

УДК 662.71

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ ЭТАНОЛИЗА СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ

Евстафьев С.Н., Фомина Е.С., Привалова Е.А.

*ФБГОУ ВПО НИУ «Иркутский государственный технический университет»,
Иркутск, e-mail: esn@istu.edu*

Выполнено сравнительное исследование состава низкомолекулярных продуктов этанолиза соломы пшеницы, проведенного в мягких, суб- и сверхкритических условиях. Установлено, что повышение температуры процесса сопровождается увеличением выхода этанольного экстракта, степени делигнификации и степени гидролиза целлюлозы соломы. Указанные изменения наиболее выражены при переходе в сверхкритическую область экстракции. Процесс этанолиза в этих условиях сопровождается существенным увеличением выхода этаноллигнина и низкомолекулярных продуктов фрагментации полисахаридов и лигнина. В составе продуктов деградации полисахаридов доминируют этилированные производные 2,5-диокситетрагидрофурана, 5-оксотетрагидрофуран-2-карбоновой, левулиновой и γ -оксивалериановой кислот, а в составе низкомолекулярных продуктов деградации лигнина – соединения, образовавшиеся из гваяцильных структурных единиц.

Ключевые слова: солома, этанолиз, суб- и сверхкритические условия, делигнификация, гидролиз, лигнин

THE STUDY OF LOW MOLECULAR PRODUCTS COMPOSITION OF WHEAT STRAW ETHANOLYSIS

Evstafev S.N., Fomina E.S., Privalova E.A.

Irkutsk state technical university, Irkutsk, e-mail: esn@istu.edu

The comparative study of low molecular products composition of the wheat straw ethanolysis had been performed. The aim of this work was to investigate the intensity and direction of straw components transformation under mild, sub- and supercritical ethanol extraction. Extraction was executed in the Soxhlet apparatus and flow metal reactor respectively. The resulting ethanol extracts were fractionated and studied by gas chromatography coupled with mass spectrometry. Found that yield of ethanol extract, straw delignification and cellulose degradation degree increase with the temperature, moreover these changes are most pronounced in supercritical field. The yield of ethanol lignin and low molecular products of lignin and polysaccharides degradation significantly increases at the temperature 130-250°C. Ethylated derivatives of 2,5-Diethoxytetrahydrofuran, 5-Oxotetrahydrofuran-2-carboxylic acid, Levulinic acid 4-Hydroxypentanoic acid prevail among products of polysaccharides degradation, compounds formed from guaiacil lignin units predominate in lignin degradation products.

Keywords: straw, ethanolysis, sub- and supercritical conditions, delignification, hydrolysis, lignin

Этанолиз давно привлекает исследователей как метод выделения и изучения строения нативного лигнина [2], а также как перспективный метод варки древесины, прежде всего, вследствие его экологической безопасности. Преобладающая часть работ по этанолизу выполнена с древесиной при умеренных температурах (до 200 °С) и давлениях не более 4–5 МПа [3].

Классический вариант этанолиза представляет собой длительное кипячение древесины с обратным холодильником в абсолютном этаноле в присутствии 0,1–3% минеральной кислоты в качестве катализатора. Получаемый при этом выход этанолрастворимого лигнина обычно лежит в пределах 10–30% от исходного лигнина [4]. Предполагается [6], что нерастворимая часть лигнина может быть высокомолекулярной, либо ее нерастворимость вызвана наличием химических связей с полисахаридами или прочной физической ассоциацией с участием водородных связей. Если это так, то использование для этанолиза повышенных температур и давления должно способствовать не только увеличению

скорости гидролиза высокомолекулярных компонентов, но и повышению их доступности, а также более эффективному нарушению межмолекулярного взаимодействия путем замещения гидроксильных групп на этоксигруппы и, как следствие, увеличению выхода этанолрастворимых продуктов. Дополнительным фактором может являться высокая растворяющая способность сверхкритического этанола.

На сегодняшний день поведение лигноцеллюлозного сырья в условиях суб- и сверхкритического этанолиза практически не исследовано. Нами предпринята попытка через сравнительное исследование состава низкомолекулярных продуктов этанолиза получить информацию об интенсивности и направленности превращений компонентов соломы в условиях суб- и сверхкритического этанолиза.

Экспериментальная часть

Работа выполнена с образцами соломы пшеницы крупностью 1–5 мм. Компонентный состав соломы (% на а.с.м.): целлюлоза 41,9; лигнин 23,5; пентозаны 18,9.

Мягкий этанолиз соломы проводили в аппарате Сокслета в течение 7 ч, а этанолиз в суб- и сверхкри-

тических условиях – на лабораторной экстракционной установке в интервале температур 130–250 °С, при давлении 30 МПа и продолжительности 0,5 ч.

Этанольный экстракт (ЭЭ) после отгонки этанола в вакууме исчерпывающе экстрагировали гексаном, остаток растворяли в этаноле и концентрированный этанольный раствор смешивали с дистиллированной водой в соотношении 1:3. Выделившийся осадок (этаноллигнин) отфильтровывали и промывали на фильтре водой. Из гексанового экстракта (ГЭ) выделяли воск [5], которые омыляли 0,5 Н раствором КОН в этаноле при 98 °С в течение 2 ч. Из полученного гидролизата выделяли кислоты и спирты воска.

Освобожденную от восков часть ГЭ, метилированные диазометаном кислоты и спирты, ацелированные смесью уксусный ангидрид-пиридин (1:2), анализировали методом ГХ–МС на газовом хроматографе 7820 А с селективным масс-спектрометрическим детектором HP 5975 фирмы «Agilent Technologies». Энергия ионизации – 70 эВ. Температура сепаратора – 280 °С, ионного источника – 230 °С. Кварцевая колонка 30000×0,25 мм со стационарной фазой (95% диметил-5% дифенилполисилоксан). Условия анализа ГЭ и кислот: 3 минуты изотермы при 50 °С с последующим подъемом температуры до 250 °С со скоростью 6 °С в минуту с выдержкой в течение 30 мин при 250 °С. Условия анализа спиртов: 3 минуты изотермы

при 150 °С с последующим подъемом температуры до 250 °С со скоростью 6 °С в минуту с выдержкой в течение 30 мин при 250 °С. Идентификация компонентов осуществлена с использованием библиотеки масс-спектров «NIST05». Относительное количественное содержание компонентов во фракции вычислено методом внутренней нормализации по площадям пиков без корректирующих коэффициентов чувствительности.

Обсуждение результатов

Повышение температуры процесса этанолиза сопровождается увеличением выхода ЭЭ (рис. 1), степени делигнификации и степени гидролиза целлюлозы соломы (рис. 2). Наиболее выражено это при переходе в сверхкритическую для этанола область экстракции. Так, выход ЭЭ при мягком этанолизе составил 4,4%, а в сверхкритических условиях (250 °С, 30 МПа, 0,5 час) – 47,8% на а.с.м. соломы, что практически в 2 раза выше максимального выхода экстракта, полученного в субкритической области при 200 °С. В этих условиях около 52% лигнина и 22% целлюлозы соломы перешло в состав ЭЭ.

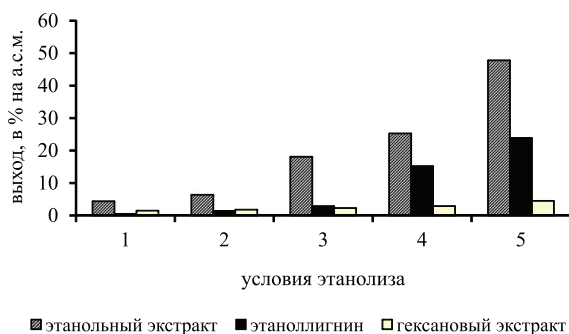


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов этанолиза соломы от условий процесса: 1 – мягкий этанолиз; 2 – 130 °С, 30 МПа, 0,5 ч; 3 – 170 °С, 30 МПа, 0,5 ч; 4 – 200 °С, 30 МПа, 0,5 ч; 5 – 250 °С, 30 МПа, 0,5 ч

Установлено, что при температурах экстракции до 170 °С процессы делигнификации выражены слабо. Степень делигнификации соломы в этих условиях не превышает 10–12%. Большая часть растворенного лигнина выделяется в составе этаноллигнина, выход которого близок выходу ГЭ. Наиболее выражены в этих условиях процессы гидролиза пентозанов и частично целлюлозы. Степень гидролиза ее при 170 °С равна 16,3%, что составляет около 75% от максимально полученной в условиях сверхкритического этанолиза.

В интервале температур 200–250 °С преобладающими являются процессы делигнификации и конденсации продуктов гидролиза лигнина и полисахаридов с образованием значительных количеств этаноллигнина.

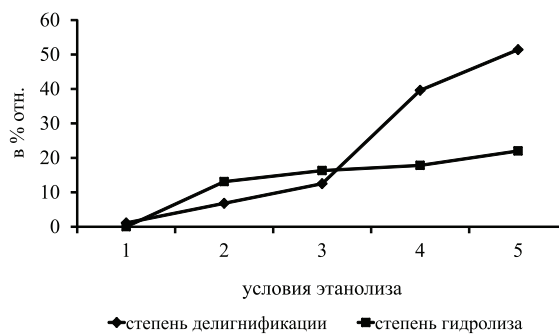


Рис. 2. Зависимость степени гидролиза и степени делигнификации соломы от условий процесса этанолиза: 1 – мягкий этанолиз; 2 – 130 °С, 30 МПа, 0,5 ч; 3 – 170 °С, 30 МПа, 0,5 ч; 4 – 200 °С, 30 МПа, 0,5 ч; 5 – 250 °С, 30 МПа, 0,5 ч

О протекании процессов фрагментации лигнина и полисахаридов соломы в условиях процесса свидетельствуют увеличение выхода ГЭ и повышение в его составе доли ароматических и гетероциклических соединений (табл. 1). Полученные ГЭ имеют близкий качественный состав, но существенно различаются количественным содержанием отдельных групповых компонентов. Так, экстракт мягкого этанолиза характеризуется высоким содержанием карбоновых кислот и незначительным – ароматических и гетероциклических соединений.

Методом ГХ–МС в его составе идентифицировано 13 одноосновных карбоновых кислот состава C₆–C₁₈, среди которых преобладают предельные кислоты с максимумом содержания для пальмитиновой кислоты.

Ненасыщенные кислоты, на долю которых приходится 15,6% от суммы кислот, представлены пальмитолеиновой, олеиновой и линолевой кислотами. Часть одноосновных насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот состава C_{14} – C_{22} находится в ГЭ в виде этиловых эфиров. Кислотная составляющая ненасыщенных эфиров не отличается по составу от свободных ненасыщенных кислот. Среди насыщенных эфиров преобладает по содержанию этилпальмитат, среди ненасыщенных – этиллинолеат. Обнаружены также диэтиловые эфиры янтарной и яблочной кислот.

Таблица 1

Групповой состав гексановых экстрактов этанолиза соломы, % отн.

Групповые компоненты	Условия этанолиза*		
	1	2	3
Алканы	17,2	27,2	8,6
Ацетали	0,1	4,5	2,0
Ароматические соединения	3,9	21,4	36,3
Гетероциклические соединения	0,5	3,0	10,6
Кетоны	14,7	6,7	3,4
Карбоновые кислоты	41,8	9,1	3,1
Сложные эфиры	17,7	22,6	27,2
Прочие**	4,1	5,5	8,8

Примечания:

* 1 – мягкий этанолиз; 2 – 200 °С, 30 МПА, 0,5 ч; 3 – 250 °С, 30 МПА, 0,5 ч;

** – спирты, альдегиды, стеринны и терпены.

С повышением температуры этанолиза до 250 °С доля свободных карбоновых кислот в ГЭ снижается до 3,1%, при одновременном увеличении доли этиловых эфиров кислот. В составе ГЭ сверхкритического этанолиза идентифицированы двухосновные кислоты состава C_4 – C_9 и 17 одноосновных карбоновых кислот состава C_9 – C_{28} , среди которых три ненасыщенные кислоты (пальмитолеиновая, олеиновая и линолевая). В виде этиловых эфиров присутствуют насыщенные одноосновные кислоты C_{14} – C_{26} , а также янтарная, метилянтарная, яблочная, олеиновая, линолевая, левулиновая, γ -оксивалериановая и феруловая кислоты.

Повышение относительного содержания двухосновных кислот и появление левулиновой и γ -оксивалериановой кислот в составе ГЭ, полученных в интервале 200–250 °С, является следствием протекания процессов деградации полисахаридов [1].

Присутствие в экстрактах этилферулата может быть результатом превращений

полифенольных соединений, либо переэтерификации компонентов восков [1]. Следует отметить, что в составе продуктов гидролиза восков, выделенных из продуктов мягкого и сверхкритического этанолиза с выходом 0,7 и 0,8% на а.с.м. соломы соответственно, обнаружить феруловую кислоту не удалось. Состав восков, выделенных в исследованных условиях этанолиза, практически не различается. Их кислотная составляющая с выходом 50–52% от массы восков включает одноосновные (C_8 – C_{28}) и двухосновные (C_6 – C_{11}) кислоты, а спиртовая – в основном первичные одноатомные спирты состава C_{10} – C_{26} , в том числе и фитол. Отличительной особенностью кислот восков является относительно высокая доля высокомолекулярных гомологов C_{20} – C_{28} , которая с увеличением температуры этанолиза повышается с 25 до 70%. Методом ГХ-МС в составе ГЭ идентифицированы также алканы C_7 – C_{32} , диэтилацетали альдегидов C_2 – C_4 , кетоны C_6 – C_{17} и др.

В условиях суб- и сверхкритического этанолиза реакции дегидратации фрагментов молекул, образующихся при гидролизе полисахаридов, неизбежны. Интенсивность и глубина превращений определяется температурой процесса. Большая часть гексанорастворимых продуктов дегидратации представлена в составе кислородсодержащих гетероциклических соединений и включает винилфуран, 3-тетрагидрофуранол, 2,5-диэтокситетрагидрофуран, 5-оксопирозлизевую кислоту и ее этиловый эфир. При мягком этанолизе доля гетероциклов в ГЭ составляет менее 1%, а при 250 °С – 10,6% от суммы идентифицированных соединений. В составе гетероциклических соединений сверхкритического этанолиза доминируют 2,5-диэтокситетрагидрофуран и 5-оксотетрагидрофуран-2-карбоновая кислота. Фурфурол и оксиметилфурфурол из-за плохой растворимости в гексане в составе ГЭ отсутствуют. Однако, как отмечалось выше, в ГЭ суб- и сверхкритического этанолиза присутствуют продукты их последующих превращений – левулиновая и γ -оксивалериановая кислоты.

Увеличение относительного содержания ароматических соединений в составе ГЭ с повышением температуры этанолиза может служить индикатором интенсивности протекания процессов делигнификации соломы, а изменение их состава – показателем направленности фрагментации лигнина. Структурные формулы идентифицированных нами ароматических соединений приведены в табл. 2, а их относительное содержание в ГЭ – в табл. 3.

Таблица 2

Структурные формулы продуктов фрагментации лигнина соломы

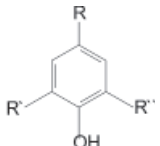
№ п/п	Продукт фрагментации 	R	R'	R''
1	Гваякол	H	H	OCH ₃
2	<i>n</i> -Креозол	CH ₃	H	OCH ₃
3	4-этилгваякол	C ₂ H ₅	H	OCH ₃
4	4-винилгваякол	CH = CH ₂	H	OCH ₃
5	Эвгенол	CH ₂ CH = CH ₂	H	OCH ₃
6	Ацетогваякол	COCH ₃	H	OCH ₃
7	Ванилин	CHO	H	OCH ₃
8	Изоэвгенол	CH = CHCH ₃	H	OCH ₃
9	4-этоксиметилгваякол	CH ₂ OC ₂ H ₅	H	OCH ₃
10	Оксиметилгваяцилкетон	COCH ₂ OH	H	OCH ₃
11	Гваяцилацетон	CH ₂ COCH ₃	H	OCH ₃
12	Этилванилоат	COOC ₂ H ₅	H	OCH ₃
13	Кониферилловый спирт	CH = CHCH ₂ OH	H	OCH ₃
14	Этилгомванилоат	CH ₂ COOC ₂ H ₅	H	OCH ₃
15	1-этокси-1-гваяцилацетон	CH(OC ₂ H ₅)COCH ₃	H	OCH ₃
16	Этил-3-гваяцилпропеноат	CH = CHCOOC ₂ H ₅	H	OCH ₃
17	2,6-диметоксифенол	H	OCH ₃	OCH ₃
18	4-окси-3,5-диметоксиацетофенон	COCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
19	2,6-диметокси-4-(2-пропенил) фенол	CH ₂ CH = CH ₂	OCH ₃	OCH ₃
20	Сиреневый альдегид	CHO	OCH ₃	OCH ₃
21	4-этилфенол	C ₂ H ₅	H	H
22	<i>n</i> -Кумаровый спирт	CH = CHCH ₂ OH	H	H
23	Этил-3-(4-оксифенил)пропеноат	CH = CHCOOC ₂ H ₅	H	H

Таблица 3

Состав продуктов фрагментации лигнина соломы при этанолизе, в % отн.

Продукт фрагментации	Условия этанолиза*		
	1	2	3
1	2	3	4
Продукты из гваяцильных единиц лигнина			
Гваякол	-	-	0,28
<i>n</i> -Креозол	-	-	0,20
4-этилгваякол	-	-	1,85
4-винилгваякол	0,12	0,87	3,84
Эвгенол	-	-	1,07
Ацетогваякол	-	-	1,00
Ванилин	0,34	9,38	4,51
Изоэвгенол	-	-	1,47
4-этоксиметилгваякол	-	-	0,80
Оксиметилгваяцилкетон	-	0,74	1,10
Гваяцилацетон	-	-	1,10
Этилванилоат	-	5,19	2,06
Кониферилловый спирт	2,58	-	-
Этилгомванилоат	-	-	0,75
1-этокси-1-гваяцилацетон	-	-	0,92
Этил-3-гваяцилпропеноат	-	-	2,80

Окончание табл. 3

1	2	3	4
<i>Продукты из сирингильных единиц лигнина</i>			
2,6-диметоксифенол	0,27	0,67	2,52
4-окси-3,5-диметоксиацетофенон	-	-	5,69
2,6-диметокси-4-(2-пропенил) фенол	-	-	0,85
Сиреневый альдегид	0,27	2,96	1,42
<i>Продукты из п-оксифенильных единиц лигнина</i>			
4-этилфенол	-	0,1	0,30
<i>n</i> -Кумаровый спирт	0,31	-	-
Этил-3-(4-оксифенил)пропеноат	-	1,48	1,74
Соотношение G:S:H	9:2:1	11:2,4:1	13:6:1

Примечание. * 1 – мягкий этанолиз; 2 – 200 °С, 30 МПа, 0,5 ч; 3 – 250 °С, 30 МПа, 0,5 ч.

Этанол в условиях мягкого этанолиза извлекает около 1% лигнина соломы. В составе гексанорастворимых соединений мягкого этанолиза идентифицированы конифероловый и *n*-кумаровый спирты, 4-винилгваякол, ванилин, 2,6-диметоксифенол и сиреневый альдегид с суммарным содержанием 3,9% отн. Среди перечисленных соединений доминирует конифероловый спирт (72% отн). Считается [6], что выделенные спирты, наряду с синаповым спиртом, являются основными мономерами всех лигнинов. В составе ГЭ суб- и сверхкритического этанолиза, эти спирты нами обнаружены в следовых количествах.

Согласно существующим представлениям о химизме процессов делигнификации [4] ванилин, 4-винилгваякол, сиреневый альдегид и 2,6-диметоксифенол, присутствующие в незначительных количествах в ГЭ мягкого этанолиза, являются начальными продуктами термического фракционирования лигнина. Согласно полученным данным с повышением температуры процесса их выход существенно возрастает (см. табл. 3).

При повышении температуры до 200 °С доля ароматических соединений в составе ГЭ возрастает до 21,4%. Наряду с ранее выделенными соединениями в их составе появляются оксиметилгваяцилкетон, 4-этилфенол, этиловые эфиры ванилиновой и 3-(4-оксифенил)пропеновой кислот. В преобладающих количествах выделены ванилин и этилванилоат с содержанием 9,4 и 5,2% соответственно.

При 250 °С получена наибольшая степень делигнификации соломы – 51,4%. Процесс этанолиза в этих условиях сопровождается существенным увеличением выхода этаноллигнина и низкомолекулярных продуктов фрагментации лигнина. На долю последних среди идентифицированных соединений ГЭ приходится 36,3%. В их составе доминируют низкомолекулярные

продукты деградации лигнина (гваякол, эвгенол, креозол, ванилин, 4-этилгваякол и др) и этиловые эфиры кислот. Из фенилпропаноидных кетонов (мономеров Гибберта), образование которых предполагает гидролитическое расщепление алкилариловых простых эфирных связей в макромолекуле лигнина [6], в условиях эксперимента получены ванилин, гваяцилацетон, 1-этокси-1-гваяцилацетон, оксиметилгваяцилкетон и 4-окси-3,5-диметоксиацетофенон с суммарным выходом 35% от суммы идентифицированных ароматических соединений.

Согласно полученным данным, низкомолекулярные продукты фрагментации лигнина соломы пшеницы характеризуются преобладающим содержанием соединений, образовавшихся из гваяцильных единиц лигнина. Соотношение соединений, образовавшихся из гваяцильных (G), сирингильных (S) и п-оксифенильных (H) единиц лигнина составляет при 200 °С 11:2,4:1. При температуре 250 °С преобладающее содержание соединений, образовавшихся из гваяцильных единиц, сохраняется при заметном возрастании доли продуктов из сирингильных единиц лигнина (см. табл. 3). В соответствии с существующей классификацией [6] лигнин соломы пшеницы может быть отнесен к гваяцилсирингильному типу с добавлением небольших количеств *n*-оксифенильных единиц.

Выводы

1. Низкомолекулярные гексанорастворимые продукты мягкого этанолиза соломы пшеницы характеризуются высоким содержанием свободных одноосновных карбоновых кислот. С повышением температуры процесса их доля в экстракте существенно снижается вследствие интенсивно протекающей этерификации.

2. Наблюдаемое повышение выхода ГЭ при переходе в сверхкритическую для

этанолу область обусловлено, прежде всего, процессами деградации полисахаридов и лигнина.

3. В составе продуктов деградации полисахаридов сверхкритического этанолиза в заметных количествах обнаружены этилированные производные 2,5-диоксигидрофурана, 5-оксотетрагидрофуран-2-карбоновой, леулиновой и γ -окси-валериановой кислот.

4. Низкомолекулярные продукты деградации лигнина соломы пшеницы характеризуются преобладающим содержанием соединений, образовавшихся из гваяцильных единиц лигнина. Согласно полученным данным, лигнин соломы пшеницы может быть отнесен к гваяцилсирингильному типу с добавлением небольших количеств *n*-оксифенильных единиц.

Список литературы

1. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина: пер. с англ. – М.: Лесная пром-сть, 1964. – 437 с.

2. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. – М.: Наука, 1973. – 296 с.

3. Силицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 224 с.

4. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): пер. с англ. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 512 с.

5. Фомина Е.С., Смирнов В.В., Евстафьев С.Н. Экстрактивные вещества соломы пшеницы // Биотехнология растительного сырья, качество и безопасность продуктов питания. – Иркутск, 2010. – С. 44–49.

6. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. – М.: Наука, 1976. – 368 с.

Рецензенты:

Кушнарев Д.Ф., д.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии Иркутского государственного университета, г. Иркутск;

Корчевин Н.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Иркутского государственного университета путей сообщения, г. Иркутск.

Работа поступила в редакцию 27.10.2011.