УДК 581.192

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЯТИ УРОЖАЕВ МИСКАНТУСА СОРТА СОРАНОВСКИЙ: РАСТЕНИЕ В ЦЕЛОМ, ЛИСТ, СТЕБЕЛЬ

Гисматулина Ю.А.

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

В настоящей работе представлены результаты по определению химического состава разных морфологических частей пяти урожаев мискантуса сорта Сорановский, выращенного на плантации ИПХЭТ СО РАН (г. Бийск). Установлено, что целое растение у всех пяти урожаев мискантуса характеризуется химическим составом в следующих диапазонах: массовая доля ЖВФ 2,81–5,71%, зольность 3,57–6,30%, массовая доля кислотонерастворимого лигнина 20,13–23,81%, массовая доля пентозанов 18,57–25,33%, массовая доля целлюлозы 41,70–53,60%. Установлено, что независимо от возраста плантации большая доля нецеллюлозных компонентов (ЖВФ – 3,40–7,70% против 1,28–4,30%; зола – 7,53–11,50% 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 35,95–43,68%) и пентозаны (22,98–27,91% против 19,78–20,83%) сосредоточены в стебле. Установлено, что с увеличением возраста мискантуса повышается массовая доля целлюлозы и снижается содержание нецеллюлозных компонентов. Происходит увеличение массовой доли целлюлозы с 41,70% (для годовалого целого растения) до 53,60% (для пятилетнего целого растения) и уменьшение нецеллюлозных компонентов, а именно: ЖВФ – с 5,71 до 3,57%, зольность – с 6,30 до 3,57%, массовой доли кислотонерастворимого лигнина – с 22,23 до 20,13%, массовой доли пентозанов – с 25,33 до 18,57% соответственно. Полученные результаты говорят о целесообразности переработки мискантуса с целью получения целлюлозы. Установлено, что для выделения целлюлозы целесообразней использовать стебель мискантуса с целью получения целлюлозы высокого качества и с большим выходом.

Ключевые слова: мискантус сорта Сорановский, жировосковая фракция, целлюлоза по Кюршнеру, зольность, пентозаны, кислотонерастворимый лигнин

COMPARATIVE CHEMICAL COMPOSITION OF FIVE MISCANTHUS VAR. 'SORANOVSKIY' HARVESTS: WHOLE PLANT, LEAF, AND STEM

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 paper reports the result from determining chemical compositions of different morphological parts of five Miscanthus var. «Soranovskiy» harvests grown on a plantation of IPCET SB RAS (Biysk). The whole plant for all of the feedstock samples was found to have the following ingredients: 2,81–5,71% fat-wax fraction, 3,57–6,30% ash content, 20,13–23,81% acid-insoluble lignin, 18,57–25,33% pentosans, and 41,70–53,60% cellulose. The highest amount of non-cellulosic components (3,40–7,70% fat-wax fraction versus 1,28–4,30%; 7,53–11,50% versus 1,43–2,96%; 21,99–25,30% acid-insoluble lignin versus 14,95–20,51%), exclusive of pentosans, was detected in the leaf, regardless the plantation age. Cellulose (48,10–56,58% versus 35,95–43,68%) and pentosans (22,98–27,91% versus 19,78–20,83%) are abundant in the stem. With age increment of the plantation, the cellulose content was found to increase and the non-cellulosics content to decrease in the plant. The cellulose content rises from 41,70% (for a 1-year-old whole plant) to 53,60% (for a 5-year-old whole plant) and the non-celluloics percantage diminishes, specifically, from 5,71 to 3,57% for fat-wax fraction, from 6,30 to 3,57% for ash fraction, from 22,23 to 20,13% for acid-insoluble lignin, and from 25,33 to 18,57% for pentosans. The findings speak of the expedience of the *Miscanthus* conversion in order to produce pulp. It has been established that it is more preferred to utilize the *Miscanthus* stem to obtain a high-quality pulp in a high yield.

Keywords: Miscanthus var. «Soranovskiy», fat-wax fraction, Kürschner cellulose, ash content, pentosans, acid-insoluble lignin

Целлюлоза является наиболее распространенным природным биополимером. Благодаря ряду ценных свойств, таких как высокая прочность, биосовместимость, нетоксичность, биоразлагаемость и доступность, целлюлоза является востребованным продуктом многоцелевого назначения и стартовой основой для получения широкого спектра новых материалов [6]. 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 промышленно значимыми видами сырья [4]. Поиск нового сырья, дающего высокие урожаи биомассы с высоким содержанием целлюлозы, выращиваемого традиционными методами сельского хозяйства, может оказаться весьма перспективным способом вовлечения новых источников высококачественной целлюлозы для многоцелевого использования [7].

Особый интерес представляет энергетическая культура мискантус – род многолетних травянистых растений семейства мятликовых. За рубежом активно ведутся исследования по возможности использования различных видов мискантуса: в основном мискантуса гигантского (*Miscanthus giganteus*), мискантуса китайского (*Miscanthus sinensis*) и мискантуса сахароцветкового (*Miscanthus sacchariflorus*) [9]. В настоящее время зарубежными исследователями установлено, что это мискантус зарекомендовал себя в качестве перспективного целлюлозосодержащего сырья как для производства целлюлозы и продуктов ее химической модификации, так и для биотехнологического получения растворимых углеводов и биотоплива [9, 10]. Химический состав биомассы мискантуса различных генотипов по зарубежным источникам представлен в основном целлюлозой 40-60 % и лигнином 10–30 % [8, 9].

По мнению Г.А. Булаткина и Г.В. Митенко [1], в ближайшие годы среди энергетических культур основное внимание будет отведено мискантусу китайскому (*Miscanthus sinensis* Andersson). В России в 2006 году в ИЦиГ СО РАН выведена авторская форма мискантуса китайского сорта Сорановский (веерник китайский *Miscanthus sinensis* Andersson), с измененной структурой корневой системы, образующей длинные побеги с ростовыми почками и быстро колонизирующей почвенное пространство, создавая сплошную и ровную (без кочек) плантацию мискантуса. Мискантус не требователен к почвам и имеет высокий прирост биомассы на уровне 10–15 т/га/год. Максимальная продуктивность посадок достигается на 3–4-й год, после чего ежегодный урожай биомассы сохраняется до 15–20 лет [7].

Известно, что химический состав злаков и других недревесных растений зависит от следующего ряда факторов: генотип, тип почвы, используемые питательные вещества, возраст посадки, биоклиматическое местоположение и погода в течение сельскохозяйственного сезона. Кроме того, функция определенной морфологической части растения принципиально влияет на соотношение трех полимеров: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Известно, что морфологические части соломы злаковых культур имеют разный химический состав. Так, в междоузлиях содержится больше целлюлозы, а больший процент золы, в которой основным компонентом служит кремнезем – нерастворимая зола, наблюдается в листьях и пазухах листьев. Больший процент лигнина содержится в сердцевинах узлов и в листьях [3, 11].

Поскольку отсутствуют данные по химическому составу листа и стебля мискантуса, а также зависимости состава от возраста плантации, целью данной работы было определение химического состава разных морфологических частей пяти урожаев мискантуса сорта Сорановский.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись пять урожаев мискантуса сорта Сорановский – *Miscanthus sinensis* Andersson, веерник китайский различного возраста, выращенные на экспериментальной делянке ИПХЭТ СО РАН (г. Бийск) при полном отсутствии агротехнических приемов (подкормки, полива, рыхления и борьбы с сорняками), а именно: урожай 2011 года (возраст плантации 1 год), урожай 2012 года (возраст плантации 2 года), урожай 2013 года (возраст плантации 3 года), урожай 2014 года (возраст плантации 4 года), урожай 2015 года (возраст плантации 5 лет).

Для исследования химического состава мискантуса брали зрелые растения с наибольшей высотой и соцветиями-метелками, характеризующими спелость мискантуса. Растение разделяли на морфологические части: лист и стебель отдельно. Измельчение всех образцов мискантуса проводили ножницами. Определение химического состава проводили в целом растении и листе и стебле отдельно.

Определение зольности (в пересчёте 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 [5]. Влажность определяли на анализаторе влажности MB 23/MB 25 («OHAUS», США).

Результаты исследования и их обсуждение

Химический состав разных морфологических частей пяти урожаев мискантуса сорта Сорановский представлен в таблице.

Как следует из представленных данных, целое растение у всех пяти урожаев мискантуса характеризуется химическим составом в следующих диапазонах: м.д. ЖВФ 2,81–5,71%, зольность 3,57–6,30%, м.д. кислотонерастворимого лигнина 20,13–23,81%, м.д. пентозанов 18,57–25,33 %, м.д. целлюлозы 41,70–53,60%. Полученные результаты согласуются с зарубежными данными для различных генотипов мискантуса в части основных компонентов: целлюлозы и лигнина [8, 9]. Целлюлоза является главным компонентом, составляющим 40–60 % и формирующим каркас, гемицеллюлозы (в частности, пентозаны) составляют 20–40% и являются матричным веществом, состоящим из различных полисахаридов, на лигнин приходится 10–30%, он обеспечивает жесткость структуры [8, 10].

Химический состав разных морфологических частей пяти урожаев мискантуса сорта Сорановский

Год урожая мискантуса, возраст плантации	Морфологическая часть мискантуса	Массовая доля компонентов*, %				
		ЖВФ	зола	лигнин	пентозаны	целлюлоза по Кюршнеру
2011 год; 1 год	Целое растение	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
2012 год; 2 года	Целое растение	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
2013 год; 3 года	Целое растение	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
2014 год; 4 года	Целое растение	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
2015 год; 5 лет	Целое растение	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

Примечания: * – в пересчете на а.с.с.; Л – лист; С – стебель.

Установлено, что независимо от возраста плантации большая доля нецеллюлозных компонентов (ЖВФ – 3,40–7,70% против 1,28–4,30%; зола – 7,53–11,50% 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 35,95–43,68%) и пентозаны (22,98–27,91% против 19,78–20,83%) сосредоточены в стебле. Сравнивая пять урожаев мискантуса между собой, можно сделать вывод о том, что целлюлоза превалирует в стебле, а нецеллюлозные компоненты (за исключением пентозанов) – в листе. Учитывая, что данное растение было выращено на неподготовленной почве и без подкормки удобрениями, повышенную зольность в листьях мискантуса можно объяснить только ботанической особенностью растения (злак) [3]. Механическую прочность листьев мискантуса можно связать именно с повышенным содержанием лигнина, придающего пластичность длинным и гибким листьям растения. Следует отметить, что разрыв между значениями м.д. целлюлозы в стебле и листе значителен и составляет от 7% до 13%. Такие результаты сравнения позволяют сделать вывод о том, что независимо от 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.

Следует отметить, что в 1983 году в Киеве П.Г. Кроткевич с коллегами [2] аналогичным образом исследовал химический состав листа и стебля мискантуса китайского – *Miscantus sinensis* Anderss, выращенного в ботаническом саду. В результате было показано, что целлюлоза сосредоточена в большей степени в стебле, чем в листе (54,3% против 45,1%), а зола, лигнин и пентозаны – в листе, что в большинстве согласуется с нашими результатами, приводимыми в данной статье про мискантус сорта Сорановский.

Такие результаты сравнения позволяют сделать вывод, о том, что независимо от места произрастания и возраста растения стебель мискантуса характеризуется большим содержанием целлюлозы и меньшим содержанием нецеллюлозных компонентов, в сравнении с листом. Такая закономерность была установлена и для соломы злаковых культур [3].

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 плантации. Так на примере пяти урожаев мискантуса, выращенных в г. Бийске, прослеживается увеличение м.д. целлюлозы год

от года – с 41,70% (для годовалого целого растения) до 53,60% (для пятилетнего целого растения) и уменьшение нецеллюлозных компонентов, а именно: ЖВФ – с 5,71 до 3,57%, зольности – с 6,30 до 3,57%, м.д. кислотонерастворимого лигнина – с 22,23 до 20,13% м.д. пентозанов – с 25,33 до 18,57% соответственно.

Полученные результаты говорят о целесообразности переработки мискантуса с целью получения целлюлозы. Установлено, что независимо от возраста растения стебель мискантуса является более перспективным для выделения целлюлозы, чем лист, так как в нем большое содержание целлюлозы при меньшем содержании нецеллюлозных компонентов, за исключением м.д. пентозанов. Показано, что по мере увеличения возраста плантации повышается содержание целлюлозы и уменьшается содержание нецеллюлозных компонентов.

Выводы

Определен химический состав разных морфологических частей пяти урожаев мискантуса сорта Сорановский, выращенных на плантации ИПХЭТ СО РАН. Установлено, что целое растение у всех пяти урожаев мискантуса характеризуется химическим составом в следующих диапазонах: массовая доля ЖВФ 2,81–5,71%, зольность 3,57–6,30%, массовая доля кислотонерастворимого лигнина 20,13–23,81%, массовая доля пентозанов 18,57–25,33%, массовая доля целлюлозы 41,70–53,60%.

Установлено, что независимо от возраста плантации большая доля нецеллюлозных компонентов (ЖВФ – 3,40–7,70% против 1,28–4,30%; зола – 7,53–11,50% 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 35,95–43,68%) и пентозаны (22,98–27,91% против 19,78–20,83%) сосредоточены в стебле.

Установлено, что с увеличением возраста мискантуса повышается массовая доля целлюлозы и снижается содержание нецеллюлозных компонентов. Происходит увеличение массовой доли целлюлозы с 41,70% (для годовалого целого растения) до 53,60% (для пятилетнего целого растения) и уменьшение нецеллюлозных компонентов, а именно: ЖВФ – с 5,71 до 3,57%, зольности – с 6,30 до 3,57%, массовой доли кислотонерастворимого лигнина – с 22,23 до 20,13% массовой доли пентозанов – с 25,33 до 18,57% соответственно.

Полученные результаты говорят о целесообразности переработки мискантуса с целью получения целлюлозы. Установлено, что для выделения целлюлозы целесообразней использовать стебель мискантуса с целью получения целлюлозы высокого качества и с большим выходом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00232 «мол_а».

Список литературы

1. Булаткин Г.А., Митенко Г.В. Перспективная энергетическая культура // Экологический вестник России. – 2013. – № 7. – С. 31–36.

2. 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 // Растительные ресурсы. – 1983. – Т. XIX, Вып. 3. – С. 321–323.

3. Лендьел П., Моравли Ш. Химия и технология целлюлозного производства: пер. с нем. Ф.Б. Дубровинской; под ред. А.Ф. Тищенко. – М.: Лесн. промышленность, 1978. – С. 131–133, 447–450.

4. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. – Ч. II. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007. – 1142 с.

5. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. Michael B. Jones, Mary Walsh. Miscanthus: For Energy and Fibre. Published by Earthscan, 2001. – 192 p.

10. Somerville C., Youngs H., Taylor C., Davis S.C., Long S.P. Feedstocks for lignocellulosic biofuels // Science. – 2010. – Vol. 329. – P. 790–792.

11. 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.