

УДК 581.192

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИСКАНТУСА СОРТА СОРАНОВСКИЙ УРОЖАЯ 2013 ГОДА

Гисматулина Ю.А.

ФГБУН «Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, Бийск, e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

Исследован химический состав перспективного целлюлозосодержащего сырья – древесной травы мискантуса сорта Сорановский – мискантуса китайского (веерника китайского *Miscanthus sinensis* Anderss.) – урожая 2013 года. Установлено, что мискантус характеризуется массовой долей жирно-восковой фракции – 2,81%, зольностью – 4,62%, массовая доля кислотонерастворимого лигнина 22,11%, массовая доля пентозанов 25,10%, массовая доля целлюлозы по Кюршнеру 47,84%. Полученные результаты по исследованию урожая мискантуса, выращенного в Алтайском крае, позволяют сделать вывод о том, что данную техническую культуру можно рассматривать в качестве промышленно значимого источника целлюлозы. Актуальность данной работы состоит в поиске новых недревесных источников сырья для получения целлюлозы и определении химического состава новой для России культуры, для оценки возможности обоснования сырьевой базы для получения качественной целлюлозы и продуктов ее химической модификации, а также промежуточных продуктов – субстратов для успешного ферментативного гидролиза с последующей био-конверсией в этанол.

Ключевые слова: мискантус сорта Сорановский, жирно-восковая фракция, целлюлоза по Кюршнеру, зольность, пентозаны, остаточный лигнин

CHEMICAL COMPOSITION STUDY OF SB RAS MISCANTHUS VARIETY HARVESTED IN 2013

Gismatulina Y.A.

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

The object of our study was *Miscanthus* of SB RAS *Miscanthus sinensis* variety (*Miscanthus sinensis* Andersson) cultivated in Altai Krai in 2013. This technical crop being a new cellulose-containing source for Russia, examination of the chemical composition in order to collect full information and substantiate the possibility of substituting *Miscanthus* for raw wood is topical. It has been found in the study performed by standard procedures for plant feedstock analysis that *Miscanthus* is characterized as having a K_{ürschner} cellulose content of 47,84%, fat-wax mass fraction of 2,81% (dichloromethane as extragent), ash content of 4,62%, acid-insoluble lignin mass fraction of 22,11%, and pentosans mass fraction of 25,10%. The findings are consistent with the foreign data on the chemical composition of *Miscanthus*. This technical crop is a promising, commercially important source of cellulose. Apart from extracting quality cellulose and synthesizing products of its chemical modification, *Miscanthus* also offers intermediate products – substrates for successful enzymatic digestion followed by bioconversion into ethanol.

Keywords: SB RAS *Miscanthus*, fat-wax fraction, K_{ürschner} cellulose, ash content, pentosans, residual lignin

В настоящее время актуальной задачей является поиск альтернативных источников целлюлозы недревесного происхождения, одним из них является древесная трава мискантус. За рубежом активно ведутся исследования по возможности использования в качестве целлюлозосодержащего сырья различных видов мискантуса: в основном мискантуса гигантского (*Miscanthus giganteus*), мискантуса китайского (*Miscanthus sinensis*) и мискантуса сахароцветкового (*Miscanthus sacchariflorus*) [13].

Мискантус – это род многолетних, легко возобновляемых, травянистых растений семейства мятликовых, который может составить достойную конкуренцию древесине по такому параметру, как скорость роста биомассы. В Институте цитологии и генетики СО РАН выведена авторская форма мискантуса китайского (веерника китайского *Miscanthus sinensis* Anderss.) с измененной структурой корневой системы, образующей длинные побеги с ростовыми почками

и быстро колонизирующей почвенное пространство, создавая сплошную и ровную (без кочек) плантацию мискантуса. Данный сорт мискантуса в связи с морозостойкостью и высокой урожайностью сухой биомассы в Сибири активно рассматривается как новый для России сырьевой источник целлюлозы. Сотрудниками ИЦиГ СО РАН показано, что, используя обычные агротехнологии, можно получать 10–15 т сухой биомассы с гектара в год в Новосибирской области [11]. В рамках междисциплинарного проекта ИЦиГ СО РАН предоставил в ИПХЭТ СО РАН около тонны биомассы выращенного сотрудниками ИЦиГ мискантуса, собранного с плантаций различного возраста в разные годы.

В 2011 году в ИПХЭТ СО РАН была заложена экспериментальная делянка российского мискантуса, посадочный материал для которой был любезно предоставлен сотрудниками ИЦиГ СО РАН. В период 2008–2012 гг. в ИПХЭТ СО РАН были раз-

работаны различные способы переработки российского мискантуса в целлюлозу и сопутствующие продукты: азотнокислый способ (целлюлоза высокого качества) [2], комбинированный (целлюлоза для бумажной отрасли) [4], гидротропный способ (целлюлоза и лигнин одновременно) [5], а также гидротермобарический или безреагентный (целлюлозы в качестве субстратов для эффективного ферментализа в глюкозу [8]). В настоящее время азотнокислый и комбинированный отработаны на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН с получением укрупненных образцов целлюлоз как для синтеза эфиров, так и для наработки промежуточных продуктов – субстратов для успешного ферментативного гидролиза. Гидротропный способ получения целлюлозы и лигнина был масштабирован по объему на универсальном термобарическом устройстве в 2013 году [6]. Ранее были определены химические составы мискантуса урожаяв 2011–2012 гг. [3]. В связи с вы-

шеизложенным исследование химического состава российского мискантуса нового урожая является весьма актуальным.

Целью данной работы являлось исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский, выращенного на делянке ИПХЭТ СО РАН, возраст посадки три года.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали мискантус сорта Сорановский – *Miscanthus sinensis* – Andersson, веерник китайский, урожая 2013 года (возрастом три года), выращенный на экспериментальной делянке ИПХЭТ СО РАН в 2013 году. Условия выращивания в период с 1.05.2013 по 19.10.2013 были следующие: количество осадков 325 мм, среднее значение температуры 13,4 °С, кроме того, отсутствовала подкормка, прополка и рыхление.

Сбор урожая проводился в октябре 2013 года. Масса всего урожая 16,00 кг, урожайность – 0,26 кг на 1 м². Средняя масса одного растения – 0,005 кг. Плотность посадки составила 52 растения на 1 м². Средняя длина одного растения – 1,70 м. В табл. 1 приведена характеристика урожая.

Таблица 1

Характеристика урожая

Масса урожая, кг	Масса одного растения, кг			Масса 50 растений, кг	Длина растения, м		
	максимальная	минимальная	средняя		максимальная	минимальная	средняя
16,00	0,006	0,004	0,005	0,250	2,00	1,40	1,70

Для исследования химического состава мискантуса брали зрелые растения с наибольшей высотой и соцветиями-метелками. Измельчение всех образцов мискантуса проводили ножницами. Определение зольности (в пересчете на абсолютно сухое сырьё – а.с.с.), массовой доли (м.д.) экстрактивных веществ – жировосковой фракции (ЖВФ) (экстрагент – дихлорметан, а.с.с.), м.д. кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.), м.д. целлюлозы методом Кюршнера (а.с.с.) проводилось по стандартным методикам анализа раститель-

ного сырья [9]. Влажность определяли на анализаторе влажности МВ 23/МВ 25 («ОНАУС», США).

Результаты исследования и их обсуждение

Химический состав мискантуса сорта Сорановский, выращенный в Алтайском крае в 2013 году, представлен в табл. 2 и, для наглядности полученных результатов, на рисунке.

Таблица 2

Химический состав мискантуса сорта Сорановский, выращенного в Алтайском крае в 2013 году

М.д. компонента*, %	ЖВФ	Зола	Лигнин	Пентозаны	Целлюлоза по Кюршнеру
Значение	2,81 ± 0,05	4,62 ± 0,05	21,11 ± 0,5	25,10 ± 0,5	47,84 ± 0,5

Примечание: * – в пересчете на а.с.с.; м.д. – массовая доля.

Как следует из представленных выше данных, мискантус характеризуется следующими показателями: м.д. ЖВФ 2,81%, зольность – 4,62%, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 22,11%, м.д. пентозанов – 25,10%, м.д. целлюлозы по Кюршнеру – 47,84%. Сумма всех компонентов составила 101,5%. Превышение 100% на 1,5% может быть связано с методиками определения химического состава, основан-

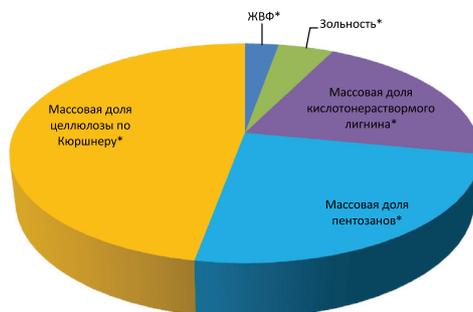
ными на определении каждого компонента путем удаления всех остальных.

Полученные данные по содержанию целлюлозы и лигнина в основном согласуются с результатами определения химического состава, опубликованного в зарубежной литературе для различных разновидностей и генотипов мискантуса в целом или стебля отдельно, из которых можно сделать следующие выводы: целлюлоза является

главным компонентом, составляющим 40–60% и формирующим каркас, гемицеллюлозы составляют 20–40% и являются матрич-

ным веществом, состоящим из различных полисахаридов, на лигнин приходится 10–30%, он обеспечивает жесткость структуры [12, 14].

Химический состав мискантуса



Химический состав мискантуса сорта Сорановский: массовые доли компонентов, %

Полученные результаты также согласуются с ранними данными по химическому составу мискантуса [1, 3, 7]. Так, в источнике [7] сообщается, что мискантус возрастом три года, выращенный в Киеве в 1983 году, характеризуется следующими показателями: м.д. ЖВФ – 2,61%, зольность – 5,41%, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 19,31%, м.д. пентозанов – 25,45%, м.д. целлюлозы – 37,28%. Таким образом, мискантус сорта Сорановский и *Miscanthus sinensis* Anderss., выращенный в Киеве, содержит нецеллюлозные примеси на одном уровне, а содержание целлюлозы – ниже на 10%, что может быть связано с климатическими условиями или ранним сбором урожая (до спелости). С учетом того, что мискантус является многолетней древесной травой, следует подчеркнуть, что м.д. лигнина в нем колеблется в диапазоне 19-21%; данное значение меньше, чем у древесных пород, но низким его назвать трудно, как сообщалось

в статье [10]. Полученные результаты исследования химического состава российского мискантуса позволяют предположить, что такая техническая культура с достаточно высоким содержанием целлюлозы на уровне 48% может перерабатываться в целлюлозу и продукты ее химической модификации, а также и в топливо (биоэтанол). Полученные результаты согласуются с результатами ранее проведенных исследований химического состава урожая 2011 и 2012 гг., кроме того, отмечаются тенденции в росте м.д. целлюлозы с увеличением возраста плантации с 41,7–44,5% до 44,7% и в снижении м.д. нецеллюлозных компонентов: ЖВФ с 4,78–5,71 до 2,81%, зольности с 6,20–6,30 до 4,62%, кислотонерастворимого лигнина с 22,2–23,8 до 22,1%, однако исключения составляют пентозаны, содержание которых увеличилось с 23,3–23,6 до 25,1% [3]. Сравнение химического состава мискантуса сорта Сорановский возрастными группами один, два и три года представлено в табл. 3.

Таблица 3

Сравнение химического состава мискантуса сорта Сорановский возрастными группами один, два и три года

Мискантус возрастом	М.д. компонента*, %				
	ЖВФ	Зола	Лигнин	Пентозаны	Целлюлоза по Кюршнеру
Мискантус возрастом 1 год	5,71 ± 0,05	6,30 ± 0,05	22,23 ± 0,5	23,33 ± 0,5	41,70 ± 0,5
Мискантус возрастом 2 года	4,78 ± 0,05	6,20 ± 0,05	23,81 ± 0,5	23,59 ± 0,5	44,45 ± 0,5
Мискантус возрастом 3 года	2,81 ± 0,05	4,62 ± 0,05	21,11 ± 0,5	25,10 ± 0,5	47,84 ± 0,5

Примечание: * – в пересчете на а.с.с.; м.д. – массовая доля.

Выводы

Впервые исследован химический состав древесной травы мискантуса сорта Сорановский – мискантуса китайского (веерни-

ка китайского *Miscanthus sinensis* Anderss.), выращенного в Алтайском крае в 2013 году, установлено, что содержание целлюлозы 48% и лигнина 21%, соответствует ранее

полученным результатам исследования урожая 2011–2012 гг., следовательно, данную техническую культуру можно рассматривать в качестве промышленно значимого источника целлюлозы.

Список литературы

1. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Архипова О.С. Свойства целлюлозы мискантуса // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 240–245.
2. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Сакович Г.В., Вепрев С.Г., Шумный В.К. Показатели качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом в лабораторных и опытно-промышленных условиях из мискантуса // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 162–168.
3. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Химический состав российского мискантуса и качество целлюлозы, полученной из него // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21. – № 5. – С. 539–544.
4. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Получение целлюлозы из мискантуса и соломы льна-межеумка азотнокислым и комбинированным способами // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 6-й Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с межд. участием, г. Бийск, 24–26 мая 2012 г. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2013. – С. 270–274.
5. Денисова М.Н., Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Архипова О.С. Целлюлоза и лигнин, полученные гидротропным способом из мискантуса // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – С. 198–206.
6. Денисова М.Н., Будаева В.В. Характеристики целлюлозы, полученной гидротропным способом на универсальном термобарическом устройстве // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21, № 5. – С. 545–549.
7. Кроткевич П.Г., Шумейко К.И., Волошина Л.А., Нестерчук Е.Н., Петрунь И.И. Морфологические особенности и химический состав *Miscanthus sinensis* Anders. как сырья для целлюлозно-бумажной промышленности // Растительные ресурсы. – 1983. – Т. XIX, вып. 3. – С. 321–323.
8. Макарова Е.И., Будаева В.В., Скиба Е.А., Сакович Г.В. Ферментативный гидролиз целлюлоз, полученных гидротермической обработкой мискантуса и плодовых оболочек овса // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 68–73.
9. 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.
10. Ткачева Н.И., Морозов С.В., Григорьев И.А., Могнонов Д.М., Колчанов Н.А. Модификация целлюлозы – перспективное направление в создании новых материалов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2013. – Т. 55, № 8. – С. 1086–1107.
11. Шумный В.К., Вепрев С.Г., Нечипоренко Н.Н., Горячковская Т.Н., Слынько Н.М., Колчанов Н.А., Пельтек С.Е. Новая форма мискантуса китайского (веерника китайского, *Miscanthus sinensis* – Anders.) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Вавиловский журнал генетики и селекции. – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 122–126.
12. Brosse N., Dufour A., Meng X., Sun Q., Ragauskas A. *Miscanthus*: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production // *Biofuels, Bioprod., Bioref.* – 2012. – Vol. 6. I. 5. – P. 580–598.
13. Michael B. Jones, Mary Walsh. *Miscanthus: For Energy and Fibre*. Published by Earthscan, 2001. – 192 p.
14. Somerville C., Youngs H., Taylor C., Davis S.C., Long S.P. Feedstocks for lignocellulosic biofuels // *Science*. – 2010. – Vol. 329. – P. 790–792.

References

1. Budaeva V.V., Mitrofanov R.Ju., Zolotuhin V.N., Arhipova O.S. Svoystva celljulozy miskantusa // *Polzunovskij vestnik*. 2010. no. 3. pp. 240–245.
 2. Budaeva V.V., Gismatulina Ju.A., Zolotuhin V.N., Sakovich G.V., Veprev S.G., Shumnyj V.K. Pokazateli kachestva celljulozy, poluchennoj azotnokislým sposobom v laboratornyh i opytno-promyshlennyh usloviyah iz miskantusa // *Polzunovskij vestnik*. 2013 no. 3. pp. 162–168.
 3. Gismatulina Ju.A., Budaeva V.V. Himicheskij sostav rossijskogo miskantusa i kachestvo celljulozy, poluchennoj iz nego // *Himija v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2013. T. 21. no. 5. pp. 539–544.
 4. Gismatulina Ju.A., Budaeva V.V., Zolotuhin V.N. Poluchenie celljulozy iz miskantusa i solomy l'na-mezheumka azotnokislým i kombinirovanným sposobami // *Tehnologii i oborudovanie himicheskoy, biotehnologicheskoy i pishhevoj promyshlennosti: materialy 6-j Vseross. nauch.-prakt. konf. studentov, aspirantov i molodyh uchenyh s mezhd. uchastiem, g. Bijsk, 24-26 maja 2012 g.* Bijsk: Izd-vo Alt. gos. tehn. un-ta, 2013. pp. 270–274.
 5. Denisova M.N., Mitrofanov R.Ju., Budaeva V.V., Arhipova O.S. Celljuloza i lignin, poluchennye gidrotroпnym sposobom iz miskantusa // *Polzunovskij vestnik*. 2010. no. 4. pp. 198–206.
 6. Denisova M.N., Budaeva V.V. Harakteristiki celljulozy, poluchennoj gidrotroпnym sposobom na universal'nom termobaricheskom ustrojstve // *Himija v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2013. T. 21, no. 5. pp. 545–549.
 7. Krotkevich P.G., Shumejko K.I., Voloshina L.A., Nesterchuk E.N., Petrun' I.I. Morfologicheskie osobennosti i himicheskij sostav *Miscanthus sinensis* Anders. kak syr'ja dlja celljulozno-bumazhnoj promyshlennosti // *Rastitel'nye resursy*. 1983. T. XIX, vyp. 3. pp. 321–323.
 8. Makarova E.I., Budaeva V.V., Skiba E.A., Sakovich G.V. Fermentativnyj gidroliz celljuloz, poluchennyh gidrotermicheskoy obrabotkoy miskantusa i plodovyh obolochek ovsa // *Kataliz v promyshlennosti*. 2013. no. 6. pp. 68–73.
 9. Obolenskaja A.V., El'nickaja Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po himii drevesiny i celljulozy. M.: Jekologija, 1991. pp. 73–75, 79–80, 106–107, 161–164.
 10. Tkacheva N.I., Morozov S.V., Grigor'ev I.A., Mognonov D.M., Kolchanov N.A. Modifikacija celljulozы perspektivnoe napravlenie v sozdaniі novyh materialov // *Vysokomolekuljarnye soedinenija. Serija B*. 2013. T. 55, no. 8. pp. 1086–1107.
 11. Shumnyj V.K., Veprev S.G., Nechiporenko N.N., Gorjachkovskaja T.N., Slyn'ko N.M., Kolchanov N.A., Pel'tek S.E. Novaja forma Miskantusa kitajskogo (veernika kitajskogo, *Miscanthus sinensis* Anders.) kak perspektivnyj istochnik celljulozosoderzhashhego syr'ja // *Vavilovskij zhurnal genetiki i selekcii*. 2010. T. 14, no. 1. pp. 122–126.
 12. Brosse N., Dufour A., Meng X., Sun Q., Ragauskas A. *Miscanthus*: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production // *Biofuels, Bioprod., Bioref.* 2012. Vol. 6. I. 5. pp. 580–598.
 13. Michael B. Jones, Mary Walsh. *Miscanthus: For Energy and Fibre*. Published by Earthscan, 2001. 192 p.
 14. Somerville C., Youngs H., Taylor C., Davis S.C., Long S.P. Feedstocks for lignocellulosic biofuels // *Science*. 2010. Vol. 329. pp. 790–792.
- Рецензенты:**
Ильясов С.Г., д.х.н., заместитель директора по научной работе, ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск;
Верещагин А.Л., д.х.н., профессор, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Бийск.
Работа поступила в редакцию 27.01.2014.