

УДК 581.192

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЕРСПЕКТИВНОГО НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ – МИСКАНТУСА И СОЛОМЫ ЛЬНА-МЕЖЕУМКА

Гисматулина Ю.А.

*ФГБУН «Институт проблем химико-энергетических технологий»*

*Сибирского отделения Российской академии наук, Бийск, e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru*

В данной работе определен химический состав перспективного недревесного целлюлозосодержащего сырья – семи урожаев мискантуса и пяти урожаев соломы льна-межеумка. У мискантуса химический состав был определен в целом растении и листе и стебле отдельно. Установлено, что независимо от местоположения и возраста плантации целлюлоза преобладает в стебле мискантуса и составляет 48,1–56,6%, а нецеллюлозные компоненты, за исключением пентозанов, – в листе. Установлено, что солома льна-межеумка так же, как и мискантус, является перспективным целлюлозосодержащим сырьем. У всех пяти урожаев соломы льна-межеумка вне зависимости от времени сбора и обмолачивания достаточно высокое содержание целлюлозы на уровне 48,9–56,0%. В результате проведенных исследований по химическому составу недревесного сырья – мискантуса и соломы льна-межеумка установлено, что содержание целлюлозы у этих альтернативных источников находится на уровне 50% и переработка их в целлюлозу является целесообразной.

**Ключевые слова:** химический состав, мискантус сорта Сорановский, солома льна-межеумка, жировосковая фракция, целлюлоза по Кюршнеру, зольность, пентозаны, кислотонерастворимый лигнин

## CHEMICAL COMPOSITION OF PROMISING NON-WOODY BIOMASS OF MISCANTHUS AND INTERMEDIATE FLAX STRAW

Gismatulina Yu.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 present study determines chemical compositions of non-woody cellulosic biomasses – seven Miscanthus harvests and five intermediate flax straw harvests. The Miscanthus chemical composition was determined for the whole plant and leaf, and separately for the stem. It was found that, irrespective of location and plantation age, cellulose prevails in the stem and accounts for 48,1–56,6%, while non-cellulosics, exclusive of pentosans, predominate in the leaf. The results obtained indicate that it is more expedient to employ the Miscanthus stem to derive a high-quality pulp in a high yield. It was found that as the plant gets older, the cellulose content increases and the non-cellulosics content decline. Intermediate flax straw was found to be a promising raw material, as is Miscanthus. All of the five harvests of intermediate flax straw have quite a high content of cellulose at 48,9–56,0%, independent of harvesting time and threshing. In the course of the work, the non-woody biomasses Miscanthus and intermediate flax straw, have been found to be promising cellulosic raw sources with the cellulose content of ca. 50%, and processing thereof into pulp is expedient.

**Keywords:** chemical composition, Miscanthus var. 'Sorankovskiy', intermediate flax straw, fat-wax fraction, Kürschner cellulose, ash content, pentosans, acid-insoluble lignin

Исследователи активно ведут работы по замене традиционных источников целлюлозы, (хлопок и древесина) на альтернативные, в том числе на мискантус и солому льна-межеумка. Список нового сырья постоянно возрастает, но только промышленно доступные источники целлюлозы приобретают особую значимость [1, 3, 5, 8, 10, 12, 15].

Мискантус – энергетическая культура с высоким ежегодным приростом биомассы в течение 15–25 лет, которая может быть успешно выращиваться по всей территории страны. За рубежом активно ведутся исследования по переработке различных видов мискантуса, в основном мискантуса китайского (*Miscanthus sinensis*), мискантуса гигантского (*Miscanthus giganteus*) и мискантуса сахароцветкового (*Miscanthus sacchariflorus*) [10, 12]. Сведения о химическом составе зарубежных видов мискантуса

приведены в обзоре [11]. Согласно данному литературному источнику целлюлоза (от 40 до 60%) с ее уникальной структурой повторения β-D-глюкопиранозных молекул, формирующих каркас, является главным ресурсом для большинства производств биоматериалов и биотоплива; гемицеллюлозы (от 20 до 40%) являются матричным веществом, состоящим из различных полисахаридов; лигнин (от 10 до 30%) обеспечивает жесткость и целостность структуры. В России это растение рассматривают как перспективное целлюлозосодержащее сырье для производства целлюлозы и продуктов ее химической модификации. Массовый урожай мискантуса зависит от многих факторов: генотипа, типа почвы, используемых питательных веществ, возраста посадки, биоклиматического местоположения и погоды в течение сельскохозяйственного сезона [11].

Для промышленного освоения производства целлюлозы из недревесных источников в России большой интерес представляет солома льна-межеумка. Поскольку семена используются для производства льняного масла, обладающего ценными пищевыми и лечебными свойствами, объемы выращивания этой культуры постоянно возрастают по всей России [2, 9]. Солома льна-межеумка – реальный отход производства масличного семени, по утилизации которого нет готовых решений. В качестве целлюлозосодержащего сырья лен-межеумок в настоящее время не находит применения из-за отсутствия технологии выделения целлюлозы и ее переработки. Привлекательность льна-межеумка в качестве источника целлюлозы обусловлена следующими факторами: высоким содержанием в волокне  $\alpha$ -целлюлозы (до 80%, аналогичный показатель древесины находится на уровне от 40% до 60%); низкой стоимостью стейки (луба), поскольку затраты на возделывание льна-межеумка полностью окупаются продукцией переработки семян; высокой степенью полимеризации льняной целлюлозы, что с учетом низкой ее стоимости позволяет расширить гамму вырабатываемых на ее основе целлюлозных материалов [4, 6, 2, 9]. Использование этих видов целлюлозосодержащего сырья позволит заменить древесину и зарубежный хлопок.

Исходя из вышеизложенного целью данной работы являлось определение химического состава недревесного целлюлозосодержащего сырья – семи урожаев мискантуса и пяти урожаев соломы льна-межеумка.

### Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись два различных источника целлюлозосодержащего сырья: мискантус и солома льна-межеумка. К группе первого объекта исследования относились семь урожаев мискантуса сорта Сорановский – *Miscanthus sinensis* Andersson, веерник китайский. Два урожая мискантуса, выращенные в Новосибирской области, урожая 2011 года возрастом 2 и 4 года и 5 урожаев мискантуса, выращенных на экспериментальной делянке ИПХЭТ СО РАН: возрастом один год (урожай 2011 года), два года (урожай 2012 года), три (урожай 2013 года), четыре года (урожай 2014 года) и пять лет (урожай 2015 года) соответственно. У всех семи урожаев мискантуса химический состав был определен в разных морфологических частях: как в целом растении, так и в листе и стебле по отдельности. К второй группе исследований относилась солома льна-межеумка пяти различных урожаев, собранных и обмолоченных в разное время, а именно: солома урожая 2011 года, убранная с поля в 2012 году; солома урожая 2012 года, убранная с поля в том же году; солома урожая 2013 года, убранная с поля в 2014 году; солома урожая 2012 года, убранная с поля в 2014 году; солома урожая 2014 года, убранная с поля в 2014 году.

Для исследования химического состава мискантуса брали зрелые растения с наибольшей высотой

и соцветиями-метелками, характеризующими спелость мискантуса. Измельчение всего сырья 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.) проводили по стандартным методикам анализа растительного сырья [7].

### Результаты исследования и их обсуждение

В таблице приведен химический состав разных урожаев мискантуса: в растении в целом, в листе и стебле отдельно и соломы льна-межеумка разных урожаев.

По табличным данным прослеживается, что независимо от местоположения и возраста плантации большая доля нецеллюлозных компонентов (ЖВФ – 3,40–7,70% против 1,28–4,30%; зола – 6,66–11,50% против 1,43–2,96%; кислотонерастворимый лигнин – 21,99–25,30% против 14,95–20,51%), за исключением пентозанов содержится в листе. Целлюлоза (48,10–56,58% против 35,95–43,57%) и пентозаны (20,92–27,91% против 19,78–20,83%) сосредоточены в стебле. Сравнивая семь урожаев мискантуса между собой, можно сделать вывод о том, что целлюлоза превалирует в стебле, а нецеллюлозные компоненты (за исключением пентозанов) в листе. Такие результаты позволяют сделать вывод о том, что независимо от места произрастания и возраста растения стебель характеризуется большим содержанием целлюлозы и меньшим содержанием нецеллюлозных компонентов, в сравнении с листом. Исключением являются пентозаны (нецеллюлозный компонент), которые преобладают в стебле.

Полученные данные по содержанию целлюлозы и лигнина в мискантусе согласуются с результатами определения химического состава, опубликованного в зарубежной литературе для различных разновидностей и генотипов мискантуса [11, 13]. Кроме зависимости содержания целлюлозы и нецеллюлозных компонентов от морфологической части мискантуса отмечается еще одна закономерность: увеличение м.д. целлюлозы и снижение нецеллюлозных компонентов по мере взросления растения. Так, на примере пяти урожаев мискантуса, выращенных в г. Бийске, прослеживается увеличение м.д. целлюлозы год от года – с 41,70% (для годовалого растения) до 53,60% (для пятилетнего растения). Полученные результаты говорят о целесообразности переработки мискантуса с целью получения целлюлозы. Установлено, что стебель мискантуса является более перспективным для выделения целлюлозы, чем лист, так как в нем большое содержание целлюлозы при меньшем содержании нецеллюлозных компонентов.

Химический состав разных урожаев мискантуса: в растении в целом, в листе и стебле отдельно и соломы льна-межеумка разных урожаев

Урожай мискантуса и соломы льна-межеумка, местонахождение и год урожая		Массовая доля компонентов*, %				
		ЖВФ	Зольность	Лигнин	Пентозаны	Целлюлоза по Кюршнеру
Мискантус Новосибирск; 2011 год; 2 года	Л + С	3,85	4,07	22,57	23,44	44,00
	Л	4,67	7,56	24,75	19,78	40,02
	С	2,82	1,76	19,12	25,00	51,75
Мискантус Новосибирск; 2011 год; 4 года	Л + С	2,96	3,57	19,82	22,12	43,96
	Л	3,40	8,19	21,99	20,28	35,95
	С	1,28	1,43	18,41	25,64	50,97
Мискантус Бийск; 2011 год; 1 год	Л + С	5,71	6,30	22,23	25,33	41,70
	Л	7,70	11,50	23,94	20,66	38,74
	С	4,30	2,96	20,51	27,91	48,10
Мискантус Бийск; 2012 год; 2 года	Л + С	4,78	6,20	23,81	23,59	44,45
	Л	6,12	8,71	25,30	20,67	40,51
	С	3,96	2,09	18,43	26,58	50,22
Мискантус Бийск; 2013 год; 3 года	Л + С	2,81	4,62	21,11	25,10	47,84
	Л	4,61	7,53	23,92	20,83	43,68
	С	1,85	2,03	17,16	27,41	50,70
Мискантус Бийск; 2014 год; 4 года	Л + С	4,98	5,87	21,99	21,00	53,10
	Л	6,32	9,23	23,64	20,32	43,29
	С	2,68	2,13	14,95	22,98	55,72
Мискантус Бийск; 2015 год; 5 лет	Л + С	3,57	3,57	20,13	18,57	53,60
	Л	6,14	6,66	22,81	19,98	43,57
	С	2,09	2,19	16,05	20,92	56,58
Солома льна-межеумка; 2011 год (убрана с поля в 2012 г.)		9,33	2,82	20,69	18,87	50,05
Солома льна-межеумка; 2012 год (убрана с поля в 2012 г.)		10,44	2,37	16,85	22,27	53,29
Солома льна-межеумка; 2013 год (убрана с поля в 2014 г.)		2,37	3,41	21,77	11,26	48,87
Солома льна-межеумка; 2012 год (убрана с поля в 2014 г.)		2,36	1,80	20,55	10,40	56,00
Солома льна-межеумка; 2014 год (убрана с поля в 2014 г.)		2,92	3,25	23,41	10,70	51,98

Примечание. \* – в пересчете на а.с.с.; Л – лист; С – стебель.

Солома льна-межеумка так же, как и мискантус, является перспективным целлюлозосодержащим сырьем. У всех пяти урожаев соломы льна-межеумка вне зависимости от времени сбора и обмолачивания достаточно высокое содержание м.д. целлюлозы на уровне 48,87–56,00%. Содержание нецеллюлозных компонентов находится в следующих пределах: м.д. кислотонерастворимого лигнина – 16,85–23,41%; м.д. золы – 1,80–3,41%; ЖВФ – 2,36–10,44%; м.д. пентозанов – 10,40–22,27%. М.д. целлюлозы по Кюршнеру находится на уровне 50%, что свидетельствует о возможности получения целлюлозы из этого вида сырья. Обнаруженное высокое содержание ЖВФ в соло-

ме льна-межеумка, достигающее 10,44%, что хорошо согласуется с общими представлениями о масличности отходов переработки масличного сорта льна [14]. Полученные результаты химического состава соломы льна-межеумка позволяют сделать вывод о возможности получения качественных целлюлоз непосредственно из соломы льна-межеумка без предварительного выделения волокна.

В результате проведенных исследований по химическому составу недревесного сырья – мискантуса и соломы льна-межеумка установлено, что содержание целлюлозы у этих альтернативных источников находится на уровне 50% и переработка их в целлюлозу является целесообразной.

### Выводы

В ходе проделанной работы определен химический состав недревесного целлюлозосодержащего сырья – семи урожаев мискантуса и пяти урожаев соломы льна-межеумка. У мискантуса химический состав был определен в целом растении и листе и стебле отдельно. Установлено, что независимо от местоположения и возраста плантации целлюлоза преобладает в стебле мискантуса, а нецеллюлозные компоненты (жировосковая фракция, зола, кислоторастворимый лигнин) – в листе. Полученные результаты указывают на то, что для выделения целлюлозы целесообразней использовать стебель мискантуса с целью получения целлюлозы высокого качества и с большим выходом. Установлено, что по мере взросления растения увеличивается содержание целлюлозы и снижается содержание нецеллюлозных компонентов.

Установлено, что солома льна-межеумка так же, как и мискантус, является перспективным целлюлозосодержащим сырьем. У всех пяти урожаев соломы льна-межеумка вне зависимости от времени сбора и обмолачивания достаточно высокое содержание целлюлозы на уровне 48,9–56,0%.

В результате проведенных исследований по химическому составу недревесного сырья – мискантуса и соломы льна-межеумка установлено, что содержание целлюлозы у этих альтернативных источников находится на уровне 50% и переработка их в целлюлозу является целесообразной.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № II.2 Комплексной программы СО РАН «Интеграция и развитие».*

### Список литературы

1. Артемов А.В. Глубокая переработка растительного сырья (льна, конопли) // Достижения текстильной химии в производство («Текстильная химия – 2004»): тезисы докл. междунар. науч.-техн. конф. (Иваново, 2004 г.). – Иваново, 2000. – С. 8–11.
2. Белопухов С.Л., Жевнеров А.В., Калабашкина Е.В., Дмитриевская И.И. Определение микроэлементного состава продукции льноводства // Бултеровские сообщения. – 2012. – Т. 32, № 10. – С. 72–75.
3. Изгородин А.К., Коноплев Ю.В. Исследование возможности использования льна-межеумка в качестве сырья для получения целлюлозы // Химические волокна. – 2004. – № 5. – С. 30–33.
4. Козловский Р., Манис С., Козловский Я. Современное состояние и перспективы на будущее для льна, пеньки на рубеже XX и XXI веков // «Лен – на пороге XXI века»: Тез. докл. научно-практ. конф. – М.: ЦНИИЛКА, 2000. – С. 10–30.
5. Лен в пороховой промышленности. Научное издание / под ред. С.И. Григорова. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2012. – 248 с.
6. Моряганов А.П., Захаров А.Г., Живетин В.В. Перспективные полимерные материалы для химико-текстильного производства // Рос. хим. журн. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2002. – Т. XLVI, № 1. – С. 58–66.
7. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
8. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А., Пен В.Р. Делигнификация пшеничной соломы пероксосоединениями // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6–4. – С. 855–858.
9. Прохоров И.С., С.Л. Белопухов, И.И. Дмитриевская, Гришина Е.А. Перспективные направления переработки отходов льнопроизводства // Перспективы и проблемы размещения отходов производства и потребления в агроэкосистемах: материалы науч.-практ. конф. – Новгород: НГСХА, 2014. – С. 115–119.
10. 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 // Вестник ВОГиС. – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 122–126.
11. 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.
12. Michael B. Jones, Mary Walsh. Miscanthus: For Energy and Fibre. Published by Earthscan, 2001. – 192 p.
13. Somerville C., Youngs H., Taylor C., Davis S.C., Long S.P. Feedstocks for lignocellulosic biofuels // Science. – 2010. – Vol. 329. – P. 790–792.
14. 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.
15. Villaverde J.J., Agric. J. Miscanthus giganteus extractions: a source of valuable phenolic compounds and sterols // Food Chem. – 2009. – № 5. – P. 3626–3631.

### References

1. Artemov A.V. Dostizhenija tekstilnoj himii v proizvodstvo («Tekstilnaja himija 2004») (Proc. Intern. scientific-tech. Conf. «Achievements of chemistry in textile industry («Textile chemistry 2004»)). Ivanovo, 2000. pp. 8–11.
2. Belopuhov S.L., Zhevnerov A.V., Kalabashkina E.V., Dmitrevskaja I.I., Butlerovskie soobshhenija, 2012, V. 32, no 10, pp. 72–75.
3. Izgorodin A.K., Konoplev Ju.V., Himicheskie volokna, 2004, no 5, pp. 30–33.
4. Kozlovskij R. Manis S., Kozlovskij Ja. Len na poroge XXI veka (Proc. Dokl. scientific-practical. Conf. «Len on the threshold of XXI century»). Moscow: CNIILKA, pp. 10–30.
5. Grigorova S.I. Len v porohovoj promyshlennosti [Nauchnoe izdanie]. Moscow: FGUP «CNIИХМ», 2012. 248 p.
6. Moryganov A.P. Zaharov A.G., Zhivetin V.V., Ros. him. zhurn. ob-va im. D.I. Mendeleeva, 2002, V. XLVI, no 1. pp. 58–66.
7. Obolenskaja A.V., Elnickaja Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po himii drevesiny i cellulozy [Laboratory work on chemistry of wood and cellulose]. Moscow, Jekologija, 1991. 320 p.
8. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A., Pen V.R., Fundamentalnye issledovanija, 2013, no 6–4, pp. 855–858.
9. Prohorov I.S., Belopuhov S.L., Dmitrevskaja I.I., Grishina E.A. Perspektivy i problemy razmeshhenija othodov proizvodstva i potreblenija v agrojekosistemah (Proc. of the scientific-practical. Conf. «Prospects and problems of waste disposal of production and consumption in agro-ecosystems»). Novgorod: NGSXA, 2014, pp. 115–119.
10. Shumnyj V.K., Veprev S.G., Nechiporenko N.N., Goryachkovskaja T.N., Slynko N.M., Kolchanov N.A., Peltek S.E. Vestnik VOGiS, 2010, V. 14, no. 1. pp. 122–126.
11. Brosse N., Dufour A., Meng X., Sun Q., Ragauskas A. Biofuels, Bioprod., Bioref, 2012. Vol. 6, no. 5. pp. 580–598.
12. Michael B. Jones, Mary Walsh. Miscanthus: For Energy and Fibre. Published by Earthscan, 2001. 192 p.
13. Somerville C., Youngs H., Taylor C., Davis S.C., Long S.P. Science, 2010, Vol. 329, pp. 790–792.
14. Sun R.C. Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose. Oxford: Elsevier, 2010. pp. 30–34.
15. Villaverde J.J., Agric. J. Food Chem, 2009, no. 5. pp. 3626–3631.