

УДК 676.014:66.092.088

**Д.Г. Чухчин, Н.А. Матонина, Е.В. Новожилов, О.М. Соколов**

Северный (Арктический) федеральный университет

Чухчин Дмитрий Германович родился в 1971 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета. Имеет более 90 печатных работ в области химической переработки древесины.  
E-mail: dimatsch@mail.ru



Матонина Наталья Александровна родилась в 1977 г., окончила в 2000 г. Поморский государственный университет, аспирант кафедры биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета.  
Тел.: (8182) 21-61-45



Новожилов Евгений Всеволодович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета, член-корреспондент РАЕН, лауреат премии им. М.В. Ломоносова. Имеет более 150 научных трудов в области технологии комплексной переработки сульфитных и сульфатных шелоков, ферментных технологий в химической переработке древесины, технологий очистки сточных вод.  
E-mail: biotech@agtu.ru



## ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ, ОБРАБОТАННОЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМОЙ

Установлено, что компонентный состав полученных лигноуглеводных комплексов близок к составу исходной древесины.

*Ключевые слова:* электронно-пучковая плазма, древесина, лигноуглеводный комплекс, размеры частиц, состав, свойства.

### *Введение*

Лигноуглеводные комплексы (ЛУК) представляют собой растворимые фрагменты древесины, которые содержат как лигнин, так и углеводы, соединенные различными видами связей. Предложены разнообразные способы выделения ЛУК из древесины, которые предусматривают ее предварительную подготовку с использованием химических реагентов, длительного размола на шаровой или вибрационной мельнице, энзиматическую деструкцию или сочетание этих приемов [2, 3]. Состав ЛУК значительно меняется в зависимости от способа подготовки материала, метода выделения комплекса, природы растворителя. Это приводит к различному соотношению компонентов в составе ЛУК, как правило, к существенному

преобладанию или лигнина, или углеводов.

Большой интерес представляет выделение и изучение ЛУК, растворимых в воде, так как многие процессы химической переработки древесного сырья проводятся в водной среде. При этом следует учитывать, что основные компоненты древесины не растворимы в воде. Получение водорастворимого ЛУК, близкого по составу древесине, возможно с помощью измельчения древесины до размеров наночастиц, которые способны образовывать устойчивые коллоидные растворы.

Известно [7], что после радиолиза древесины  $\gamma$ -лучами из нее можно выделить водорастворимый ЛУК. Однако этот метод имеет ряд существенных недостатков; длитель-

ность, сложность обеспечения радиационной безопасности, невозможность регулирования процесса распада изотопов и т. д.

Электронно-пучковая плазма (ЭПП) позволяет в контролируемых условиях без существенного нагрева деструктировать древесную матрицу [1, 6]. Предполагается, что ускоренные электроны способны образовывать низкотемпературную плазму не только в газе, окружающем древесные частицы, но и в газе, находящемся в полостях древесных клеток, составляющих большую часть объема опилок, что ускоряет и усиливает деструкцию материала. Глубина воздействия ЭПП на древесину при ускоряющем напряжении 20 кВ и давлении 1,8 кПа составляет несколько десятков микрометров [6].

Ранее нами было показано [6], что при деструкции ЭПП древесного комплекса целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы переходят в водорастворимое состояние в количестве, пропорциональном их содержанию в древесине.

Целью данной работы является получение водорастворимого ЛУК из древесины, обработанной низкотемпературной ЭПП, и исследование его состава и свойств.

#### *Экспериментальная часть*

Березовые опилки фракции размерами 90...315 мкм обрабатывали ЭПП (продолжительность – 5 мин, давление – 1,8 кПа, напряжение – 20 кВ, сила тока – 1 мА). Растворимость обработанной ЭПП древесины проверяли в воде, ДМФА, 10 %-м растворе NaOH.

Размеры водорастворимых частиц анализировали методом лазерной корреляционной спектроскопии [4] на следующих приборах: DYNAMIC LIGHT SCATTERING PARTICLE SIZE

ANALYZE LB-550, гетеродинный измеритель размера частиц HPS-1.

Эксклюзионную хроматографию проводили на хроматографе Стайер с колонкой BioSep-SEC-S3000 (эффективность – 30 тыс. теоретических тарелок, размер поры – 29 нм, поверхность пор модифицирована C18, элюент – 0,1 М фосфатный буфер с pH 6,86, добавка – 0,05 % NaN<sub>3</sub>, скорость элюирования – 1 мл/мин, температура – 30 °С). Для анализа фракций использовали ультрафиолетовый детектор (280 нм).

Анализ моносахаридов осуществляли на колонке Rezex RPM-Monosaccharide Pb<sup>2+</sup>(8 %) (элюент – H<sub>2</sub>O, эффективность 10 тыс. теоретических тарелок, скорость элюирования – 0,6 мл/мин, температура – 85 °С, детектор – рефрактометр).

Спектральные анализы проведены на инфракрасном фурье-спектрометре IRPrestige-21 (фирма «Shimadzu») с приставкой ATR-8200HA («Pike Tech») и UV-VIS спектрометре UV-2550 («Shimadzu»).

#### *Обсуждение результатов*

Ограниченное поверхностными слоями материала воздействие ЭПП не позволяет в полной мере полностью деструктировать древесные опилки. Степень деструкции после обработки плазмой можно оценить по растворимости древесины в воде и различных растворителях.

Обработанные ЭПП древесные опилки экстрагировали холодной водой в течение 48 ч, при этом было извлечено 20,4 % веществ от массы опилок. Растворимость в ДМФА была примерно на том же уровне – 19,5 %.

В водном экстракте методами лазерной корреляционной спектроскопии были обнаружены устойчивые во времени частицы с размерами от 6 до 1000 нм. Процесс деструкции

матрицы древесного комплекса идет неравномерно, распределение по размеру частиц имеет максимумы в областях около 6, 70, 300 и 900 нм.

ИК-спектры (рис. 1) обработанной ЭПП древесины и ее водного экстракта практически совпадают, что свидетельствует об отсутствии селективности действия ЭПП по отношению к отдельным компонентам древесины.

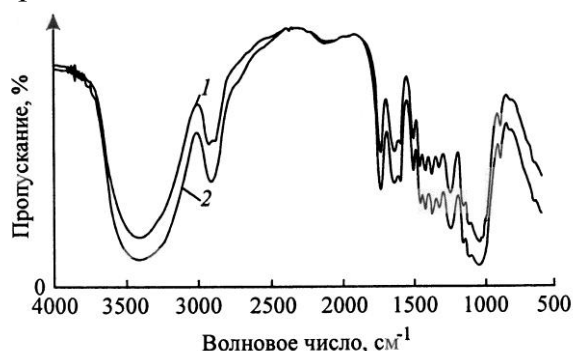


Рис. 1. ИК-спектры (KBr) обработанной ЭПП древесины (1) и ее водного экстракта (2)

Из водного экстракта методом ультрафильтрации были выделены высокомолекулярные продукты деструкции. Выход препарата, не прошедшего сквозь фильтр, составил 6,7 % от массы древесины. После кислотного гидролиза методом лигандообменной ВЭЖХ было определено, что соотношение глюкозы и ксилозы в препарате, характеризующее содержание в нем целлюлозы и ксилана, было таким же, как в гидролизате древесины березы. Содержание лигнина, определенное фотометрически в растворе кадоксена [5], составляло 22 %, что примерно соответствовало массовой доле этого компонента в исходной древесине. Таким образом, выделенный препарат включал все основные компоненты и по их соотношению был близок к исходной древесине.

Ранее было установлено [8], что при обработке ЭПП происходит разрушение гликозидных связей в макро-

молекулах целлюлозы. Растворимость деструктированной ЭПП древесины в 10 %-м растворе NaOH была очень высокой (более 75 %), что почти в 4 раза выше, чем в воде или ДМФА. Известно [5], что растворы щелочей такой концентрации способны экстрагировать фракции целлюлозы со степенью полимеризации ниже 200. Следовательно, в выбранных условиях обработки ЭПП имеет место существенное снижение молекулярной массы основной части древесной целлюлозы. Такой тип деструкции главного компонента древесины приводит к разрыву структурообразующих и армирующих элементов клеточных стенок – целлюлозных микрофибрилл, что вызывает распад древесной матрицы на отдельные фрагменты при сохранении основных типов связей между лигнином и углеводами.

Таким образом, можно сделать вывод, что выделенный препарат ЛУК представляет собой частицы древесины, измельченные до наноразмеров и способные растворяться в воде.

Методом эксклюзионной хроматографии было установлено, что в полученном препарате ЛУК имеются две фракции веществ, существенно различающиеся по размерам (рис. 2). Пик со временем выхода 5,6 мин близок к предельному уровню фракционирования и соответствует размеру частиц  $\geq 29$  нм. Пик в области 10,6 мин указывает на наличие в препарате веществ размерами 3...6 нм.

Интересно отметить, что нам, даже при многократной ультрафильтрации и продолжительном диализе, не удалось разделить эти две группы веществ, по-видимому, образующих достаточно прочные ассоциаты. Однако мощное динамическое воздействие и сильное разбавление в условиях ВЭЖХ позволило их разделить и детектировать.

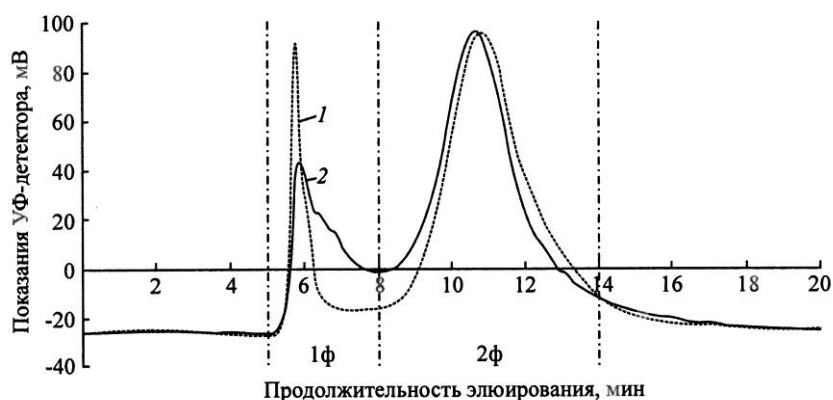


Рис. 2. Хроматограммы препарата ЛУК наноразмельченной древесины; 1 – препарат после нагревания при температуре 100 °С; 2 – выделенный препарат

Препарат выделенного ЛУК был разделен на высокомолекулярную (1ф) и низкомолекулярную (2ф) фракции, которые были высушены под вакуумом при 40 °С и исследованы методами УФ- и ИК-спектроскопии.

ИК-спектр фракции 1ф имеет менее четкие пики, что характерно для высокомолекулярных соединений. При сравнении ИК-спектров двух фракций (рис. 3) можно отметить, что низкомолекулярная фракция (2 ф) содержит меньше ароматических соединений (полоса  $1505\text{ см}^{-1}$ ), значительно больше углеводной составляющей (полосы  $1060$  и  $1070\text{ см}^{-1}$  – С-О-С мостик), в которой много С = С связей ( $1600\text{ см}^{-1}$ ). В спектре фракции 2ф выше содержание ОН групп (что характерно для углеводной части) и карбонильных групп.

Лигнинные вещества высокомолекулярной фракции 1ф имеют

ультрафиолетовый спектр с максимумами поглощения при 205 и 275 нм (рис. 4), что типично для лигнинов лиственных пород древесины. Кроме того, УФ-спектры лигнинных веществ отдельных проб этой фракции аналогичны, о чем свидетельствует примерно одинаковое соотношение оптических плотностей при длинах волн 260 и 280 нм (рис. 5).

В состав низкомолекулярной фракции 2ф также входили вещества, имевшие хромофорные группы и поглощавшие в УФ-области при 280 нм. Однако эти вещества в процессе обработки ЭПП претерпели более глубокие изменения. Было установлено, что по мере уменьшения размера частиц водорастворимых веществ фракции 2ф увеличивается количество хромофорных групп, интенсивно поглощающих в более коротковолновой области УФ-спектра.

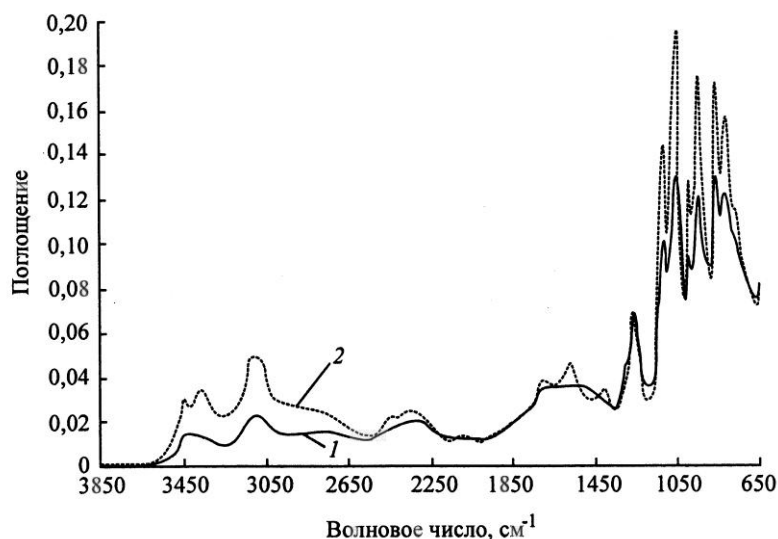


Рис. 3. ИК-спектры (ATR) фракций 1ф (1) и 2ф (2) ЛУК

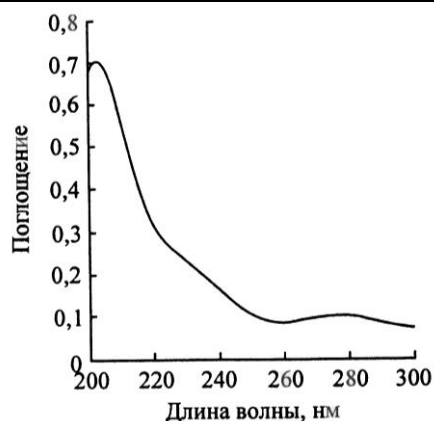


Рис. 4. УФ-спектр водорастворимых веществ фракции 1ф, обработанной ЭПП древесины

Такая тенденция особенно четко проявляется при сравнении соотношения оптических плотностей при длинах волн 260 и 280 нм (рис. 5) и указывает на то, что вклад ароматических структур в поглощение в этой области спектра снижается за счет роста содержания неароматических хромофорных групп или их дополнительного сопряжения. Вероятно, вещества фракции 2ф представляют собой преимущественно фрагменты сильно деструктурированных углеводов, содержащих значительное количество двойных углерод-углеродных связей и карбонильных групп.

Кратковременное термическое воздействие (1 мин при 100 °С) на препарат ЛУК вызвало появление опалесценции. Произошло укрупнение высокомолекулярной составляющей раствора и последующее ее выпадение в осадок. Вероятно, причиной этого является выведение системы из равновесия – разрушение ассоциатов ЛУК, после чего целлюлозные фрагменты лигноуглеводного комплекса могут частично освободиться от гидратных оболочек, приблизиться друг к другу и самоупорядочиться в новые, уже не растворимые в воде структуры.

Авторами [9] установлено, что лигнин и углеводы в соотношении, характерном для древесины, термо-

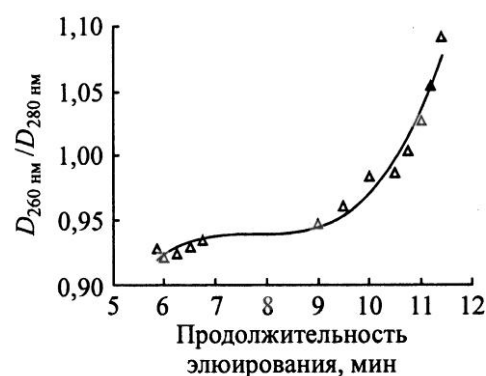


Рис. 5. Зависимость отношения оптических плотностей при длинах волн 260 и 280 нм от продолжительности элюирования

динамически несовместимы. Таким образом, неустойчивая система, получив дополнительную энергию должна перейти в более устойчивое энергетическое состояние, которое представлено не растворимыми в воде частицами.

Мягкая, без применения нагревания, ферментативная обработка целлюлазами и ксиланазами дестабилизирует водорастворимые фрагменты ЛУК. Гидролизую полисахариды, ферменты способствуют уменьшению размеров частиц ЛУК, однако при этом фрагменты ЛУК теряют устойчивость, в результате чего частицы укрупняются и выпадают в осадок.

### Выводы

1. Показано, что в процессе обработки древесных опилок низкотемпературной ЭПП образуются водорастворимые продукты деструкции, которые содержат в своем составе высокомолекулярные фрагменты, измельченные до наноразмеров.

2. Дана характеристика препаратов ЛУК химическими, хроматографическими и спектральными методами анализа. Установлено, что компонентный состав полученных ЛУК близок к составу исходной древесины.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бычков В.Л., Васильев М.Н. Исследование воздействия электронно-пучковой плазмы на целлюлозные материалы // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31, № 2. С. 137–140.
2. Грушников О.П., Шорыгина Н.Н. Современное состояние проблемы лигноуглеводных связей в растительных тканях // Успехи химии. 1970. Т. 39, № 8. С. 1459–1479.
3. Крейцберг З.Н., Арончик Б.М., Сергеева В.Н. Исследование энзиматически разрушенной древесины // Химия древесины. 1974. № 1. С. 74–77.
4. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии / А.Д. Лебедев. К.: Наук. думка, 1987. 256 с.
5. Оболенская А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 312 с.
6. Соколов О.М., Васильев М.Н., Чухчин Д.Г. Исследование изменения состава древесины при обработке низкоэнтальпийной электронно-пучковой плазмой // Лесн. журн. – 1999. № 2-3. С. 167–175. (Изв. высш. учеб. заведений).
7. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Пер. с англ. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 512 с.
8. Чухчин Д.Г., Матонина Н.А., Соколов О.М. Деструкция целлюлозы под действием электронно-пучковой плазмы (ЭПП) // Лесн. журн. 2010. – № 4. С. 74–83. (Изв. высш. учеб. заведений).
9. Gur'ev A., Bogolitsyn K., Skrebets T. Wood cell wall as a natural polymer composition // Wood Chemistry. 1994. N 1. P. 3.

Поступила 01.09.10

D.G. Chukhchin, N.A. Matonina, E.V. Novozhilov, O.M. Sokolov  
Northern (Arctic) Federal University

**Characterization of Water-soluble Lignin-carbohydrate Complexes Derived from Wood Treated by Electron-beam Plasma**

It is established that competent composition of lignin-carbohydrate complexes is close to the initial wood composition.

Keywords: electron-beam plasma, wood, lignin-carbohydrate complex, particle size, composition, characteristics.