

УДК 547.458.8

ОСОБЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ЧАСТЕЙ МИСКАНТУСА СОРТА СОРАНОВСКИЙ

© 2014 г. Ю.А. Гисматулина¹, В.В. Будаева¹, С.Г. Вепрев²,
Г.В. Сакович¹, В.К. Шумный²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения Российской академии наук, Бийск, Россия,
e-mail: ipcet@mail.ru, julja.gismatulina@rambler.ru;

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт цитологии и генетики Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия,
e-mail: shumny@bionet.nsc.ru

Поступила в редакцию 11 марта 2014 г. Принята к публикации 13 августа 2014 г.

Определен химический состав мискантуса (*Miscanthus sinensis* Andersson) сорта Сорановский двух урожаев 2011 и 2012 гг.: растения в целом, листа и стебля отдельно. Установлено, что в обоих случаях целлюлоза преобладает в стебле мискантуса, а нецеллюлозные компоненты (жировосковая фракция, зола, лигнин) – в листе. Впервые получены образцы целлюлозы из листа и стебля мискантуса отдельно двумя способами (азотнокислым и комбинированным). Установлено, что наиболее качественная целлюлоза получается из стебля. Так, целлюлоза, полученная из стебля азотнокислым способом, обладает лучшим качеством, чем целлюлоза из листа, что выражается в высоких значениях содержания α -целлюлозы (94,4 % против 91,7 %) и степени полимеризации (800 против 580), а также в низких значениях массовых долей нецеллюлозных компонентов: зола (0,07 % против 1,01 %), кислотонерастворимый лигнин (0,45 % против 1,51 %). Прослеживается та же закономерность с целлюлозами, полученными комбинированным способом: целлюлоза из стебля характеризуется более высоким качеством, чем из листа, а именно: высокие значения степени полимеризации (1 040 против 640) и низкие массовые доли нецеллюлозных компонентов: зола (0,14 % против 0,75 %), кислотонерастворимый лигнин (0,88 % против 4,12 %), пентозаны (6,38 % против 8,53 %). Очевидно, что целлюлоза, полученная азотнокислым способом, может быть пригодной для химических модификаций, в том числе для нитрования; целлюлоза, полученная комбинированным способом, может найти применение в бумажной отрасли.

Ключевые слова: мискантус сорта Сорановский, лист, стебель, жировосковая фракция, целлюлоза, зольность, азотнокислый способ, комбинированный способ, α -целлюлоза, остаточный лигнин, степень полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что одним из наиболее распространенных природных биополимеров является целлюлоза, синтезируемая высшими растениями, водорослями и некоторыми видами бактерий. Благодаря ценным свойствам – высокой прочности, биосовместимости, нетоксичности, биоразлагаемости, доступности – целлюлоза

является востребованным веществом многоцелевого назначения и сырьевой основой для получения широкого спектра новых материалов, включая наноматериалы, используемых в различных областях промышленности: целлюлозно-бумажной, текстильной, пищевой, нефтедобывающей, лакокрасочной, топливной, электронной, фармацевтической, медицинской и др. (Ткачева и др., 2013). Исторически

в России крупномасштабное производство целлюлозы традиционно было ориентировано на древесину. Тем не менее недревесные источники целлюлозы (лен, конопля, тростник, солома злаков) представлены и обоснованы в современном справочнике химика-технолога (Новый справочник ..., 2006) промышленно значимыми видами сырья. В связи с потерей при распаде СССР хлопковых плантаций – источника элитной хлопковой целлюлозы – актуальность освоения новых источников недревесной целлюлозы многократно возрастает.

Введение в культуру видов растений, дающих высокие урожаи биомассы с высоким содержанием целлюлозы, выращиваемых традиционными методами сельского хозяйства, может оказаться весьма перспективным способом вовлечения новых источников высококачественной целлюлозы для многоцелевого использования (Шумный и др., 2010). В отличие от отходов переработки злаков (соломы и плодовых оболочек), для которых стоимость формируется расходами доставки сырья до производства целлюлозы, энергетическое растение *Miscanthus sinensis* Andersson требует особого внимания по адаптации к природно-климатическим условиям, использованию минеральных удобрений и больших трудозатрат при закладке, прополке, но характеризуется не только возможностью выращивания на непригодных для культурных злаков почвах, но и многолетней высокой урожайностью после одноразовой посадки (Булаткин, Митенко, 2013). В настоящее время зарубежными исследователями данное растение позиционируется в качестве перспективного целлюлозосодержащего сырья как для производства целлюлозы и продуктов ее химической модификации, так и для биотехнологического получения растворимых углеводов и биотоплива (Somerville *et al.*, 2010). Химический состав биомассы мискантуса различных генотипов, по зарубежным источникам, представлен в основном целлюлозой 40–60 % и лигнином 10–30 % (Jones, Walsh, 2001; Brosse *et al.*, 2012).

Первая попытка оценить химический состав листа и стебля *Miscanthus sinensis* Andersson была предпринята в 1983 г. украинскими учеными, которые уже рассматривали мискантус как сырье для целлюлозно-бумажной промышленности (Кроткевич и др., 1983). Для получения

целлюлозы П.Г. Кроткевич с коллегами использовали побеги четырехлетних растений, предоставленных Киевским ботаническим садом АН УССР. Исследователи разделили *Miscanthus sinensis* Andersson на морфологические части и, определив химический состав, обнаружили разницу в содержании целлюлозы в стебле и листе 40,82 % и 33,24 % соответственно. Выделив образцы целлюлозы натронным способом из листа и стебля отдельно, авторы показали, что характеристики полученных целлюлоз соответствуют требованиям для производства различных видов бумаги.

В 2006 г. в России в ИЦиГ СО РАН выведена авторская форма мискантуса – сорт Сорановский (веерник китайский, *Miscanthus sinensis* Andersson). Этот сорт характеризуется измененной структурой корневой системы, образующей длинные побеги с ростовыми почками, быстро колонизирующей почвенное пространство, и создает сплошную и ровную (без кочек) плантацию мискантуса. С 2013 г. в соответствии с Государственным реестром селекционных достижений, допущенных к использованию, мискантус сорта Сорановский является технической культурой, источником целлюлозосодержащего сырья, пригодным к возделыванию во всех регионах России (№ 8854628, http://www.gossort.com/reestr/new_sort.html). Результаты исследования образцов мискантуса, выращенных в Новосибирской области на плантациях разного возраста, показали, что с увеличением возраста плантации увеличивается содержание целлюлозы и уменьшается содержание нецеллюлозных компонентов в биомассе мискантуса (Будаева и др., 2010).

Целями данной работы являлись определение химического состава мискантуса сорта Сорановский двух урожаев 2011 и 2012 гг. (г. Бийск): растения в целом, листа и стебля отдельно, а также получение образцов целлюлозы из урожая мискантуса 2012 г. азотнокислым и комбинированным способами в лабораторных условиях, сравнительное исследование характеристик полученных целлюлоз.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Первый объект исследования – мискантус-первогодок *Miscanthus sinensis* Andersson, ве-

ерник китайский сорта Сорановский, урожая 2011 г., выращенный на экспериментальной делянке ИПХЭТ СО РАН в 2011 г. Посадочный материал был предоставлен сотрудниками ИЦиГ СО РАН и высажен в апреле 2011 г. на выровненной земельной площадке без вспахивания почвы в борозды. Всходы не подкармливали, междурядья не рыхлили, не пропалывали, полив был редким. В октябре часть растений образовали соцветия-метелки, что свидетельствовало о спелости мискантуса, и был произведен сбор урожая срезом всех растений. Урожай мискантуса с площади 61 м² составил 848 растений (рис. 1, а), из которых 30 растений были с метелками (3,5 % от общего количества растений). Средняя плотность выросших растений была 14 шт. на 1 м². Масса всего урожая – 2,750 кг, масса мискантуса без метелок – 2,500 кг (91 %) при влажности 8 %. Самое длинное растение имело высоту 1,60 м (длина метелки – 0,28 м, количество листьев – 9 шт., длина листа – 0,40–0,55 м).

Второй объект исследования – мискантус урожая 2012 г., выращенный на той же делянке после среза первого урожая. Условия роста мискантуса были аналогичные предыдущему году за исключением погодных условий – аномальной жары лета 2012 г. Сбор урожая проводился также в октябре 2012 г. Масса всего урожая при влажности 8 % составила 12,300 кг (рис. 1, б), 0,202 кг на 1 м². Средняя масса одного растения (одного побега) – 0,005 кг. Плотность выросших побегов составила 39 шт. на 1 м². Средняя длина стебля спелого мискантуса (с метелкой) – 2,00 м. Но были растения, достигающие высоты 2,40 м.

Средняя длина метелок – $0,28 \pm 0,02$ м. Среднее количество листьев – 9 ± 1 шт., длина листа – $0,60 \pm 0,05$ м. Среднее отношение массы листа к массе целого растения – 0,539.

Для исследования химического состава мискантуса брали зрелые растения с наибольшей высотой и соцветиями-метелками, исследовали состав растения целиком, а также образцы листьев и стеблей отдельно. Измельчение всех образцов мискантуса проводили ножницами. Определение зольности (в пересчете на абсолютно сухое сырье – 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 растительного сырья (Оболенская и др., 1991), м.д. пентозанов определяли спектрофотометрическим методом (UNICO UV-2804, США) с использованием Fe-орсинового реактива (орсинол, Panreac, Испания) по методикам (ГОСТ 10820-75; Оболенская и др., 1991). Жирнокислотный состав ЖВФ анализировали по методу определения м.д. жирных кислот (ГОСТ 30418-96) к их общему содержанию в триглицеридах масел газохроматографическим методом на хроматографе газовом лабораторном с пламенно-ионизационным детектором и программированием температуры «Кристаллюкс 4000М» (Россия, г. Йошкар-Ола). Влажность определяли на анализаторе влажности MB 23/MB 25 («ОНАУС», США).

Для получения целлюлозы использовали урожай 2012 г. с плантации возрастом 2 года.

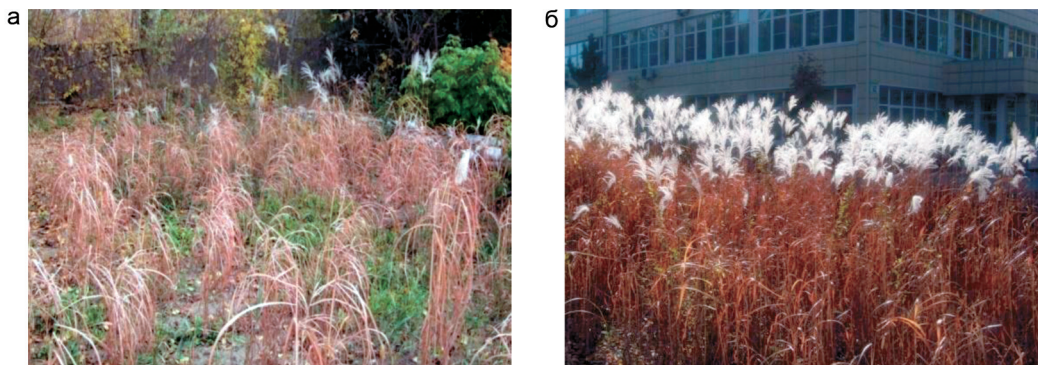


Рис. 1. Плантация мискантуса в октябре 2011 г. (ИПХЭТ СО РАН) (а), плантация мискантуса в октябре 2012 г. (ИПХЭТ СО РАН) (б).

Все способы выделения целлюлозы основаны на химическом разделении лигноцеллюлозной матрицы на отдельные полимеры, целлюлозу, гемицеллюлозы и лигнин с последующим растворением в варочных растворах, в первую очередь лигнина, во вторую – гемицеллюлоз. Целлюлоза в процессе варки остается в твердой фазе, сам процесс варки часто называют делигнификацией – удалением лигнина. Целлюлозу получали азотнокислым и комбинированным способами. Азотнокислый способ заключается в варке сырья в разбавленном растворе азотной кислоты при атмосферном давлении с последующей обработкой разбавленным раствором гидроксида натрия (Будаева и др., 2010). Данный способ был рекомендован для выделения целлюлозы из соломы злаковых культур русским химиком Н.И. Никитиным (1962), впервые авторами использован для мискантуса. В процессе обработки азотной кислотой помимо разрыва химических связей между целлюлозой, гемицеллюлозами и лигнином происходят гидролиз гемицеллюлоз с образованием растворимых ксилозы и ее предшественников, окислительное нитрование лигнина с образованием производных, легко удаляемых при последующей обработке окисленного нитролигнина разбавленным гидроксидом натрия. При выполнении рекомендуемых параметров азотнокислой варки (концентрация кислоты, продолжительность процесса) «освобожденная» таким образом целлюлоза характеризуется достаточно высоким качеством: сохраняет высокую степень полимеризации, не содержит окисленные группы. Превышение концентрации или продолжительности варки может привести к потере целевой целлюлозы, уменьшению выхода, но нитрование целлюлозы разбавленным водным раствором азотной кислоты не описано (Никитин, 1962). Комбинированный способ предполагает обратный порядок использования разбавленных растворов гидроксида натрия и азотной кислоты (Будаева и др., 2011).

Анализ зольности, м.д. остаточного (кислотонерастворимого) лигнина, м.д. α -целлюлозы проводили по стандартным методикам для полупродуктов и целлюлозы (Оболенская и др., 1991), м.д. пентозанов определяли спектрофотометрическим методом (UNICO UV-2804, США) с использованием Fe-орсинового реактива (орсинол, Panreac, Испания) по методикам (ГОСТ

10820-75; Оболенская и др., 1991), степень полимеризации (СП) целлюлоз – по вязкости растворов в кадоксене на вискозиметре ВПЖ-3 с диаметром капилляра 0,92 мм по методикам (ГОСТ 25438-82; Оболенская и др., 1991).

Морфологию поверхности волокон целлюлозы изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOLGSM 840 (Япония) после напыления Pt слоем 1–5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химические составы мискантуса-первогодка урожая 2011 г., выращенного на плантации ИПХЭТ СО РАН, растения в целом, листа и стебля отдельно представлены в виде диаграммы на рис. 2, а.

В зарубежной литературе отсутствует информация о химическом составе мискантуса возрастом 1 год. Сравнение полученных результатов с данными для мискантуса-первогодка, выращенного в Новосибирской области (Будаева и др., 2010), позволило обнаружить, что для молодого растения характерны повышенные значения зольности и м.д. кислотонерастворимого лигнина: 6,30 % против 5,56 % и 22,23 % против 18,46 % соответственно. Кроме того, м.д. ЖВФ 5,71 % также превышает данные для первогодка, выращенного в более холодном районе: 4,30 %.

Анализ ЖВФ показал наличие 24 жирных кислот, миристиновой, пальмитиновой, пальмитолеиновой, стеариновой, олеиновой, линолевой, линоленовой, арахидиновой, бегеновой. Полученные результаты согласуются с информацией о наличии предельных и непредельных жирных кислот в составе ЖВФ, экстрагированной также дихлорметаном из зарубежного взрослого мискантуса (Villaverde *et al.*, 2009).

Сравнение химических составов листа и стебля между собой свидетельствует о более высоком содержании нецеллюлозных примесей в листе: ЖВФ (7,70 % против 4,30 %), золы (11,50 % против 2,96 %), кислотонерастворимого лигнина (23,94 % против 20,51 %). Такая же закономерность была обнаружена П.Г. Кроткевичем с коллегами (1983).

Химический состав мискантуса урожая 2012 г. с плантации возрастом 2 года (растение

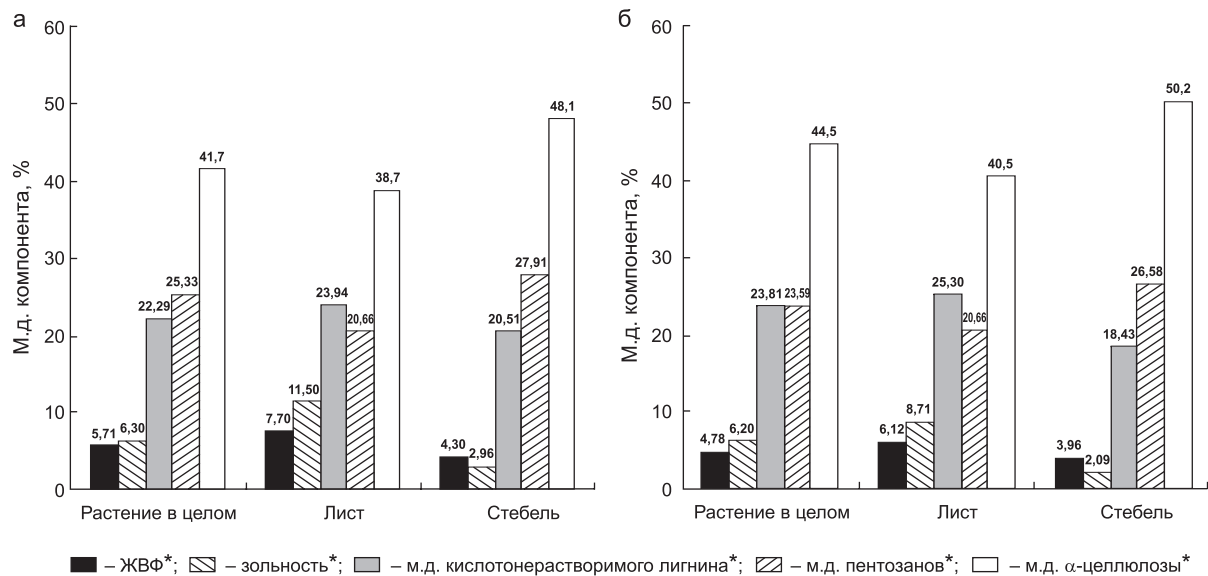


Рис. 2. Массовые доли жировосковой фракции, золы, кислотонерастворимого лигнина, пентозанов, целлюлозы в мискантусе-первогодке урожая 2011 г. в растении в целом, листе и стебле отдельно (а); в мискантусе урожая 2012 г. с плантации возрастом 2 года: в растении в целом, листе и стебле отдельно (б).

* В пересчете на а.с.с.

в целом, лист и стебель отдельно) представлен в виде диаграммы на рис. 2, б.

Сравнение данных результатов с химическим составом растения-первогодка свидетельствует о небольшом снижении м.д. ЖВФ (4,78 % против 5,71 %) и некотором повышении м.д. целлюлозы (44,5 % против 41,7 %).

Сравнение химического состава листа и стебля отдельно свидетельствует о более высоком содержании нецеллюлозных примесей в листьях мискантуса: ЖВФ (6,12 % против 3,96 %), золы (8,71 % против 2,09 %), кислотонерастворимого лигнина (25,30 % против 18,43 %). Аналогично химическому составу урожая 2011 г. разрыв между значениями м.д. целлюлозы в стебле и в листе находится на том же уровне (около 10 %); м.д. пентозанов выше в стебле, чем в листе: 26,58 % против 20,66 %. Следует отметить, что в зарубежных видах мискантуса гемицеллюлозы представлены преимущественно пентозанами, а именно ксиланом (Jones, Walsh, 2001).

Сравнивая урожай мискантуса 2011 и 2012 гг. между собой и данные, приведенные в источнике (Кроткевич и др., 1983), можно сделать вывод о том, что целлюлоза превалирует в стебле, а нецеллюлозные компоненты

(за исключением пентозанов) – в листе. Такое сравнение позволяет 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. Подобного рода закономерности были описаны для соломы злаковых культур в книгах (Лендзел, Морвай, 1978; Sun, 2010), что касается непосредственно различных генотипов зарубежного мискантуса, то отсутствует информация о количественных различиях компонентного состава листа и стебля, и рекомендовано использовать в переработку растение в целом (Brosse *et al.*, 2012) без удаления листа.

Ранее отмеченная в статье (Будаева, 2010) зависимость м.д. целлюлозы от возраста плантации прослеживается и для данных образцов сырья: м.д. целлюлозы в стебле более взрослого растения выше, чем соответствующий показатель растения-первогодка (50,2 % против 48,1 %). Однако целлюлозы в мискантусе урожая 2012 г. могло быть еще больше, если бы не аномально жаркая погода в 2012 г. Урожай был выращен в неблагоприятных условиях.

Таким образом, в результате определения химического состава российского мискантуса с плантаций возрастом 1 и 2 года обнаружены закономерные отличия содержания компонентов в листе и стебле в пользу последнего, а также возрастные закономерности изменений м.д. нецеллюлозных примесей в целом растении.

Были получены образцы целлюлозы из мискантуса возрастом 2 года из целого растения, листа и стебля отдельно. Характеристики целлюлоз, полученных азотнокислым способом из мискантуса урожая 2012 г., представлены в табл. 1 и для наглядности результатов – на рис. 3.

Качество целлюлозы растения в целом подтверждается высокими значениями м.д. α -целлюлозы – 92 % и СП – 830, а также м.д. суммы нецеллюлозных примесей (зола, лигнина и пентозанов), которая составляет не более 3 %, что привлекает внимание исследователей с

целью дальнейшей этерификации, в том числе и для получения сложных эфиров (нитратов целлюлозы) (Гисматулина и др., 2012; Якушева, 2012).

При сравнении целлюлозы, полученной из листа и стебля, очевидно, что различия в значениях м.д. α -целлюлозы и СП (92 % против 94 % и 580 против 800) свидетельствуют в пользу образца из стебля. Также следует подчеркнуть, что м.д. суммы нецеллюлозных примесей в образце из стебля в три раза меньше, чем в образце из листа: 0,95 % против 2,95 %; отдельно для содержания лигнина: в целлюлозе из стебля 0,45 % против значения в целлюлозе из листа 1,51 %.

Характеристики целлюлоз, полученных комбинированным способом из мискантуса урожая 2012 г.: из целого растения, листа и стебля отдельно представлены в табл. 2 и для наглядности результатов – на рис. 4.

Таблица 1

Характеристики целлюлоз, полученных азотнокислым способом из мискантуса урожая 2012 г.: из целого растения, листа и стебля отдельно

Сырье	М.д. α -целлюлозы*, %	СП	М.д. нецеллюлозных компонентов*, %		
			зола	лигнин	пентозаны
Растение в целом	91,8 $\pm$ 0,5	830	0,62 $\pm$ 0,01	1,59 $\pm$ 0,05	0,67 $\pm$ 0,05
Лист	91,7 $\pm$ 0,5	580	1,01 $\pm$ 0,01	1,51 $\pm$ 0,05	0,43 $\pm$ 0,05
Стебель	94,4 $\pm$ 0,5	800	0,07 $\pm$ 0,01	0,45 $\pm$ 0,05	0,40 $\pm$ 0,05

Примечание. * В пересчете на а.с.с., СП – степень полимеризации.

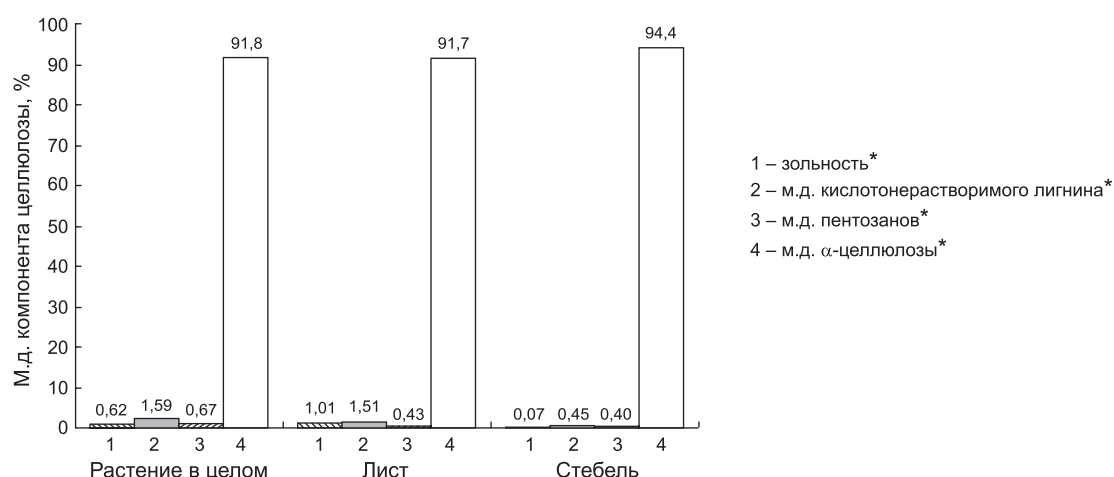


Рис. 3. Характеристики целлюлоз, полученных азотнокислым способом из мискантуса урожая 2012 г.: из целого растения, листа и стебля отдельно.

* В пересчете на а.с.с.

Таблица 2

Характеристики целлюлоз, полученных комбинированным способом из мискантуса урожая 2012 г.: из целого растения, листа и стебля отдельно

Сырье	М.д. α-целлюлозы*, %	СП	М.д. нецеллюлозных компонентов*, %		
			зола	лигнин	пентозаны
Растение в целом	87,0 ± 0,5	950	0,44 ± 0,01	2,62 ± 0,05	7,10 ± 0,05
Лист	85,9 ± 0,5	640	0,75 ± 0,01	4,12 ± 0,05	8,53 ± 0,05
Стебель	88,5 ± 0,5	1040	0,14 ± 0,01	0,88 ± 0,05	6,38 ± 0,05

Обозначения те же, что и в табл. 1.

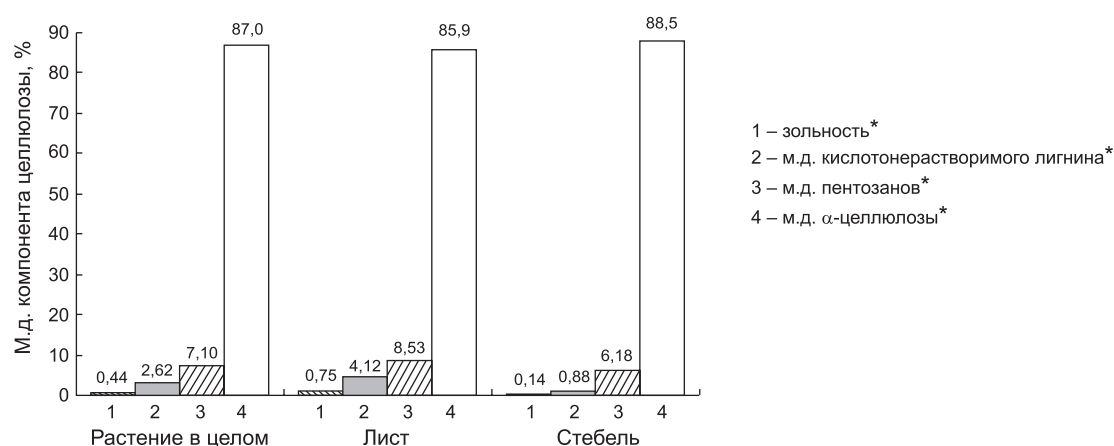


Рис. 4. Характеристики целлюлоз, полученных комбинированным способом из мискантуса урожая 2012 г.: из целого растения, листа и стебля отдельно.

* В пересчете на а.с.с.

Качество целлюлозы, полученной комбинированным способом из растения в целом, уступает азотнокислой целлюлозе, а именно: меньшая м.д. α-целлюлозы (87 % против 92 %), большая сумма нежелательных нецеллюлозных примесей (зола, лигнина и пентозанов) – 10 % против 3 %, СП находится на одном уровне – 950 против 830 соответственно.

Аналогично вышеизложенному для азотнокислого способа, целлюлоза, выделенная комбинированным способом, получилась более качественная из стебля, чем из листа: м.д. α-целлюлозы – 88,5 % против 85,9 %, СП – 1040 против 640, зольность – 0,14 % против 0,75 %, кислотонерастворимый лигнин – 0,88 % против 4,12 %, м.д. пентозанов – 6,38 % против 8,53 %.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что подходящим сырьем для получения целлюлозы из мискантуса является урожай с наименьшей м.д. листа, т. е. выращенный на

плантации с максимальной плотностью посадки, которая достигается на 3–4-й год, после чего ежегодный выход биомассы составляет 10–15 т/га и сохраняется 15–20 лет (Шумный и др., 2010).

На рис. 5 представлены фото РЭМ целлюлоз, полученных из мискантуса азотнокислым (а, б, в) и комбинированным (г, д, е) способами. Следует подчеркнуть, что целлюлозы, полученные различными способами из растения в целом (рис. 5, а, г), мало отличаются друг от друга и представляют собой плоские, достаточно длинные волокна со множеством изломов и надрывов, но в среднем есть разница в ширине волокон: 10 нм у азотнокислой целлюлозы, примерно 40 нм – у комбинированной. Очень сложную форму имеют волокна целлюлозы, полученные из листа (рис. 5, б, д): у азотнокислой целлюлозы наряду с короткими плоскими волокнами есть длинные, скрученные многократно, у комбинированной целлюлозы – очень тонкие длин-

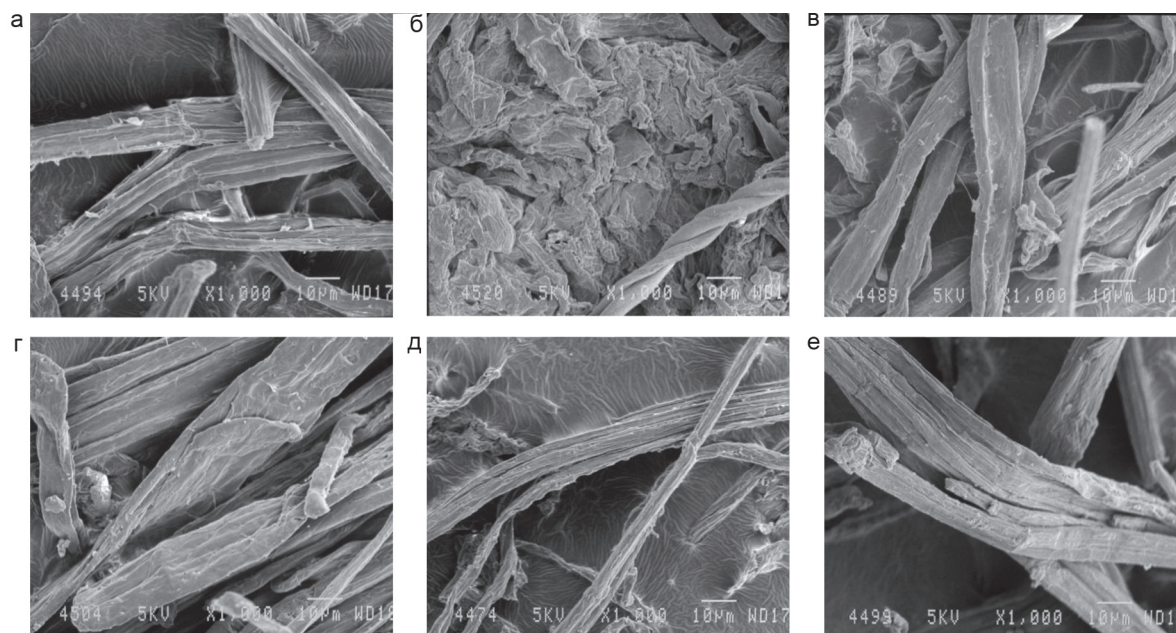


Рис. 5. Волокна целлюлозы, полученных из мискантуса из целого растения, листа и стебля отдельно азотно-кислым способом (а, б, в) и комбинированным способом (г, д, е) соответственно, $\times 1000$.

ные, не потерявшие формы волокна. На фото (рис. 5, в, е) видно, что целлюлозы из стебля имеют классическую форму волокон, причем у азотнокислой целлюлозы на фото (рис. 5, в) есть волокно в виде трубочки, т. е. с овальным сечением в разрезе и с продольным отверстием внутри. В целом целлюлозы, полученные азотно-кислым способом, более гладкие (рис. 5, в), а комбинированные (рис. 5, е) имеют более шероховатую структуру.

Известно, что эталонной целлюлозой является хлопковая целлюлоза, используемая для нитрования с целью получения нитроцеллюлозы, а также для производства ацетилцеллюлозы и медно-аммиачного волокна. Некоторые требования к качеству хлопковой целлюлозы приведены в табл. 3 (ГОСТ 595-79; Жегров и др., 2011). У хлопковой целлюлозы м.д. пентозанов не нормируется, но существуют рекомендации снизить содержание пентозанов в целлюлозе до

Таблица 3

Основные характеристики целлюлозы из хлопка (ГОСТ 595-79) и целлюлозы, полученной из мискантуса азотнокислым способом

Характеристики	Целлюлоза из:	
	хлопка	мискантуса
М.д. α -целлюлозы, %	96,0–98,0	91,7–94,4
Смачиваемость, г	140–150	–
Зольность, %	0,2–0,3	0,1–1,0
М.д. остатка, нерастворимого в серной кислоте, %	0,3–0,5	–
М.д. кислотонерастворимого лигнина, %	–	0,5–1,6
Массовая доля пентозанов, %	–	0,4–0,7
СП	1000 (Якушева, 2013), 2500–3500 (Шахмина, 2003)	580–800

Примечание. М.д. – массовая доля, СП – степень полимеризации, прочерк – данный показатель не нормируется действующей нормативно-технической документацией.

минимума. Динамическая вязкость хлопковой целлюлозы варьируется в широком диапазоне от 10–20 до 430–850 СП и нормирует марку целлюлозы, но в табл. 3 приведены степени полимеризации хлопковой целлюлозы (по: Шахмина, 2003; Якушева, 2013). Там же приведены основные характеристики целлюлозы, полученной из мискантуса азотнокислым способом.

Сравнение опытной целлюлозы с эталонной свидетельствует о преимуществе хлопковой, но целлюлоза из стебля мискантуса приближается к хлопковой по зольности, м.д. нерастворимого остатка – лигнина, м.д. пентозанов. Остаются недостижимыми высокие значения α -целлюлозы и СП, что связано с природой данной целлюлозы. Так, например, известно, что СП нативной целлюлозы зарубежных видов мискантуса не более 1600 (Jones, Walsh, 2001).

В Китайской Народной Республике промышленным способом получения целлюлозы из мискантуса *sacchariflorus* (амурского) является крафт-варка: в смеси гидроксида натрия с сульфидом натрия при температуре варки 165 °С с гарантией получения целлюлозного продукта с выходом 54 %, с остаточным лигнином 1,15–1,33 %. С 1987 г. целлюлозно-бумажная фабрика Юиянг (Yueyang Paper Mill) выпускает приблизительно 120 т/день целлюлозы, пригодной для офсетной печати (Jones, Walsh, 2001).

В России рассматривался сульфатный метод получения целлюлозы из соломы злаков и тростника. Известно, что данная целлюлоза характеризуется содержанием α -целлюлозы на уровне 75–80 %, высоким содержанием пентозанов 18–24 % и высокой зольностью; волокна соломенной и тростниковой целлюлозы очень мелкие, они быстро гидратируются при размоле, но трудно поддаются фибрилляции и продольному расщеплению (Иванов, 2006). Целлюлоза, полученная комбинированным способом из мискантуса, характеризуется м.д. α -целлюлозы такого же порядка: 85,9–88,5 %, м.д. пентозанов гораздо ниже – 6,4–8,5 %, зольность крайне мала – 0,14–0,75 %. Можно предположить, что бумага, выработанная из такой целлюлозы, отличается повышенной жесткостью, хорошо проклеивается. Такая целлюлоза должна найти применение в композиции с древесной целлюлозой для выработки многих видов бумаги.

ВЫВОДЫ

Определен химический состав мискантуса сорта Сорановский урожаев 2011 и 2012 гг.: растения в целом, листа и стебля отдельно. Установлено, что в обоих случаях целлюлоза превалирует в стебле мискантуса, а нецеллюлозные компоненты (жировосковая фракция, зола, лигнин) – в листе.

Впервые получены образцы целлюлозы из листа и стебля мискантуса отдельно двумя способами (азотнокислым и комбинированным). Установлено, что наиболее качественная целлюлоза получается из стебля. Так, целлюлоза, полученная из стебля азотнокислым способом, обладает лучшим качеством, чем целлюлоза из листа, что выражается в высоких значениях содержания α -целлюлозы (94,4 % против 91,7 %) и степени полимеризации (800 против 580), а также низких значениях массовых долей нецеллюлозных компонентов: зола – 0,07 % против 1,01 %, кислотонерастворимый лигнин – 0,45 % против 1,51 %. Прослеживается та же закономерность с целлюлозами, полученными комбинированным способом: целлюлоза из стебля характеризуется более высоким качеством, чем из листа: высокие значения степени полимеризации – 1040 против 640 и низкие массовые доли нецеллюлозных компонентов: зола – 0,14 % против 0,75 %, кислотонерастворимый лигнин – 0,88 % против 4,12 %, пентозаны – 6,38 % против 8,53 %.

Очевидно, что целлюлоза, полученная азотнокислым способом, может быть пригодной для химических модификаций, в том числе для нитрования; целлюлоза, полученная комбинированным способом, может найти применение в бумажной отрасли.

ЛИТЕРАТУРА

- Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Архипова О.С. Свойства целлюлозы мискантуса // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 240–245.
- Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2011. № 7. С. 205–212.
- Булаткин Г.А., Митенко Г.В. Перспективная энергетическая культура – мискантус китайский // Экол. вестн. России. 2013. № 7. С. 31–36.
- Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Получе-

- ние и свойства целлюлозы, пригодной для нитрования // Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов: докл. IV науч.-техн. конф. молодых ученых. Бийск, 27–28 сентября 2012. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2012. С. 30–44.
- Государственный реестр селекционных достижений, допущенных к использованию, мискантус сорта Сорановский № 8854628, 2013 г., http://www.gossort.com/reestr/new_sort.html.
- ГОСТ 25438-82. Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости. Изд. официальное. М.: Изд-во стандартов, 1982. 20 с.
- ГОСТ 10820-75. Целлюлоза. Метод определения массовой доли пентозанов. Изд. официальное. М.: Изд-во стандартов, 1991. 8 с.
- ГОСТ 30418-96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава. Изд. официальное. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998. 6 с.
- ГОСТ 595-79. Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Изд. официальное. М.: Изд-во стандартов, 2002. 14 с.
- Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив. Т. 2. Технология. М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. С. 57–59.
- Иванов С.Н. Технология бумаги. Изд. третье. М.: Школа бумаги, 2006. С. 33–35.
- Кроткевич П.Г., Шумейко К.И., Волошина Л.А., Нестерчук Е.Н., Петрунь И.И. Морфологические особенности и химический состав *Miscanthus sinensis* Anderss. как сырья для целлюлозно-бумажной промышленности // Растит. ресурсы. 1983. Т. XIX. Вып. 3. С. 321–323.
- Лендьял П., Морваи Ш. Химия и технология целлюлозного производства: Пер. с нем. Ф.Б. Дубровинской / Под ред. А.Ф. Тищенко. М.: Лесн. пром-сть, 1978. С. 131–133, 447–450.
- Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 711 с.
- Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. 1142 с.
- 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.
- 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. 2013. Сер. Б. Т. 55. № 8. С. 1086–1107. DOI: 10.7868/S0507547513070179.
- Шахмина Е.В. Адаптация нового целлюлозного сырья к технологиям химической промышленности // Современные проблемы технической химии: Матер. докл. Всерос. науч.-техн. конф. Казань, 21–23 ноября 2003. Казань: КИТУ, 2003. С. 231–232.
- 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* Anderss.) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Вавилов. журн. генет. и селекции. 2010. Т. 14. № 1. С. 122–126.
- Якушева А.А. Нитраты целлюлозы из российского мискантуса // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: Матер. 5-й Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. Бийск, 24–26 мая 2012. Бийск: Изд-во Алт. гос. тех. ун-та, 2012. Ч. 1. С. 186–190.
- Якушева А.А. Свойства нитроцеллюлоз из хлопка и плодовых оболочек овса // Ползуновский вестник. 2013. № 3. С. 202–206.
- Brosse N., Dufour A., Meng X., Sun Q., Ragauskas A. *Miscanthus*: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production // Biofuels, Bioprod., Bioref. 2012. V. 6. I. 5. P. 580–598. DOI: 10.1002/bbb.
- Jones M.B., Walsh M. *Miscanthus*: For Energy and Fibre. Published by Earthscan, 2001. 192 p.
- Somerville C., Youngs H., Taylor C., Davis S.C., Long S.P. Feedstocks for lignocellulosic biofuels // Science. 2010. V. 329. P. 790–792.
- Sun R.C. Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels – Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose. Elsevier, 2010. P. 30.
- Villaverde J.J., Domingues R.M.A., Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Pascoal Neto C., Ligerio P., Vega A. *Miscanthus × giganteus* extractives: a source of valuable phenolic compounds and sterols // J. Agric. Food Chem. 2009. V. 57. No. 9. P. 3626–3631.

CELLULOSE FROM VARIOUS PARTS OF SORANOVSKII MISCANTHUS**Yu.A. Gismatulina¹, V.V. Budaeva¹, S.G. Veprev², G.V. Sakovich¹, V.K. Shumny²**

¹ Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, Russia,
e-mail: ipcet@mail.ru, julja.gismatulina@rambler.ru

² Institute of Cytology and Genetics SB RAS, Novosibirsk, Russia,
e-mail: shumny@bionet.nsc.ru

Summary

The chemical composition of the Soranovskii *Miscanthus* variety harvested in 2011 and 2012 was separately determined in the whole plant, leaves, and stem. In all cases, cellulose was found to prevail in the *Miscanthus* stem, and non-cellulosic components (the fat-wax fraction, ash, and lignin), in leaves. Cellulose samples were for the first time obtained from leaves and stems separately by two methods (nitric-acid and combined). The best quality cellulose was derived from stems. For instance, cellulose isolated from stems by the nitric-acid process was better than that from leaves, which was expressed as a higher α cellulose content (94,4 % versus 91,7 %) and polymerization degree (800 versus 580), as well as low weight fractions of non-cellulosic components: ash (0,07 % versus 1,01 %) and acid-insoluble lignin (0,45 % versus 1,51 %). The same tendency is observed in celluloses produced by the combined method: Cellulose from stems had better quality than that from leaves; specifically, it had a greater polymerization degree (1040 versus 640) and lower weight fractions of non-cellulosic components: ash (0,14 % versus 0,75 %), acid-insoluble lignin (0,88 % versus 4,2 %), and pentosans (6,8 % versus 8,53 %). It is obvious that cellulose obtained by the nitric-acid method can be suitable for chemical modifications, including nitration. Cellulose from the combined process can be utilized in paper industry.

Key words: Soranovskii *Miscanthus*, leaf, stem, fat-wax fraction, cellulose, ash content, nitric-acid method, combined method, α -cellulose, residual lignin, polymerization degree.