

УДК 677.11.116

Химический состав российского мискантуса и качество полученной из него целлюлозы

Ю. А. ГИСМАТУЛИНА, В. В. БУДАЕВА

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН,
ул. Социалистическая, 1, Бийск 659322 (Россия)

E-mail: ipcet@mail.ru

(Поступила 13.05.13; после доработки 21.07.13)

Аннотация

Определен химический состав двух урожаев мискантуса с плантаций возрастом один и два года: целого растения, стебля и листа отдельно. Установлено, что содержание нецеллюлозных компонентов (жировосковой фракции, золы, кислотонерастворимого лигнина) в листе выше по сравнению со стеблем, а целлюлоза и пентозаны в стебле преобладают. Показано, что целлюлозы, полученные азотно-кислым способом из листа и стебля отдельно, различаются по выходу и качеству: зольность и массовая доля остаточного лигнина в целлюлозе из листа выше по сравнению с таковыми для целлюлозы из стебля, а массовая доля α -целлюлозы и степень полимеризации целлюлозы из листа меньше по сравнению с таковыми для целлюлозы из стебля. Установлено, что целлюлоза из стебля мискантуса с плантации возрастом два года характеризуется высоким качеством: массовая доля α -целлюлозы 94 %, степень полимеризации 800, зольность 0.07 %, массовая доля остаточного лигнина 0.5 %, пентозанов – 0.4 %.

Ключевые слова: российский мискантус, зольность, жировосковая фракция, целлюлоза по Кюршнеру, азотнокислый способ, α -целлюлоза, остаточный лигнин, степень полимеризации

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлозосодержащее сырье (ЦСС) представляет собой ценный материал для ряда отраслей, включая целлюлозно-бумажную, химическую промышленности, производство энергии. С этих позиций в настоящее время в мире есть только один промышленно значимый источник целлюлозы – древесина [1]. Однако с целью сбережения лесного богатства в качестве перспективного ЦСС активно исследуются недревесные растения [2].

Одно из таких промышленно значимых растений – мискантус (лат. *Miscanthus*), род многолетних травянистых растений семейства злаков. В настоящее время за рубежом интенсивно изучается возможность переработки различных видов мискантуса (м.): в основном м. гигантского (*Miscanthus giganteus*), м. китайского (*Miscanthus sinensis*) и м. саха-

роцветкового (*Miscanthus sacchariflorus*) [3]. В России в ИЦиГ СО РАН (Новосибирск) выведена авторская форма м. китайского (веерника китайского *Miscanthus sinensis* Andersson), с измененной структурой корневой системы, образующей длинные побеги с ростовыми почками и быстро колонизирующей почвенное пространство, создавая сплошную и ровную (без кочек) плантацию мискантуса. В работе [4] показано, что, используя обычные агротехнологии, можно получать 10–15 т сухой биомассы мискантуса с 1 га в год [4].

В 2011 г. в ИПХЭТ СО РАН (Бийск) была заложена экспериментальная плантация российского мискантуса, посадочный материал для которой был предоставлен сотрудниками ИЦиГ СО РАН [5, 6]. Это растение позиционируют в качестве перспективного ЦСС для выделения целлюлозы и получения продуктов ее химической модификации [7], а так-

же биохимической трансформации в глюкозно-пентозные гидролизаты с последующей конверсией в этанол, молочную кислоту, бактериальную целлюлозу и т. д. [8].

Цель данной работы – определение химического состава мискантуса, выращенного на плантации возрастом один (2011 г.) и два (2012 г.) года в Алтайском крае, а также сравнительный анализ качества целлюлоз, полученных из листа и стебля в отдельности мискантуса урожая 2012 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первый объект исследования – мискантус-первогодок *Miscanthus sinensis* Andersson, сорт Сорановский, урожая 2011 г., выращенный на экспериментальной плантации ИПХЭТ СО РАН. В октябре 2011 г. был произведен сбор урожая срезом всех растений, с площади 61 м² было собрано 848 растений, 30 из которых имели метелки (3,5 % от общего урожая). Средняя плотность поросли составила 14 растений на 1 м². Масса всего урожая 2,8 кг, масса мискантуса без метелок 2,5 кг (91 %). Самое длинное растение достигало в высоту 1,60 м.

Второй объект исследования – мискантус урожая 2012 г., выращенный на той же плантации после среза первого урожая. Сбор урожая проводился в начале октября 2012 г. Масса всего урожая составила 12,3 кг (0,2 кг на 1 м²), плотность поросли – 39 растений на 1 м². Средняя длина спелого мискантуса (с метелками) равна 2,0 м, но некоторые растения достигали 2,40 м. Средняя массовая доля листа – 0,539.

Для исследования химического состава мискантуса отбирали зрелые растения с максимальной высотой и соцветиями-метелками, исследовали состав растения целиком, а также листьев и стеблей в отдельности. Все образцы мискантуса измельчали ножницами. Определение зольности (в пересчете на абсолютно сухое сырье, а. с. с.), массовой доли экстрактивных веществ – жировосковой фракции (ЖВФ) (экстрагент – дихлорметан, а. с. с.), кислотонерастворимого лигнина (а. с. с.) и целлюлозы (методом Кюршнера, а. с. с.) проводилось по стандартным методикам анализа растительного сырья [9]. Жирнокислотный

состав ЖВФ анализировали в триглицеридах масел по методу, описанному в работе [10], газохроматографическим способом с использованием хроматографа газового лабораторного с пламенно-ионизационным детектором и программированием температуры “Кристаллюкс 4000М” (Россия, Йошкар-Ола). Влажность определяли на анализаторе влажности МВ 23/МВ 25 (OHAUS, США). Доверительные интервалы определения компонентов в сырье: массовая доля ЖВФ и зольность – $\pm 0,05$; массовая доля кислотонерастворимого лигнина, целлюлозы по Кюршнеру, пентозанов $\pm 0,5$.

Для получения целлюлозы использовали урожай 2012 г. с плантации возрастом два года. Получали целлюлозу азотнокислым способом [11], который включает следующие стадии: предварительный гидролиз 0,5–1,0 % раствором азотной кислоты с получением целлюлозо-зосодержащего продукта (ЦСП); азотнокислую варку ЦСП в 4 % растворе азотной кислоты с получением лигноцеллюлозного материала (ЛЦМ); последующую обработку ЛЦМ 2 % раствором гидроксида натрия при температуре 90–96 °С с получением технической целлюлозы (ТЦ); кислотовку (декаатионирование) – обработку 1 % раствором азотной кислоты с получением целевой целлюлозы.

Анализ зольности, содержания остаточного (кислотонерастворимого) лигнина и α -целлюлозы проводили по стандартным методикам для полупродуктов и целлюлозы [9], пентозанов – с использованием Fe-орсинового реактива (Acros organics, Бельгия) по методике, описанной в [9, 12], степень полимеризации (СП) – вискозиметрическим методом в кадоксене [9, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В зарубежной литературе нет данных о компонентном составе мискантуса, выращенного на плантации возрастом один год. В отечественной литературе представлен количественный состав мискантуса-первогодка, собранного на плантации ИЦиГ СО РАН (Новосибирская обл.) в 2009 г. [14].

Химический состав мискантуса-первогодка урожая 2011 г., выращенного на планта-

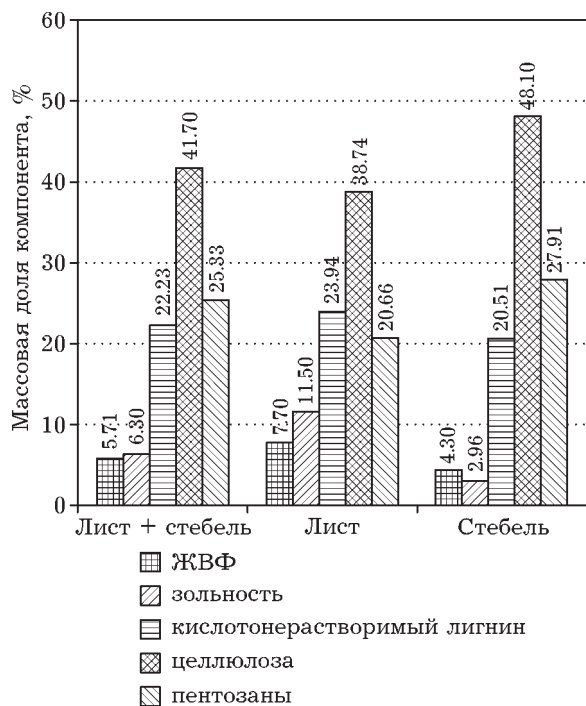


Рис. 1. Содержание жировосковой фракции, золы, кислотонерастворимого лигнина, целлюлозы, пентозанов в целом растении мискантуса-первогодка урожая 2011 г., а также в листе и стебле в отдельности.

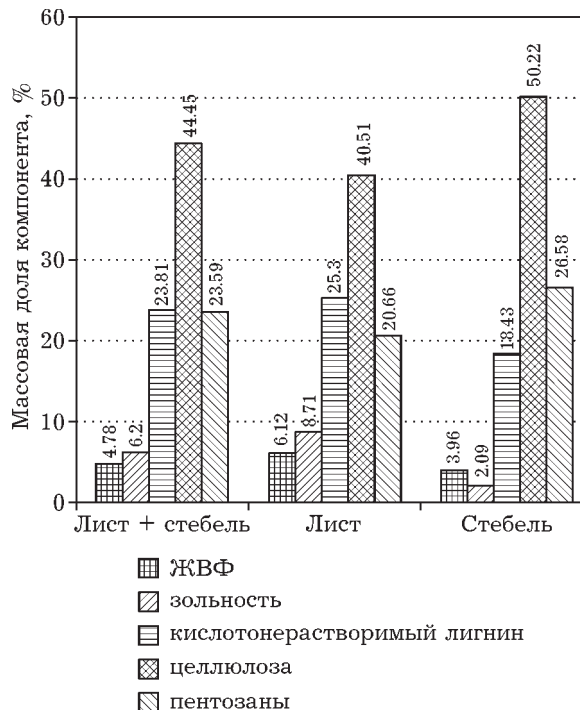


Рис. 2. Содержание жировосковой фракции, золы, кислотонерастворимого лигнина, целлюлозы, пентозанов в целом растении мискантуса урожая 2012 г. с плантации возрастом два года, а также в листе и стебле в отдельности.

ции ИПХЭТ СО РАН (растение в целом, листья и стебли в отдельности), представлен на рис. 1. Видно, что растение в целом характеризуется удовлетворительным содержанием целлюлозы – 41.70 мас. %. По сравнению с данными [14], растения урожая 2011 г. характеризуются повышенной зольностью и массовой долей кислотонерастворимого лигнина: 6.30 против 5.56 % и 22.2 против 18.5 % соответственно. Массовая доля ЖВФ также выше по сравнению с аналогичными данными для первогодка, выращенного в более холодном районе: 5.71 и 4.30 % соответственно [14]. Химический состав ЖВФ включает 24 жирные кислоты, которые преимущественно не идентифицированы, так как их нет в российской библиотеке данных для пищевых и технических масел. Среди идентифицированных кислот выявлены: миристиновая, пальмитиновая, пальмитолеиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, арахиновая, бегеновая. Результаты по идентифицированным кислотам согласуются с данными о наличии предельных и непредельных

жирных кислот в составе ЖВФ, экстрагированной дихлорметаном из взрослого мискантуса европейского происхождения [15].

Сравнительный анализ химического состава листа и стебля в отдельности показал, что в листьях выше массовая доля нецеллюлозных компонентов: ЖВФ (7.70 и 4.30 % соответственно), золы (11.50 и 2.96 % соответственно), кислотонерастворимого лигнина (23.94 и 20.51 % соответственно). Учитывая, что данное растение выращено на неподготовленной почве и без подкормки удобрениями, повышенную зольность в листьях мискантуса можно объяснить только ботанической особенностью растения (злак). Механическую прочность листьев мискантуса можно связать с повышенным содержанием лигнина, который придает пластичность длинным и гибким листьям растения. Следует отметить, что разрыв между содержанием целлюлозы в стебле и листе значителен и достигает 10 %.

Данные по химическому составу мискантуса урожая 2012 г. с плантации возрастом два года (целого растения, листьев и стеблей в отдель-

ности) представлены на рис. 2. По сравнению с химическим составом растения-первогодка для него характерно небольшое снижение массовой доли ЖВФ (4.78 и 5.71 % соответственно) и незначительное повышение массовой доли целлюлозы (44.45 и 41.7 % соответственно).

Что касается химического состава листа и стебля в отдельности, то в листьях мискантуса выше массовая доля нецеллюлозных компонентов по сравнению со стеблем: ЖВФ (6.12 и 3.96 % соответственно), золы (8.71 и 2.09 % соответственно), кислотонерастворимого лигнина (25.3 и 18.4 % соответственно). Аналогично химическому составу урожая 2011 г. разрыв между содержанием целлюлозы в стебле и в листе достигает 10 %. Массовая доля пентозанов выше в стебле, нежели в листе: 26.6 и 20.7 % соответственно.

Сравнивая урожай мискантуса 2011 и 2012 гг., можно отметить, что целлюлоза сосредоточена в стебле, а нецеллюлозные компоненты (за исключением пентозанов) преобладают в листе. Эта закономерность была описана для соломы злаковых культур [16, 17]. Что касается непосредственно различных генотипов зарубежного мискантуса, то информации о количественных различиях компонентного состава листа и стебля нет, и в переработку рекомендовано направлять растение целиком [18], без удаления листа.

Установленная авторами [14] зависимость содержания целлюлозы от возраста плантации прослеживается и для данных образцов сырья: в стебле более взрослого растения оно выше по сравнению с растением-первогодком (50.2 и 48.1 мас. % соответственно). Однако целлюлозы в мискантуса урожая 2012 г. могло быть еще больше, если бы не аномальные погодные условия в Алтайском крае с начала апреля и до середины сентября 2012 г.: из-за дефицита осадков в апреле качество всходов культурных и диких растений оказалось очень низким, а усилившиеся в мае и июне засушливые явления и аномально жаркая погода привели к выгоранию посевов злаков на полях уже в первой половине лета. Пострадали даже многолетние травы, которые уже в начале июня стали колоситься, а затем увядать.

Таким образом, в результате определения химического состава российского мискантуса с плантаций возрастом один и два года об-

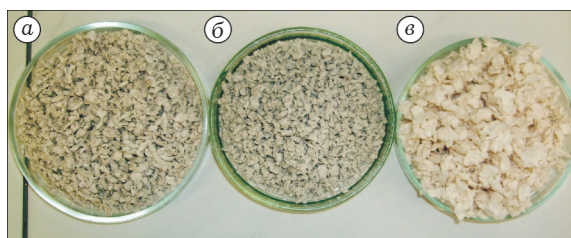


Рис. 3. Фотографии образцов целлюлозы, полученной азотнокислым способом из мискантуса урожая 2012 г. (возраст плантации два года): а – из целого растения (лист + стебель), б – из листа, в – из стебля.

наружены закономерные отличия в содержании компонентов в листе и стебле в пользу последнего, а также возрастные закономерности изменения содержания нецеллюлозных компонентов в целом растении.

В связи с этим нами получены образцы целлюлозы из целого растения, листа и стебля в отдельности (рис. 3). Они отличаются друг от друга по внешнему виду, особенно образцы целлюлозы из листа и стебля в отдельности: первый представляет собой порошок серого цвета с короткими волокнами, второй – белую “коротенькую вату” с длинными волокнами, трудно поддающуюся измельчению. В табл. 1 приведены данные по выходам и характеристики образцов целлюлоз, полученных азотнокислым способом из мискантуса урожая 2012 г.

Зарубежные методы переработки мискантуса в целлюлозу предполагают традиционные для древесины сульфатный и сульфитный способы, натронную варку (щелочную делигнификацию в аппаратах под давлением), отбелку хлорсодержащими реагентами и пероксидом водорода, модифицированные методы с использованием катализатора антрахинона, а также органосоль-процессы: обработку смесью фенола с разбавленной соляной кислотой (метод Баттеля) и смесью уксусной кислоты с разбавленной соляной кислотой (ацетосоль-процесс) [3, 18]. Разработанный нами азотнокислый способ получения целлюлозы из мискантуса [11] был впервые апробирован в лабораторных и опытно-промышленных условиях [7, 14, 19]. Выход целлюлозы на уровне 23 % от массы сырья, или 52 % от массы нативной целлюлозы в нем, обоснован сложными процессами окислительной деструкции гемицеллюлоз и лигнина, а также

ТАБЛИЦА 1

Выходы и характеристики целлюлоз, полученных азотнокислым способом из мискантуса урожая 2012 г. (из целого растения, листа и стебля в отдельности)

Сырье	Выход*, %	Зольность, %	Массовая доля, %			СП
			Лигнин	α -Целлюлоза	Пентозаны	
Целое растение	23.0 \pm 0.1	0.62 \pm 0.05	1.59 \pm 0.05	91.8 \pm 0.5	0.67 \pm 0.05	830
Лист	20.3 \pm 0.1	1.01 \pm 0.05	1.51 \pm 0.05	91.7 \pm 0.5	0.43 \pm 0.05	580
Стебель	28.7 \pm 0.1	0.07 \pm 0.05	0.45 \pm 0.05	94.4 \pm 0.5	0.40 \pm 0.05	800

* В пересчете на а. с. с.

снижением содержания аморфной части целлюлозы в продукте. Тем не менее, благодаря высокому качеству целлюлозу из мискантуса можно использовать для дальнейшей химической модификации, в том числе и с целью получения сложных эфиров (нитратов целлюлозы) [20, 21]. Следует отметить, что достичь высоких значений содержания α -целлюлозы (92–94 мас. %) и СП (830), хотя СП нативной целлюлозы отдельных генотипов мискантуса не превышает 1400 [3], а также низкого содержания суммы нецеллюлозных примесей (зола, лигнина и пентозанов) – не более 3 мас. % – в целевом продукте можно путем обработки мискантуса разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия в предложенных нами условиях и последовательности, на стандартном емкостном оборудовании вместимостью 250 л и более.

При сравнении образцов целлюлоз, полученных из листа и стебля, видно, что показатели для образца из стебля выше (см. табл. 1). Кроме того, содержание суммы нецеллюлозных компонентов в образце из стебля в три раза меньше, чем в образце из листа: 0.95 и 2.95 мас. % соответственно.

Таким образом, из стебля достаточно молодого мискантуса (плантация возрастом два года) может быть получена целлюлоза с выходом 29 % высокого качества: массовая доля α -целлюлозы 94 %, СП 800, зольность 0.07 %, массовая доля остаточного лигнина 0.5 %, пентозанов – 0.4 %.

Наиболее подходящим сырьем для получения целлюлозы мискантуса служит урожай с минимальной массовой долей листа, т. е. выращенный на плантации с максимальной плотностью посадки [4].

Сравнение основных характеристик целлюлозы из стебля мискантуса с элитной хлопковой целлюлозой (массовая доля α -целлюлозы не менее 96 %, нерастворимого в серной кислоте остатка – аналога лигнина – не более 0.5 %, зольность – не более 0.3 %, СП в зависимости от марок – от 300 до 2000) и древесной целлюлозой (массовая доля α -целлюлозы не менее 92 %, лигнина – не более 0.4 %, зольность – не более 0.3 %) свидетельствует о высоком качестве образца из стебля мискантуса. Данная целлюлоза пригодна для получения нитратов со свойствами, необходимыми для внедрения в гражданской (лаки, типографские краски, различные марки клеев, включая медицинские) и оборонной (коллоксилиновый порошок) промышленности. Следует отметить, что объединение процессов азотнокислого способа получения целлюлозы из мискантуса и нитрования целлюлозы на одной технологической площадке позволяет значительно упростить общую схему получения востребованных нитратов целлюлозы из альтернативных видов целлюлозосодержащего сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены химические составы двух урожаев мискантуса с плантаций возрастом один и два года (целого растения, стебля и листа в отдельности). Установлено, что содержание нецеллюлозных компонентов (жировосковой фракции, зола, кислотонерастворимого лигнина) в листе выше по сравнению с соответствующими показателями для стебля, а целлюлоза и пентозаны в стебле преобладают.

Показано, что целлюлозы, полученные азотнокислым способом из листа и стебля отдельно, различаются по выходу и качеству: зольность и содержание остаточного лигнина в целлюлозе из листа выше, нежели в целлюлозе из стебля, а массовая доля α -целлюлозы и СП целлюлозы, полученной из листа, меньше по сравнению с таковыми для целлюлозы, полученной из стебля.

Установлено, что целлюлоза из стебля мискантуса плантации возрастом два года характеризуется высоким качеством: массовая доля α -целлюлозы 94 %, СП 800, зольность 0.07 %, массовая доля остаточного лигнина 0.5 %, пентозанов 0.4 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузнецов Б. Н. // *Химия уст. разв.* 2011. Т. 19, № 1. С. 77–85.
- Шаполова Е. Г., Бычков А. Л., Ломовский О. И. // *Химия уст. разв.* 2012. Т. 20, № 5. С. 639–644.
- Jones M. B., Walsh M. *Miscanthus: For Energy and Fibre.* London: Earthscan, 2001. 192 p.
- Шумный В. К., Вепрев С. Г., Нечипоренко Н. Н., Горячковская Т. Н., Слынько Н. М., Колчанов Н. А., Пельтек С. Е. // *Вавиловский журн. генетики и селекции.* 2010. Т. 14, № 1. С. 122–126.
- Шумный В. К., Колчанов Н. А., Сакович Г. В., Пармон В. Н., Вепрев С. Г., Нечипоренко Н. Н., Горячковская Т. Н., Брянская А. В., Будаева В. В., Железнов А. В., Железнова Н. Б., Золотухин В. Н., Митрофанов Р. Ю., Розанов А. С., Сорокина К. Н., Слынько Н. М., Яковлев В. А., Пельтек С. Е. // *Вавиловский журн. генетики и селекции.* 2010. Т. 14, № 3. С. 569–578.
- Будаева В. В., Гисматулина Ю. А., Золотухин В. Н., Сакович Г. В., Вепрев С. Г., Шумный В. К. // *Ползуновский вестн.* 2013. № 3. С. 60–66.
- Будаева В. В., Митрофанов Р. Ю., Золотухин В. Н., Сакович Г. В. // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2011. № 7. С. 205–212.
- Макарова Е. И. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 2. С. 219–225.
- Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.* М.: Экология, 1991. С. 73–75, 79–80, 106–107, 161–164.
- ГОСТ 30418–96. *Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава.* Издание официальное. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998. 6 с.
- Пат. 2448118 РФ, 2012.
- ГОСТ 10820–75. *Целлюлоза. Метод определения массовой доли пентозанов.* Издание официальное. М.: Изд-во стандартов, 1991. 8 с.
- ГОСТ 25438–82. *Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости.* Издание официальное. М.: Изд-во стандартов, 1982. 20 с.
- Будаева В. В., Золотухин В. Н., Митрофанов Р. Ю., Архипова О. С. // *Ползуновский вестн.* 2010. № 3. С. 240–245.
- Villaverde J. J., Domingues R. M. A., Freire C. S. R., Silvestre A. J. D., Pascoal Neto C., Ligerio P., Vega A. // *J. Agric. Food Chem.* 2009. Vol. 57, No. 9. P. 3626–3631.
- Лендвел П., Моравли Ш. *Химия и технология целлюлозного производства / под ред. А. Ф. Тищенко.* М.: Лесн. пром-сть, 1978. С. 131–133, 447–450.
- Sun R. C. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels – Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose.* Oxford: Elsevier, 2010. P. 30–34.
- Brosse N., Dufour A., Meng X., Sun Q., Ragauskas A. // *Biofuels, Bioprod., Bioref.* 2012. Vol. 6, Issue 5. P. 580–598. DOI: 10.1002/bbb.
- Будаева В. В., Митрофанов Р. Ю., Золотухин В. Н., Сакович Г. В. // *Ползуновский вестн.* 2009. № 3. С. 328–335.
- Якушева А. А. // *Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 5-й Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием, Бийск, 24–26 мая 2012 г. В 2-х ч. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2012. Ч. I. С. 186–190.*
- Гисматулина Ю. А., Будаева В. В., Золотухин В. Н. // *Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов: докл. IV науч.-техн. конф. молодых ученых, Бийск, 27–28 сентября 2012 г. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2012. С. 30–44.*