

УДК 661.728

ОБРАБОТКА СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ В СРЕДЕ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА

© *С.С. Шашкина**, *С.Н. Евстафьев*

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074, Россия, chiffa19@mail.ru*

Представлены результаты исследования возможности применения глубокого эвтектического растворителя на основе триэтиламин гидрохлорида как способа подготовки соломы пшеницы для ферментативного гидролиза. Термообработка соломы в среде триэтиламин гидрохлорид/щавелевая кислота осуществлялась в интервале температур 80–110 °С. При фракционировании полученной смеси продуктов были выделены фракции технической целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Результаты анализа компонентного состава и ИК-спектров фракций технической целлюлозы свидетельствуют об интенсивном протекании процессов делигнификации и гидролиза гемицеллюлоз при термообработке. Максимальная степень делигнификации соломы (94.5%) получена при температуре 110 °С, при этом содержание целлюлозы в составе технической целлюлозы составило 91.2% а.с.м. Установлено, что обработка соломы пшеницы в среде триэтиламин гидрохлорид/щавелевая кислота эффективна в качестве подготовительного этапа для ферментативного гидролиза. Максимальный выход сахаров зафиксирован при 48 ч ферментации фракции ТЦ/110 °С – 27% а.с.м., что превышает выход сахаров из исходной соломы в три раза.

Ключевые слова: глубокий эвтектический растворитель, триэтиламин гидрохлорид, солома, ферментативный гидролиз, щавелевая кислота, делигнификация, целлюлоза, сахара.

Для цитирования: Шашкина С.С., Евстафьев С.Н. Обработка соломы пшеницы в среде глубокого эвтектического растворителя для повышения эффективности ферментативного гидролиза // Химия растительного сырья. 2026. №1. С. 123–130. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260117337>.

Введение

В качестве сырья для производства биотоплива во всем мире активно используют лигноцеллюлозные отходы [1–3]. Это доступный, дешевый и легко возобновляемый ресурс. Для многих стран предпочтительна переработка отходов агропромышленного сектора, в частности, соломы злаковых культур, прирост которой достигает 500–600 млн тонн в год [4, 5]. Переработка этих отходов в ценные продукты может решить сопутствующие приросту экологические проблемы [6, 7].

При получении биотоплива ключевой стадией процесса является ферментативный гидролиз полисахаридов лигноцеллюлозного сырья с получением сахаров [8, 9]. Сложная структурная организация лигноуглеводного комплекса и присутствие лигнина в его составе существенно осложняют переработку. Выступая в качестве «щита», лигнин снижает доступность углеводной части для ферментов [10]. Для преодоления этого барьера необходимо подбирать способы и условия предварительной обработки биомассы, позволяющие эффективно разрушать межмолекулярные связи между ее компонентами [11]. Выделение очищенной целлюлозы позволит добиться повышения выхода сахаров при ферментации.

Универсальных способов эффективной переработки лигноцеллюлозного сырья не существует. Это обусловлено различием состава и соотношения ее компонентов. Кроме того, современные тенденции активного внедрения зеленых технологий [12–15] побуждают исследователей искать новые подходы в области предварительной подготовки сырья.

В последние годы внимание ученых по всему миру привлекает относительно новый тип «зеленых» растворителей – «смеси с низкой температурой перехода» или глубоких эвтектических растворителей

* Автор, с которым следует вести переписку.

(DES) [16–19]. Формирование структуры DES происходит за счет присутствия в составе акцептора и донора водорода. Полученные жидкости обладают значительно более низкими, в сравнении с индивидуальными компонентами, температурами плавления.

Свойства и направление использования DES зависят от состава и соотношения компонентов, присутствия воды и т.д. DES нашли применение в области экстракции биологически активных соединений из природных источников [20], химии полимеров [21], осаждения металлов [22] и пр. Активно изучается направление конверсии лигноцеллюлозного сырья. В ряде работ [23–25] DES разных составов использованы для предварительной обработки растительной биомассы с целью делигнификации и повышения эффективности последующей ферментативной обработки. Для этого в основном используют «кислые» DES – в составе которых в качестве донора водорода присутствуют кислоты (щавелевая, яблочная, молочная, уксусная и др.). Акцептором в большинстве случаев выступает хлорид холина (четвертичная аммониевая соль), прежде всего, из-за его низкой стоимости, доступности, способности к биологическому разложению и низкой токсичности. Эффективность процесса, как правило, связывают с природой донора водорода, влиянию акцептора уделено значительно меньше внимания. Практически не исследована эффективность применения в качестве акцептора солей первичных, вторичных и третичных аминов. В настоящей работе в роли акцептора использован триэтиламин гидрохлорид. В отличие от хлорида холина это третичная аммониевая соль, имеющая более компактное строение и не содержащая гидроксильную группу, которая может конкурировать с гидроксильными группами лигноцеллюлозного сырья при образовании водородных связей с анионом соли.

Цель работы – изучение влияния термообработки соломы пшеницы в среде глубокого эвтектического растворителя на основе триэтиламин гидрохлорида на ферментативный гидролиз выделенной технической целлюлозы.

Экспериментальная часть

Получение глубокого эвтектического растворителя. Триэтиламин гидрохлорид ($t_{пл} = 261\text{ }^{\circ}\text{C}$) и щавелевую кислоту ($t_{пл} = 189.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) предварительно сушили под вакуумом при температуре $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч. Затем их смесь (молярное соотношение 1 : 1) выдерживали при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч при постоянном перемешивании. Полученную прозрачную жидкость охлаждали и хранили в эксикаторе. Молярное соотношение компонентов, температуру и продолжительность обработки при получении DES определены авторами экспериментально.

Объект исследования. Солома пшеницы собрана с опытного участка Иркутского государственного аграрного университета им. А.А. Ежевского. Компонентный состав соломы, % на абсолютно сухую массу (а.с.м.): целлюлоза – 49.3; лигнин – 18.7; гемицеллюлозы – 21.3. Обессмоливание соломы проводили экстракцией спирто-толуольной смесью (2 : 1), после чего измельчали до крупности 0.2 мм и высушивали до постоянной массы при $105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Обработка соломы в среде DES. Смесь соломы и DES (гидромодуль 1 : 20) выдерживали при температурах 80, 90, 100 и $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч при постоянном перемешивании. По окончании обработки смесь продуктов центрифугировали. Фракционирование твердых продуктов с выделением фракций технической целлюлозы (ТЦ), гемицеллюлоз (ГЦ) и лигнина (Л) выполнено по схеме, приведенной в работе [26]. Все эксперименты выполнены в трех повторностях. Компонентный состав исходной соломы и фракции ТЦ определяли по стандартным методикам [27].

О степенях гидролиза целлюлозы и гемицеллюлоз, а также степени делигнификации соломы судили по соотношению массы удаленного при обработке соответствующего компонента к его массе в исходной навеске соломы, в процентах.

Фракции технической целлюлозы анализировали методом ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре IRAffinity-1 (SHIMADZU, Япония). Интервал сканирования – $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы для исследования готовили в виде спрессованных таблеток. Соотношение образец / KBr – 1–2 мг / 200 мг.

Ферментативный гидролиз. Исходную солому и фракции технической целлюлозы предварительно высушивали при температуре $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ферментализ проводили с использованием комплексного ферментного препарата «Целлолюкс-А» (ООО ПО «Сиббиофарм», Россия). Активность: целлюлазная – 2000 ед/г, β -глюканазная – 1500 ед/г, ксиланазная – 8000 ед/г. Условия гидролиза: гидромодуль 1 : 50, температура $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH = 4.7–4.9 (в среде ацетатного буфера) и перемешивание со скоростью 75 об./мин. Продолжительность – 4, 24 и 48 ч. По окончании обработки образцы выдерживали при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин для

инактивации ферментов и центрифугировали. Степень ферментализации оценивали по изменению концентрации редуцирующих веществ (РВ). Выход РВ определяли спектрофотометрически по методу Дюбуа [28].

Обсуждение результатов

В исследуемом интервале температур эффективность делигнификации соломы увеличивается с повышением температуры. Уже при 80 °С было извлечено 67.9% лигнина исходной соломы, а выход фракции лигнина составил 9.1% а.с.м (рис. 1). Как показано на рисунке 2, максимальный выход фракции зафиксирован при температуре обработки 110 °С – 16.8% а.с.м. В этих условиях степень делигнификации составила 94.5%. Наряду с извлечением лигнина при обработке в среде DES воздействию также подвергается легкогидролизуемая часть углеводного комплекса соломы – гемицеллюлозы [29]. Согласно полученным данным, при температуре 80 °С извлечено 76% от исходного содержания ГЦ в соломе, а при 110 °С степень гидролиза гемицеллюлоз возросла до 95.3%. Выход фракции ГЦ в интервале 80–110 °С проходит через максимум при 100 °С и составляет 13%. Снижение выхода фракции ГЦ при 110 °С может быть обусловлено протеканием термохимических превращений, приводящих к деградации гемицеллюлоз с образованием фурфурола и оксиметилфурфурола [30].

Целевым продуктом термообработки соломы в среде DES является фракция технической целлюлозы. Выход ТЦ при температуре 80 °С составил 57.1% а.с.м. Гидролизу в этих условиях подвергается лишь 6.9% целлюлозы. При повышении температуры происходит интенсификация процесса. В интервале 100–110 °С степень гидролиза резко возросла до 26.6%. Выход фракции ТЦ при этом снизился до 39.6% а.с.м. Таким образом, при температуре выше 100 °С происходит интенсификация процессов превращений углеводной части биомассы соломы.

Предподготовка соломы в среде DES с целью последующего ферментализации предполагает выделение обогащенной целлюлозой фракции ТЦ. В полученной при температуре 80 °С ТЦ содержание целлюлозы на 31% выше в сравнении с исходной соломой (табл.). Содержание лигнина и гемицеллюлоз снижается в 1.7 и 2.4 раза соответственно. В интервале 80–90 °С значительных изменений не происходит. Как было отмечено ранее, наиболее активно процессы делигнификации и гидролиза ГЦ протекают при температуре выше 100 °С. Максимальное содержание целлюлозы в ТЦ было получено при температуре 110 °С и составило 91.2%. В этих условиях было удалено 86 и 88.3% от исходного содержания в соломе лигнина и гемицеллюлоз соответственно.

Изменения в составе исходного сырья при обработке в среде DES отражаются на ИК-спектрах фракций ТЦ (рис. 3). На спектре исходной соломы присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозы (1423, 897 см⁻¹), лигнина (1515, 1246 см⁻¹) и гемицеллюлоз (1375, 1052 см⁻¹). В отличие от спектра исходной соломы, на ИК-спектрах фракций ТЦ отсутствует полоса поглощения при 1733 см⁻¹, что свидетельствует о гидролизе сложноэфирных связей при обработке. С повышением температуры наблюдается снижение интенсивности полос при 1375 и 1052 см⁻¹ (деформационные С-Н и валентные С-О колебания), характерных для гемицеллюлоз. О протекании процесса делигнификации можно судить по изменениям в областях 1515 (скелетные колебания С-С ароматического кольца), 1460 (асимметричные деформационные колебания -СН₃ групп лигнина) и 1246 см⁻¹ (деформационные колебания С-О сиригильных структурных фрагментах лигнина).

Ферментативная обработка исходной соломы характеризуется крайне низкой эффективностью. Повышение продолжительности ферментализации с 4 до 48 ч привело к увеличению выхода редуцирующих веществ с 8.7 до 9.3% (рис. 4). Низкий выход сахаров обусловлен, в частности, присутствием в составе соломы лигнина, препятствующего доступу ферментов к углеводной части комплекса.

Предварительная обработка в среде DES позволила повысить эффективность ферментализации за счет выделения обогащенной фракции ТЦ и удаления лигнина. Суммарное содержание полисахаридов во фракции ТЦ/80 – 89.2%. Выход сахаров при 4-часовом ферментативном гидролизе составил 13.5% на фракцию, а при продолжительности 48 ч – возрос до 26.0%, что почти в три раза превышает выход РВ из исходной соломы (рис. 5). В этих условиях ферментализации подвергается 23% от общей суммы полисахаридов в составе ТЦ.

Повышение температуры обработки соломы в среде DES, как было отмечено выше, приводит к нарушению связей лигноуглеводного комплекса. Вследствие этого, помимо делигнификации, из биомассы также извлекаются гемицеллюлозы. Соответственно, доступность трудногидролизуемой части комплекса – целлюлозы – при повышении температуры обработки увеличивается. Общая доля полисахаридов в составе фракции ТЦ/100 составила 95%, в том числе целлюлозы – 89.1%. Выход сахаров при ферментализации этой фракции возрастает с 20.1 до 51.2% при продолжительности 4 и 48 ч соответственно.

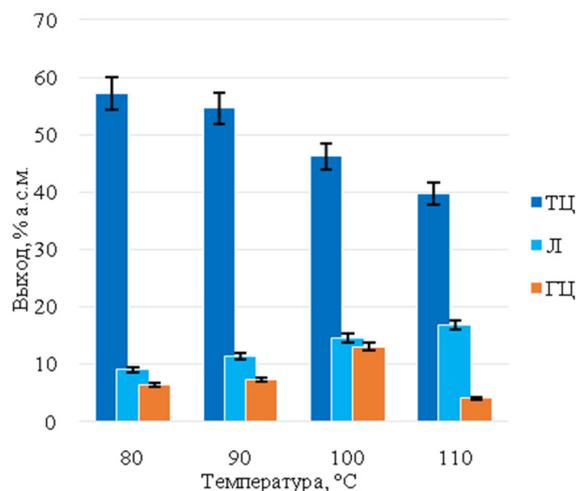


Рис. 1. Зависимость выхода фракций от температуры обработки в среде глубокого эвтектического растворителя

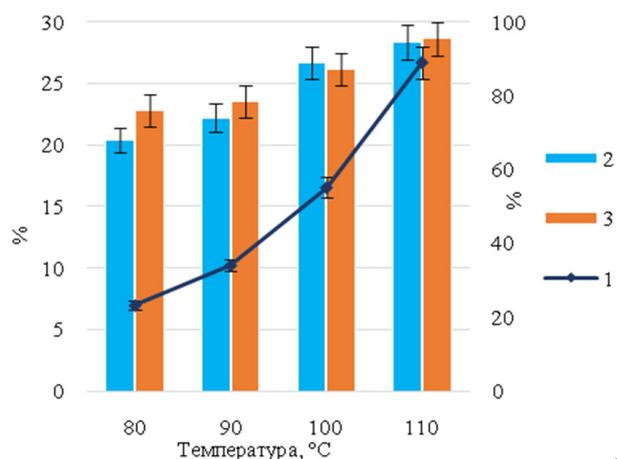


Рис. 2. Зависимость степени гидролиза целлюлозы (1), гемицеллюлоз (3) и степень делигнификации (2) от температуры обработки

Компонентный состав фракций технической целлюлозы

Образец	Температура, °C	Компонентный состав, % на а.с.м. соломы		
		Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
Исходная солома	—	49.3	18.7	21.3
Техническая целлюлоза	80	80.3	10.5	8.9
	90	81.0	8.9	8.4
	100	89.1	4.5	5.9
	110	91.2	2.6	2.5

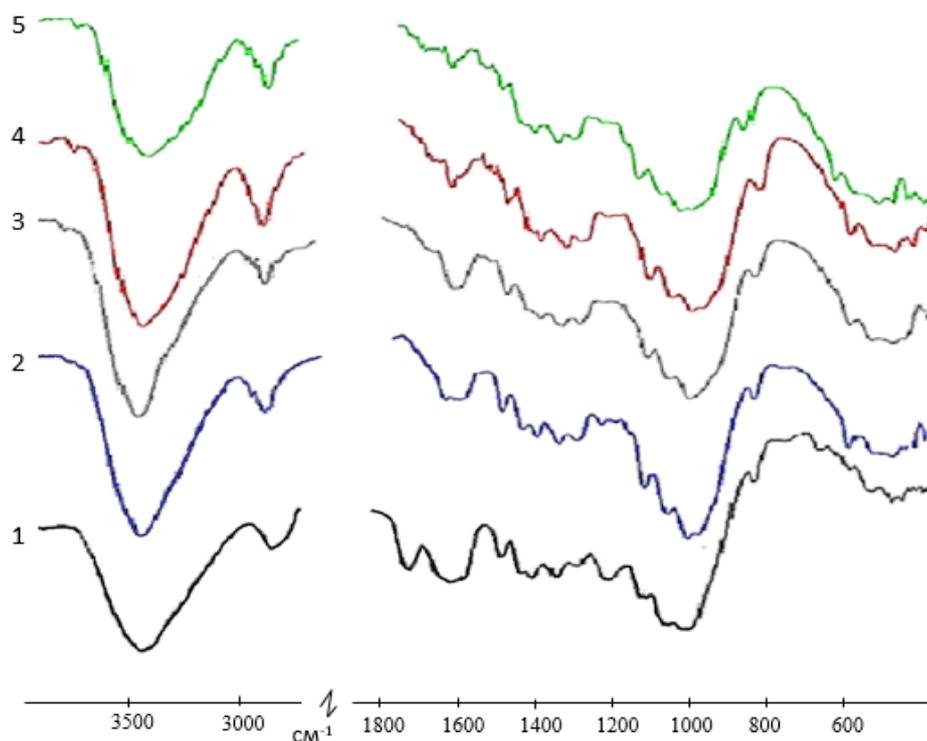


Рис. 3. ИК-спектры исходной соломы (1) и фракций технической целлюлозы, полученных при температурах 80 °C (2), 90 °C (3), 100 °C (4), 110 °C (5)

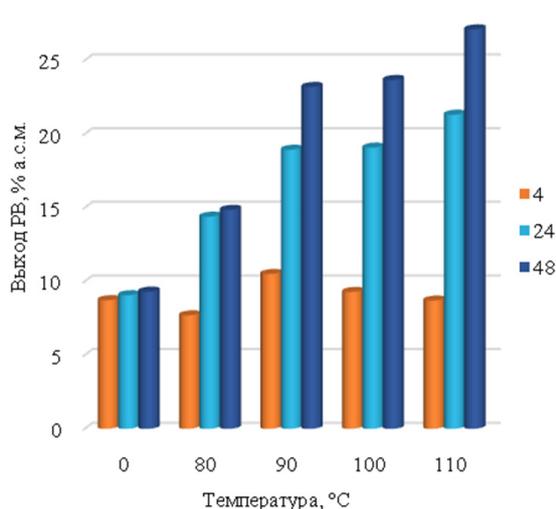


Рис. 4. Зависимость выхода редуцирующих веществ от температуры обработки

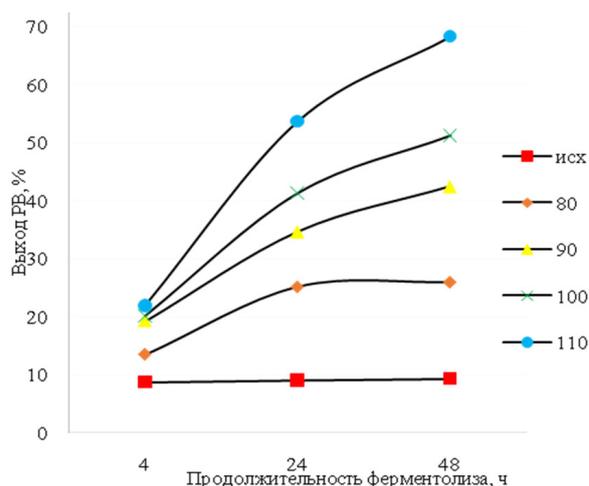


Рис. 5. Зависимость выхода редуцирующих веществ от продолжительности ферментации

В составе фракции ТЦ, полученной при температуре 110 °С, практически отсутствуют лигнин и гемицеллюлозы. Выход редуцирующих веществ при 4-часовом ферментации составил 21.9% и достиг максимума при продолжительности 48 ч – 68.4%. Соответственно, 64% от общей суммы полисахаридов фракции подверглись гидролизу. В пересчете на а.с.м. соломы выход сахаров – 27.1%.

Выводы

Представленные результаты подтверждают эффективность применения обработки соломы пшеницы в среде глубокого эвтектического растворителя состава триэтиламин гидрохлорид / щавелевая кислота для подготовки к ферментативному гидролизу. Анализ компонентного состава и ИК-спектров выделенных фракций технической целлюлозы подтверждает нарушение связей между биополимерами. Максимальная степень делигнификации была достигнута при температуре 110 °С и составила 94.5%. Наряду с делигнификацией в условиях эксперимента активно протекает гидролиз гемицеллюлоз.

Установлено, что термообработка в среде триэтиламин гидрохлорид / щавелевая кислота в условиях эксперимента позволяет выделять фракции, обогащенные целлюлозой. Удаление из биомассы соломы лигнина и гемицеллюлоз способствует увеличению выхода сахаров при ферментации. Максимальная эффективность ферментации зафиксирована при 48 ч обработке фракции ТЦ/110 и составила 27% а.с.м. соломы, что превышает выход сахаров из исходной соломы в три раза.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Иркутского национального исследовательского технического университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Sikiru S., Abioye K.J., Adedayo H.B., Adebukola S.Y., Soleimani H., Anar M. Technology projection in biofuel production using agricultural waste materials as a source of energy sustainability: A comprehensive review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2024. Vol. 200. 114535. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114535>.

2. Sarangi P.K., Subudhi S., Bhatia L., Saha K., Mudgil D., Shadangi K.P., Srivastava R.K., Pattnaik B., Kumar R. Utilization of agricultural waste biomass and recycling toward circular bioeconomy // *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. Vol. 30. Pp. 8526–8539. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20669-1>.
3. Damian C.S., Devarajan Y., Jayabal R. A comprehensive review of the resource efficiency and sustainability in biofuel production from industrial and agricultural waste // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2024. Vol. 26. Pp. 1264–1276. <https://doi.org/10.1007/s10163-024-01918-6>.
4. Zhao Z. Chen X., Ali M.F., Abdeltawab A.A., Yakout S.M., Yu G. Pretreatment of wheat straw using basic ethanola mine-based deep eutectic solvents for improving enzymatic hydrolysis // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 263. Pp. 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.016>.
5. Kumar Sarangi P., Subudhi S., Bhatia L. et al. Utilization of agricultural waste biomass and recycling toward circular bioeconomy // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023. Vol. 30. Pp. 8526–8539. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20669-1>.
6. Das O., Babu K., Shanmugam V., Sykam K., Tebyetekerwa M., Neisiany R.E., Forsth M., Sas G., Gonzalez-Liberos J., Capezza A.J., Hedenqvist M.S., Berto F., Ramakrishna S. Natural and industrial wastes for sustainable and renewable polymer composites // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 158. 112054. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112054>.
7. Peng X., Jiang Y., Chen Z., Osman A.I., Farghali M., Rooney D., Yap P.-S. Recycling municipal, agricultural and industrial waste into energy, fertilizers, food and construction materials, and economic feasibility: a review // *Environmental Chemistry Letters*. 2023. Vol. 21. Pp. 765–801. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01551-5>.
8. Toor M., Kumar S.S., Malayan S.K., Bishnoi N.R., Mathimani T., Rajendran K., Pugazhendhi A. An overview on bioethanol production from lignocellulosic feedstocks // *Chemosphere*. 2020. Vol. 242. 125080. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125080>.
9. Евстафьев С.Н., Фомина Е.С. Активация полисахаридов соломы пшеницы для ферментативного гидролиза методом высокотемпературного этанолиза // *Биотехнология*. 2024. Т. 40, №2. С. 62–67. <https://doi.org/10.56304/S0234275824020054>.
10. Baruah J., Nath B.K., Sharma R., Kumar S., Deka R.C., Baruah D.C., Kalita E. Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products // *Frontiers in Energy Research*. 2018. Vol. 6. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00141>.
11. Galbe M., Wallberg O. Pretreatment for biorefineries: a review of common methods for efficient utilisation of lignocellulosic materials // *Biotechnology for Biofuels*. 2019. Vol. 12. 294. <https://doi.org/10.1186/s13068-019-1634-1>.
12. Calvo-Flores F.G., Monteagudo-Arrebola M.J., Dobado J.A., Isac-García J. Green and bio-based solvents // *Topics in Current Chemistry*. 2018. Vol. 376 (3). Pp. 1–40. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0191-6>.
13. Sheldon R.A., Brady D. Green Chemistry, Biocatalysis, and the Chemical Industry of the Future // *ChemSusChem*. 2020. Vol. 15 (9). <https://doi.org/10.1002/cssc.202102628>.
14. Jacobs B., Yao Y., Nieuwenhove I.V., Sharma D., Graulus G.-J., Bernaerts K., Verberckmoes A. Sustainable lignin modifications and processing methods: green chemistry as the way forward // *Green Chemistry*. 2023. Vol. 25. Pp. 2042–2086. <https://doi.org/10.1039/D2GC04699G>.
15. Wang W., Lee D.-J. Lignocellulosic biomass pretreatment by deep eutectic solvents on lignin extraction and saccharification enhancement: A review // *Bioresource Technology*. 2021. Vol. 339. 125587. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125587>.
16. Scelsi E., Angelini A., Pastore C. Deep Eutectic Solvents for the Valorisation of Lignocellulosic Biomasses towards Fine Chemicals // *Biomass*. 2021. Vol. 1 (1). Pp. 29–59. <https://doi.org/10.3390/biomass1010003>.
17. Xiao T., Hou M., Guo X., Cao X., Li C. Zhang Q., Jia W., Sun Y., Guo Y., Shi H. Recent progress in deep eutectic solvent (DES) fractionation of lignocellulosic components: A review // *Energy Reviews*. 2024. Vol. 192. 114243. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114243>.
18. Jose D., Tawai A., Divakaran D., Bhattacharyya D., Venkatachalam P., Tantayotai P., Sriariyanun M. Integration of deep eutectic solvent in biorefining process of lignocellulosic biomass valorization // *Bioresource Technology Reports*. 2023. Vol. 21. 101365. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101365>.
19. Морозова О.В., Васильева И.С., Шумакович Г.П., Зайцева Е.А., Ярополов А.И. Глубокие эвтектические растворители в биотехнологии // *Успехи биологической химии*. 2023. Т. 63. С. 301–348. <https://doi.org/10.1134/S0006297923140092>.
20. Ferreira C., Sarraguca M. A Comprehensive Review on Deep Eutectic Solvents and Its Use to Extract Bioactive Compounds of Pharmaceutical Interest // *Pharmaceuticals*. 2024. Vol. 17 (1). 124. <https://doi.org/10.3390/ph17010124>.
21. Jablonský M., Škulcová A., Šima J. Use of deep eutectic solvents in polymer chemistry – A review // *Molecules*. 2019. Vol. 24 (21). 3978. <https://doi.org/10.3390/molecules24213978>.
22. Abbott A.P., Barron J.C., Frisch G., Gurman S., Ryder K.S., Silva A.F. Double layer effects on metal nucleation in deep eutectic solvents // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. Vol. 13. Pp. 10224–10231. <https://doi.org/10.1039/C0CP02244F>.
23. Maibam P.D., Goyal A. Approach to an efficient pretreatment method for rice straw by deep eutectic solvent for high saccharification efficiency // *Bioresource Technology*. 2022. Vol. 351. 127057. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127057>.
24. Shen X.-J., Wen J.-L., Mei Q.-Q., Chen X., Sun D., Yuan T.-Q., Sun R.-C. Facile fractionation of lignocelluloses by biomass-derived deep eutectic solvent (DES) pretreatment for cellulose enzymatic hydrolysis and lignin valorization // *Green Chemistry*. 2019. Vol. 21. 275. <https://doi.org/10.1039/C8GC03064B>.

25. Xu G., Li H., Xing W., Gong L., Dong J., Ni Y. Facilely reducing recalcitrance of lignocellulosic biomass by a newly developed ethylamine-based deep eutectic solvent for biobutanol fermentation // *Biotechnology for Biofuels*. 2020. Vol. 13. 166. <https://doi.org/10.1186/s13068-020-01806-9>.
26. Шашкина С.С., Евстафьев С.Н. Эффективность процесса делигнификации соломы пшеницы в среде глубокого эвтектического растворителя // *Химия растительного сырья*. 2024. № 4. С. 64-71 <https://doi.org/10.14258/jcprm.20240414932>.
27. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М., 1991. 320 с.
28. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J., Robers P.A., Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances // *Anal. Chem.* 1956. Vol. 28. Pp. 350–356.
29. Yao Z., Chong G., Guo H. Deep Eutectic Solvent Pretreatment and Green Separation of Lignocellulose // *Applied Science*. 2024. Vol. 14 (17). 7662. <https://doi.org/10.3390/app14177662>.
30. Arora S., Gupta N., Singh V. pH controlled efficient conversion of extracted hemicellulose from agricultural waste to furfural using choline based BADES and NADES as homogenous acid catalysts // *ChemSusChem*. 2021. Vol. 14 (18). Pp. 3953–3958. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101130>.

Поступила в редакцию 12 мая 2025 г.

После переработки 8 июля 2025 г.

Принята к публикации 10 сентября 2025 г.

*Shashkina S.S.**, *Evstaf'ev S.N.* PRETREATMENT OF WHEAT STRAW IN DEEP EUTECTIC SOLVENT MEDIUM FOR ENZYMATIC HYDROLYSIS ENHANCEMENT

Irkutsk National Research Technical University, st. Lermontova, 83, Irkutsk, 664074, Russia, chiffa19@mail.ru

The results of the study presented the possibility of using deep eutectic solvent based on triethylamine hydrochloride as a method of preliminary treatment of wheat straw for enzymatic hydrolysis. Thermal treatment in triethylamine hydrochloride / oxalic acid medium was conducted in the temperature range 80–110 °C. Fractionation of the products mixture allowed to isolate cellulose, hemicelluloses and lignin fractions. The results of composition analysis as well as IR-spectra of technical cellulose indicate the intensive processes of delignification and hemicellulose hydrolysis during the treatment. The maximum degree of delignification (94.5%) was obtained at the temperature of 110 °C, while total cellulose content in the technical cellulose was 91.2% dry mass. It was found that treatment of wheat straw in triethylamine hydrochloride / oxalic acid medium is efficient as a preparation step for enzymatic hydrolysis. The maximum yield of reducing sugars (27% dry mass) was achieved by 48 h enzymatic hydrolysis of technical cellulose, isolated at 110 °C, which is three times higher than the yield of sugars from untreated straw.

Keywords: deep eutectic solvent, triethylamine hydrochloride, straw, enzymatic hydrolysis, oxalic acid, delignification, cellulose, sugars.

For citing: Shashkina S.S., Evstaf'ev S.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 1, pp. 123–130. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260117337>.

References

1. Sikiru S., Abioye K.J., Adedayo H.B., Adebukola S.Y., Soleimani H., Anar M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, vol. 200, 114535. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114535>.
2. Sarangi P.K., Subudhi S., Bhatia L., Saha K., Mudgil D., Shadangi K.P., Srivastava R.K., Pattnaik B., Kumar R. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, vol. 30, pp. 8526–8539. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20669-1>.
3. Damian C.S., Devarajan Y., Jayabal R. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2024, vol. 26, pp. 1264–1276. <https://doi.org/10.1007/s10163-024-01918-6>.
4. Zhao Z., Chen X., Ali M.F., Abdeltawab A.A., Yakout S.M., Yu G. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 263, pp. 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.016>.
5. Kumar Sarangi P., Subudhi S., Bhatia L. et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2023, vol. 30, pp. 8526–8539. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20669-1>.

* Corresponding author.

6. Das O., Babu K., Shanmugam V., Sykam K., Tebyeterkerwa M., Neisiany R.E., Forsth M., Sas G., Gonzalez-Liberos J., Capezza A.J., Hedenqvist M.S., Berto F., Ramakrishna S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, vol. 158, 112054. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112054>.
7. Peng X., Jiang Y., Chen Z., Osman A.I., Farghali M., Rooney D., Yap P.-S. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, vol. 21, pp. 765–801. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01551-5>.
8. Toor M., Kumar S.S., Malayan S.K., Bishnoi N.R., Mathimani T., Rajendran K., Pugazhendhi A. *Chemosphere*, 2020, vol. 242, 125080. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125080>.
9. Evstaf'ev S.N., Fomina E.S. *Biotekhnologiya*, 2024, vol. 40, no. 2, pp. 62–67. <https://doi.org/10.56304/S0234275824020054>. (in Russ.).
10. Baruah J., Nath B.K., Sharma R., Kumar S., Deka R.C., Baruah D.C., Kalita E. *Frontiers in Energy Research*, 2018, vol. 6. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00141>.
11. Galbe M., Wallberg O. *Biotechnology for Biofuels*, 2019, vol. 12, 294. <https://doi.org/10.1186/s13068-019-1634-1>.
12. Calvo-Flores F.G., Monteagudo-Arrebola M.J., Dobado J.A., Isac-García J. *Topics in Current Chemistry*, 2018, vol. 376 (3), pp. 1–40. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0191-6>.
13. Sheldon R.A., Brady D. *ChemSusChem*, 2020, vol. 15 (9). <https://doi.org/10.1002/cssc.202102628>.
14. Jacobs B., Yao Y., Nieuwenhove I.V., Sharma D., Graulus G.-J., Bernaerts K., Verberckmoes A. *Green Chemistry*, 2023, vol. 25, pp. 2042–2086. <https://doi.org/10.1039/D2GC04699G>.
15. Wang W., Lee D.-J. *Bioresource Technology*, 2021, vol. 339, 125587. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125587>.
16. Scelsi E., Angelini A., Pastore C. *Biomass*, 2021, vol. 1 (1), pp. 29–59. <https://doi.org/10.3390/biomass1010003>.
17. Xiao T., Hou M., Guo X., Cao X., Li C. Zhang Q., Jia W., Sun Y., Guo Y., Shi H. *Energy Reviews*, 2024, vol. 192, 114243. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114243>.
18. Jose D., Tawai A., Divakaran D., Bhattacharyya D., Venkatachalam P., Tantayotai P., Sriariyanun M. *Bioresource Technology Reports*, 2023, vol. 21, 101365. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101365>.
19. Morozova O.V., Vasil'yeva I.S., Shumakovich G.P., Zaytseva Ye.A., Yaropolov A.I. *Uspekhi biologicheskoy khimii*, 2023, vol. 63, pp. 301–348. <https://doi.org/10.1134/S0006297923140092>. (in Russ.).
20. Ferreira C., Sarraguca M. *Pharmaceuticals*, 2024, vol. 17 (1), 124. <https://doi.org/10.3390/ph17010124>.
21. Jablonský M., Škulcová A., Šima J. *Molecules*, 2019, vol. 24 (21), 3978. <https://doi.org/10.3390/molecules24213978>.
22. Abbott A.P., Barron J.C., Frisch G., Gurman S., Ryder K.S., Silva A.F. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, pp. 10224–10231. <https://doi.org/10.1039/C0CP02244F>.
23. Maibam P.D., Goyal A. *Bioresource Technology*, 2022, vol. 351, 127057. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127057>.
24. Shen X.-J., Wen J.-L., Mei Q.-Q., Chen X., Sun D., Yuan T.-Q., Sun R.-C. *Green Chemistry*, 2019, vol. 21, 275. <https://doi.org/10.1039/C8GC03064B>.
25. Xu G., Li H., Xing W., Gong L., Dong J., Ni Y. *Biotechnology for Biofuels*, 2020, vol. 13, 166. <https://doi.org/10.1186/s13068-020-01806-9>.
26. Shashkina S.S., Evstaf'ev S.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2024, no. 4, pp. 64–71. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20240414932>. (in Russ.).
27. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy: uchebnoye posobiye dlya vuzov*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose: a textbook for universities]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
28. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J., Robers P.A., Smith F. *Anal. Chem.*, 1956, vol. 28, pp. 350–356.
29. Yao Z., Chong G., Guo H. *Applied Science*, 2024, vol. 14 (17), 7662. <https://doi.org/10.3390/app14177662>.
30. Arora S., Gupta N., Singh V. *ChemSusChem*, 2021, vol. 14 (18), pp. 3953–3958. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101130>.

Received May 12, 2025

Revised July 8, 2025

Accepted September 10, 2025

Сведения об авторах

Шашкина Софья Сергеевна – аспирант,
chiffa19@mail.ru

Евстафьев Сергей Николаевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и биотехнологии им. В.В. Тугуриной, esn@istu.edu

Information about authors

Shashkina Sophie Sergeevna – postgraduate student,
chiffa19@mail.ru

Evstaf'ev Sergey Nikolaevich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemistry and Biotechnology named after V.V. Tuturina, esn@istu.edu