; лигнин 18,7. Подготовка соломы включала стадии исчерпывающей экстракции спирто-толуольной смесью в аппарате Сокслета, измельчение до крупности 0,2 мм и высушивание. Для получения DES использованы хлорид холина и щавелевая кислота в молярном соотношении 0,75:1. Обработку соломы в среде DES (гидромодуль 1:20) проводили в интервале температур 80–110 °С.

Из полученной смеси выделяли техническую целлюлозу (рис. 1), а также фракции гемицеллюлоз и лигнина. Для этого смесь твердых и жидкых продуктов центрифугировали, твердый остаток обрабатывали 3%-ным раствором NaOH, после чего отфильтровывали и промывали дистиллированной водой (фракция технической целлюлозы). Фильтрат концентрировали и доводили до нейтрального значения pH 1 M раствором HCl, после добавления спирта выпадал осадок гемицеллюлоз.

После центрифугирования жидкую часть доводили до pH = 2 и выдерживали при 70 °C в течение 30 мин. Образовавшийся осадок лигнина отделяли центрифугированием. Все фракции высушивали до постоянной массы. Компонентный состав исходной соломы и полученных фракций определяли по общепринятым методикам [10].

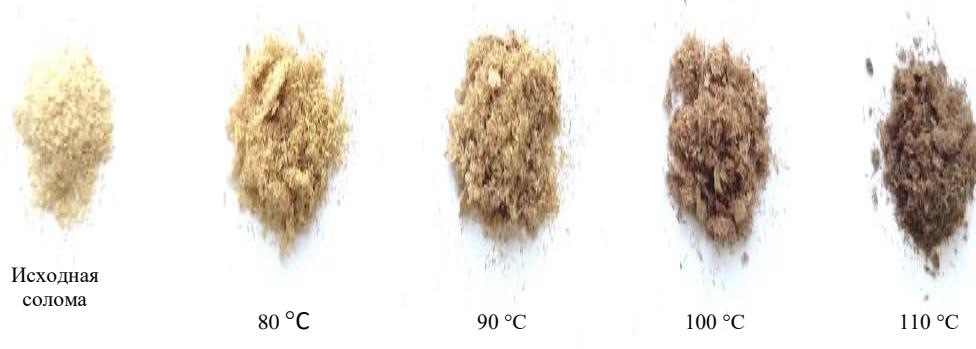


Рисунок 1. Исходная солома и фракции технической целлюлозы

Ферментативный гидролиз фракций технической целлюлозы осуществляли в следующих условиях: температура 50 °C, продолжительность 4 и 48 ч. Для эффективного разрушения полисахаридов исследуемого сырья применяли комплексный ферментный препарат «Целлюлюкс-А» (ПО «Сиббиофарм»), обладающий целлюлазной, ксиланазной и β -глюканазной активностью. Концентрация ферментного препарата – 2,5 мг/см³, pH среды – 4,7-4,8, гидромодуль 1:50. Выход редуцирующих веществ определяли методом Дюбуа.

Согласно полученным данным, обработка в среде DES позволяет получить обогащенную целлюлозой фракцию технической целлюлозы. Содержание целлюлозы увеличивается в 1,6 раз уже при температуре 80 °C. Протекание процесса делигнификации, результатом которого является снижение содержания лигнина (в 1,9 раза при 80 °C, в 2,9 – при 100 °C), способствует повышению доступности полисахаридов сырья к действию ферментного препарата.

Выход редуцирующих веществ из исходной соломы при ферментолизе в течение 4 ч составил 8,6 % масс, а из фракции технической целлюлозы, полученной при температуре 80 °C – 14,5 % масс. (рис. 2).

С повышением температуры обработки выход сахаров при ферментолизе возрастает, при 100 °C достигая 28,8 % масс, что в 3,3 раза больше, чем из исходной соломы. При продолжительности ферментолиза 48 ч выход редуцирующих увеличился до 55,6 % масс, что почти в 5 раз превышает выход редуцирующих веществ из исходной соломы в тех же условиях.

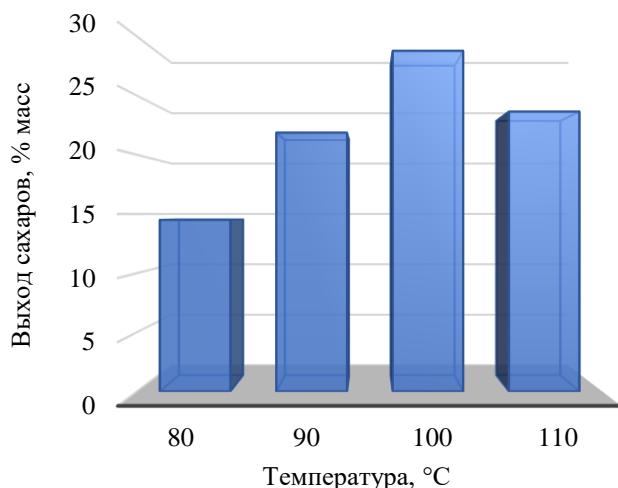


Рисунок 2. Выход редуцирующих веществ при обработке фракций технической целлюлозы

Библиографический список

1. Будаева В. В. Скиба Е.А., Гисматулина Ю.А. и др. Химическая и биотехнологическая переработка недревесного сырья в высокостоимостные продукты // Фундаментальные исследования и практические разработки в области технической химии. – 2021. – С. 220-226. DOI: 10.5398/9785925703335_8
2. Болтовский, В. С. Ферментативный гидролиз растительного сырья: состояние и перспективы // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 4. – С. 502–512. DOI: 10.29235/1561-8331-2021-57-4-502-512
3. Veluchamy, C., Kalamdhad, A.S., Gilroyed, B.H. Advanced pretreatment strategies for bioenergy production from biomass and biowaste // Handb. Environ. Mater. Manag. – 2018. – С. 1–19. DOI: 10.1007/978-3-319-73645-7_45
4. Singh A., Prajapati P., Vyas S., Gaur V. K., Sindhu R., Binod P., Kumar V., Singhania R. R., Awasthi M. K., Zhang Z., Varjani S. A Comprehensive Review of Feedstocks as Sustainable Substrates for Next-Generation Biofuels // Bioenergy Research 16, 2023. Pp. 105–122. DOI: 10.1007/s12155-022-10440-2
5. Болотникова О. И. Кислотный и энзиматический гидролиз непищевых источников растительной биомассы: перспективы промышленной реализации / О. И. Болотникова, Н. П. Михайлова, А. И. Гинак // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2017. – № 39. – С. 89–95. DOI: 10.15217/issn1998984-9.2017.88
6. Сергеенко Л. А., Логвинова А.С., Болтовский В.С. Подготовка соломы зерновых культур к биотехнологической переработке // Труды БГТУ. – 2020. – 2. – № 1. – С. 173-182.
7. Байбакова О.В. Химико-энзиматическая конверсия в биоэтанол отходов злаковых культур // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т. 6. – № 2. – С. 51-56. DOI: 10.21285/2227-2925-2016-6-2-51-56
8. Hou XD, Feng GJ, Ye M, et. al. Significantly enhanced enzymatic hydrolysis of rice straw via a high-performance two-stage deep eutectic solvents synergistic pretreatment // Bioresour Technol. – 2017. – P. 139-146. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.04.027
9. Maibam PD, Goyal A. Approach to an efficient pretreatment method for rice straw by deep eutectic solvent for high saccharification efficiency // Bioresour Technol. – 2022. – P. 127057. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127057
10. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / – М.: – 1968. – 512 с.