



ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОМАССЫ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ В СРЕДЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛА

М.К.Уразов¹

Н.Ф.Юсупова²

З.У.Усманова³

К.Б.Каримова⁴

¹⁻²⁻³⁻⁴Ташкентский фармацевтический институт
<https://doi.org/10.5281/zenodo.7214289>

Ключевые слова: Лигнин, полисахарид – полифункционал, полимер, метоксил, гидроксил, фенол, алифатические, карбонил, альдегид, кетон, лигноцеллюлоза сырье целлюлоза, микрофибрилла, клеточной стенке каркас, который окружен лигногемицеллюлозной матрицей, состоящей из аморфных частей лигнина и гемицеллюлоз,

Аннотация: Наличие поперечных сшивок между полисахаридами и лигнином, образованных с помощью эфирных и водородных связей, делает лигноцеллюлозу устойчивой к деградации и осахариванию.

Введение Солома пшеницы представляет собой быстро возобновляемый источник лигноцеллюлозного сырья и имеет большой потенциал для производства биоэтанола [1]. Однако высокие издержки производства и низкий выход ферментируемого сахара из-за сложной структуры соломы пшеницы ограничивают ее коммерциализацию.

Подобно любому лигноцеллюлозному сырью, солома пшеницы состоит преимущественно из взаимосвязанных полимеров: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. В незначительном количестве присутствуют минеральные и экстрактивные вещества. Последние представлены пектиновыми полисахаридами, крахмалом, пигментами, смолами, танинами и органическими кислотами [1]. В соломе присутствуют белки (3-8 %), жиры (0,5-1,5 %) и практически отсутствуют витамины.

Содержание азота, фосфора и калия в сухом веществе соломы составляет в среднем 0,5, 0,25 и 0,8 % соответственно. В золе соломы пшеницы до 80 % приходится на кремний, а остальные 20 % - в основном на натрий и калий [2]. Компонентный состав соломы пшеницы может варьировать в широких пределах в зависимости от состава почвы, критических условий, времени уборки урожая и ее сортности (таблица 1.1).

Таблица 1.1 - Компонентный состав соломы пшеницы [3]

Страна	Состав, % а.с.м.			
	Целлюлоза	Гемицеллюлоза	Лигнин	Зола
США	48,6	27,7	8,2	6.7
Испания	37,6	24,7	17.4	4.8
Нидерланды	36,3	21,1	25.5	6,7
Корея	37,6	24,7	19.6	2,5

Предмет исследования. Химический состав частей соломы значительно различается. Стебли содержат в основном целлюлозу и меньше золы, чем листья.

Листья, представляющие около одной трети всей массы растения (таблица 1.2), содержат больше минеральных веществ, а узлы - больше лигнина [1, 5].

Таблица 1.2 - Морфологический состав соломы злаков [4]

Наименование культуры	Состав, % масс.		
	Стебель	Лист с узлом	Ости
Пшеница	57,8-73,1	18,1-30,0	1,0-10,2
Рожь	65,5-72,5	13,4-29,1	5,1-14,1
Рис	32,4-55,7	39,0-49,5	4,4-5,5

Целлюлоза является нерастворимым в воде монополисахаридом, состоит из звеньев глюкозы, соединенных между собой P-1,4-гликозидными связями [7]. Отдельные цепочки целлюлозы удерживаются вместе с помощью сильных водородных связей и сил Ван-Дер-Ваальса, которые делают целлюлозу высококристаллическим полимером [8]

Вследствие этого она более устойчива к деполимеризации, чем гемицеллюлоза и лигнин. Доля кристаллической целлюлозы в пшеничной соломе составляет лишь 40 % [9], поэтому она легче гидролизуется по сравнению с целлюлозой древесины, степень кристалличности которой - 70-90 % [10]. Глюкоза, полученная путем кислотного или ферментативного гидролиза, широко используется в биохимической и химической промышленности.

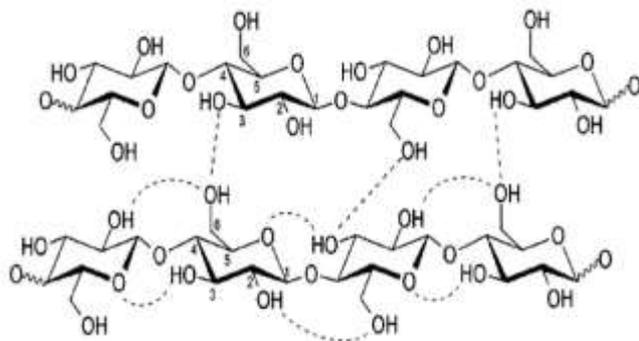


Рисунок 1.1 - Структурный фрагмент макромолекулы целлюлозы [11]

В лигноцеллюлозном сырье целлюлозные микрофибриллы образуют в клеточной стенке каркас, который окружен лигногемицеллюлозной матрицей, состоящей из аморфных частей лигнина и гемицеллюлоз, тесно связанных между собой [12]. Эти основные компоненты за счет многочисленных межи внутримолекулярных водородных и ковалентных связей делают структуру лиг-ноцеллюлозной биомассы чрезвычайно сложной и в значительной степени затрудняют разделение структурных компонентов и выделение их в чистом виде. Предполагают, что существуют три основных типа ковалентных связей лигнина с полисахаридами: сложноэфирная, простая эфирная и фенилгликозидная связь [13].

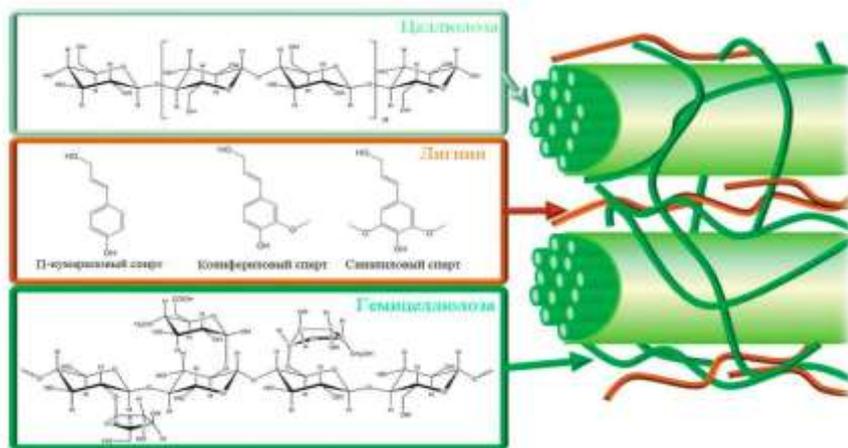


Рисунок 1.2 - Пространственное расположение основных компонентов лигноцеллюлозного сырья [14]

Практическая значимость В противоположность линейному гомополисахариду - целлюлозе, макромолекулы гемицеллюлоз представляют собой разветвленные гетерополисахариды, состоящие из многих различных сахарных мономеров, таких как: D-ксилоза, L-арабиноза, D-манноза, D-глюкоза, D-галактоза, L-рамноза, 4Ю-метилглюкуроновая кислота, D-глюкуроновая кислота и D-галактуриновая кислота [15]. Разветвленное строение гемицеллюлоз и наличие ацетильных групп препятствуют их кристаллизации, поэтому они являются аморфными нерастворимыми в воде полимерами. Кроме того, углеводные звенья гемицеллюлоз расположены свободно, поэтому гемицеллюлозы легче гидролизовать, чем целлюлозу. В зависимости от химического состава растений массовая доля гемицеллюлоз варьируется от 20 до 30 %, но может достигать и до 40 %. Установлено, что в хвойных породах содержание гемицеллюлоз в 1,5-2 раза меньше, чем в лиственных.

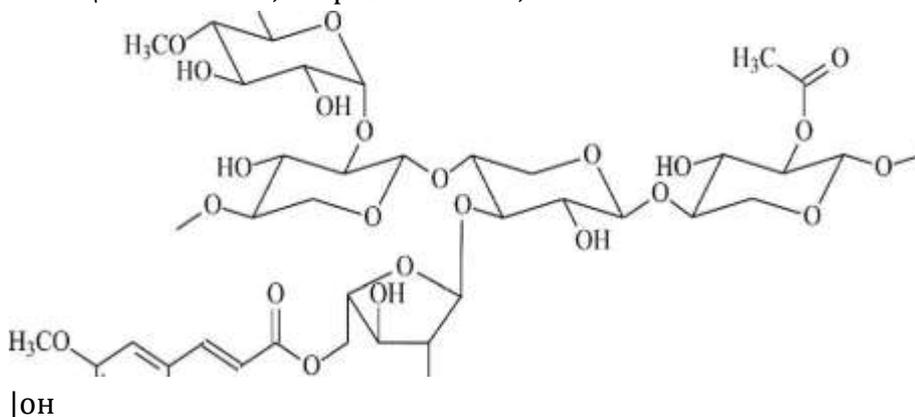


Рисунок 1.3 - Фрагмент арабиноксилана

Лигнин представляет собой смесь сетчатых полимеров родственного строения ароматической природы, макромолекулы которых построены из мономерных звеньев - фенилпропановых структурных единиц. Лигнин труднее гидролизуется, чем полисахариды [18]. Наличие его в лигноцеллюлозе является основным препятствием для ферментативного гидролиза целлюлозы, а продукты разложения лигнина содержат фенольные соединения, которые также ингибируют ферментацию [19].

Лигнин в отличие от полисахаридов - полифункциональный полимер, который в своем составе содержит функциональные группы: метоксильные, гидроксильные (фенольные и алифатические), карбонильные (альдегидные и кетонные),

Гемицеллюлозы соломы пшеницы состоят из галактана, маннана, арабинана и ксилана с содержанием 0,7, 0,2, 2,3 и 17,0 % от массы сухих веществ соответственно [6,16]. Арабиноксилан гемицеллюлоз пшеничной соломы содержит 70-90 % ксилозы и 10-30 % арабинозы. Примесь с содержанием менее 0,6 % являются маннозы, галактозы и глюкозы [3,17] (рисунок 1.3). Гемицеллюлозы связаны с лигнином связями, включающими простые эфирные или сложно-эфирные связи феруловой или и-кумаровой кислот, соединенных в основном с арабинаном. Около 1 % лигнина пшеничной соломы связано эфирными связями с уроновыми кислотами. Ноос карбоксильные, а также двойные связи. Их содержание в свободном лигнине варьируется в зависимости от способа выделения.

Содержание лигнина в соломе злаков (12-30 %) сопоставимо с лиственной древесиной (19-24 %), но есть различия в их составе [20]. Лигнины соломы злаковых культур содержат структурные единицы всех трех основных типов: гваяцильного (G), сингильного (S) и и-кумарового (H), образующих трехмерную организацию, с преобладающим содержанием единиц H-типа, что говорит о существенном отличии их химической структуры от лигнинов GS- и G-типов древесины лиственных и хвойных пород. Наличие лигнина в растительных тканях дополнительно увеличивает жесткость и прочность лигноцеллюлозной матрицы. Гидрофобный аморфный лигнин отвечает за химическую и биологическую стойкость растений, в частности, за защиту от воды и патогенных инфекций.

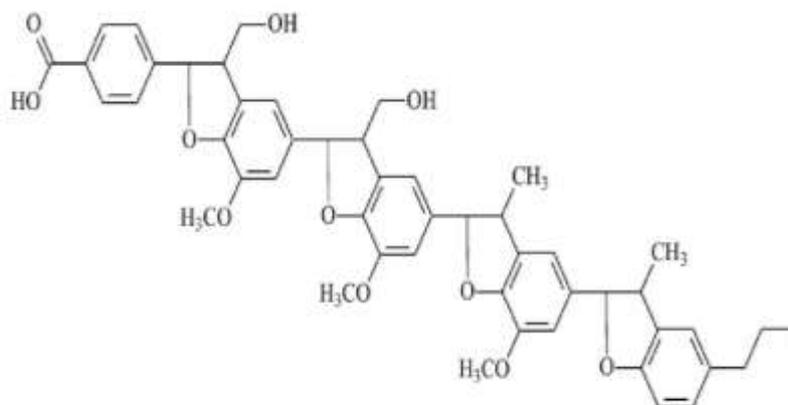


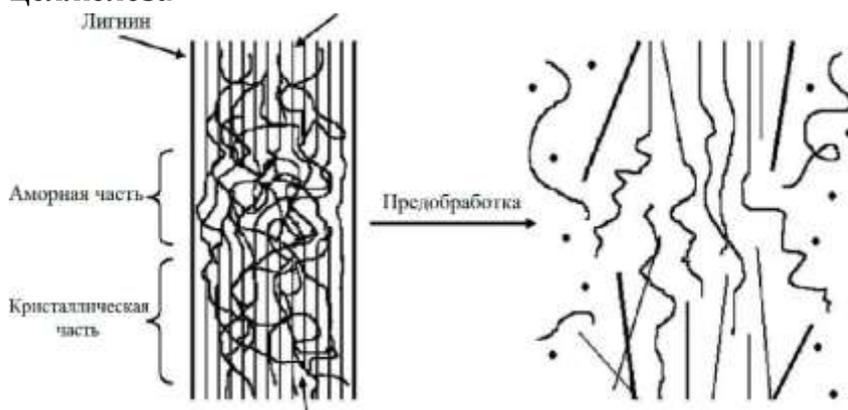
Рисунок 1.4 – Фрагмент лигнина пшеничной соломы [21]

Макромолекулы лигнина соломы состоят из повторяющихся звеньев, состоящих из пары конифениловых остатков, содержащих промежуточное пятичленное фуран-подобное кольцо за счет простой эфирной связи между ними (рисунок 1.4). Гваяцильный фрагмент - связующее звено между лигнином и гемицеллюлозами - является основным компонентом лигнина.

Пектиновые вещества соломы с содержанием около 5 % влияют на ее пористость и буферную емкость [22]. Жиро-восковой слой, представленный в основном жирными кислотами, спиртами, стеринами и алканами (около 1 % а.с.м.), легко экстрагируется неполярными растворителями [23]. По сравнению с древесиной, зольность соломы злаков гораздо выше и сильно зависит от характера почвы и агротехники [24].

Наличие поперечных сшивок между полисахаридами и лигнином, образованных с помощью эфирных и водородных связей, делает лигноцеллюлозу устойчивой к деградации и осахариванию. Несмотря на интенсивные исследования в области использования лигноцеллюлозного сырья для производства биотоплива, основной задачей биохимического превращения лигноцеллюлозы в биоэтанол остаётся разработка эффективного метода преодоления природной стойкости матрицы из трех полимеров (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина). Преобразование природного лигноуглеводного комплекса до состояния, доступного для ферментативного гидролиза, возможно в результате предварительной обработки (рисунок 1.5) [25].

Целлюлоза



Гемицеллюлоза

Рисунок 1.5 - Эффект предварительной обработки лигноцеллюлозы [26]

Методы предварительной обработки могут привести к разрушению морфологической структуры лигноцеллюлозы, что позволит преобразовать её в состояние более подходящее для брожения. Эти методы условно подразделяют на следующие группы: физические, физико-химические, химические и биологические [27]. Выбор оптимального метода предварительной обработки во многом зависит от цели этой операции, ее экономической оценки и воздействия на окружающую среду.

Литература:

1. Murodov M.M., Muxitdinov U.D., Urozov M.K., Xudoyorov X.O. Comparative researches of the composition and properties cmc in different degree of polymerization. //Композицион материаллар илмий техникавий амалий журнал 2018 №1 - с.57-58 (02.00.00 № 4)
2. Мухитдинов У.Д., Муродов М.М., Урозов М.Қ. Кунгабоқар ўсимлиги пояси ҳамда тўқимачилик корхоналари толали чиқиндилардан юқори сифат кўрсаткичларга эга бўлган целлюлоза олиш технологияси. //Композицион материаллар илмий техникавий амалий журнал 2018 №1. -с. 65- 66 (02.00.00 № 4)
3. Турдибоева Н.У., Муродов М.М., Урозов М.Қ. Разработка технологии получения целлюлозы из растений клещевина получения Na-карбоксиметилцеллюлоза на её основе . Композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали. – Тошкент, 2018. -№3. с.36 (02.00.00 № 4)
4. Урозов М.Қ., Турдибоева Н.У., Муродов М.М. Развитие технологии для производства целлюлозы от заводов saflora и производства целлюлозы карбоксиметила на ее основе.

//Композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали. – Тошкент, 2018.-
№3. с.58 (02.00.00 № 4

