

УДК 547.992.3

И.В. Сумерский, С.М. Крутов, А.В. Пранович, М.Я. Зарубин

С.-Петербургская лесотехническая академия

Сумерский Иван Викторович родился в 1984 г., окончил в 2007 г. С.-Петербургскую государственную лесотехническую академию, аспирант кафедры органической химии СПбГЛТА. Имеет 10 печатных работ в области химии лигнина.

E-mail: masterVAN@rambler.ru



Крутов Степан Минович окончил в 1966 г. Ленинградскую лесотехническую академию, профессор кафедры органической химии С.-Петербургской государственной лесотехнической академии, почетный работник высшего профессионального образования РФ. Имеет более 120 научных работ по различным направлениям химии древесины.

E-mail: ftaorgchem@yandex.ru



Пранович Андрей Викторович родился в 1957 г., окончил в 1979 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, доцент Университета Або Академия и факультета химической технологии и биотехнологии С.-Петербургской государственной лесотехнической академии. Имеет около 100 научных публикаций.

E-mail: apranovi@abo.fi



Зарубин Михаил Яковлевич родился в 1930 г., окончил в 1954 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор химических наук, профессор С.-Петербургской государственной лесотехнической академии, академик Международной академии наук о древесине, заслуженный деятель науки РФ, председатель Совета экспертов по химии растительных ресурсов при ЮНЕСКО. Имеет более 300 научных трудов в области органической химии и химии древесины.

E-mail: fta-zarubin@mail.ru



ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНЫХ ЛИГНИНОВ МЕТОДОМ DFRC

Определены оптимальные условия применения метода DFRC для исследования гидролизных лигнинов Тавдинского, Кировского и Лобвинского предприятий; показана перспективность этого метода.

Ключевые слова: технический гидролизный лигнин, β -эфирная связь, бромистый ацетил, метод DFRC.

Ранее нами [3, 4] методом дериватизации с последующим восстановительным расщеплением (DFRC) были изучены модельные соединения и препараты лигнина.

Цель данной работы – исследовать технические гидролизные лигнины (ТГЛ) методом DFRC.

Условия проведения эксперимента и анализа полученных продуктов изложены в предыдущей работе [3].

ТГЛ были предоставлены Кировским, Лобвинским и Тавдинским

гидролизными предприятиями. Образцы первых двух предприятий были получены сразу же после их выработки, третий образец был взят из отвалов Тавдинского завода. Образцы ТГЛ обладали повышенной влажностью и содержали небольшое количество непровара, поэтому они были высушены при комнатной температуре и просеяны через сита. Установлено, что все образцы обладали схожим фракционным составом. Относительное содержание частиц с размерами $< 0,25$; $0,25 \dots 0,50$ и $> 1,00$ мм составляло соответственно 84,3; 14,7 и 1,1 %. Фракции $< 0,25$; $0,25 \dots 0,50$ были дополнительно измельчены (без нагрева) и подвергнуты дальнейшему исследованию.

Содержание зольных и экстрактивных веществ, лигнин Класона (в модификации Комарова) и остаточные полисахариды (содержание редуцирующих веществ (РВ) эбулиостатическим методом) были определены по стандартным методикам [1]. Общая характеристика ТГЛ приведена в таблице.

Как видно из представленных в таблице данных, образцы ТГЛ содержат большое количество сопутствующих веществ (зольные вещества; экстрактивные вещества, или смолы; остаточные полисахариды).

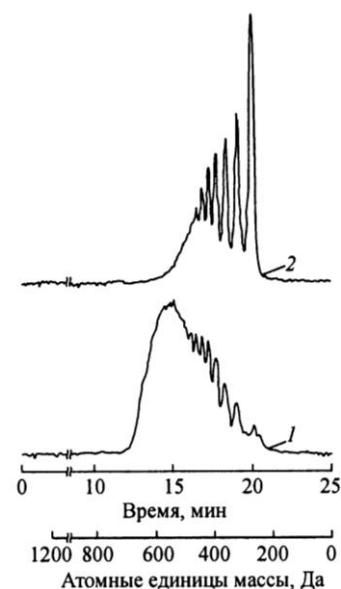
Показатель	Значения показателя*, %, для ТГЛ		
	Тавдинского	Кировского	Лобвинского
Зольность	3,5	3,5	0,6
Экстрактивные вещества	15,4	14,3	18,0
Лигнин Класона	59,8	67,0	52,3
Остаточные полисахариды	24,8	18,7	29,7

*В пересчете на абс. сухое вещество

Следует отметить, что экстрактивные вещества сравнительно легко извлекаются из ТГЛ методом экстракции в аппарате Сокслета спирто-толуольным раствором (1 : 2) без побочных процессов, приводящих к изменению химического строения лигнина. При этом извлечение остаточных полисахаридов из ТГЛ без какого либо воздействия, приводящего к изменению химического строения лигнина, затруднительно [2]. Для дальнейших исследований применяли только проэкстрагированный ТГЛ.

Для определения оптимальной концентрации ацетилбромида (AcBr) в ледяной уксусной кислоте (AcOH) были проведены две обработки проэкстрагированного Кировского ТГЛ по методике, приведенной в работе [5]. Использовали растворы AcBr двух концентраций: 8 и 20 %. Выход продуктов расщепления в опытах с разной концентрацией AcBr был схож и достигал примерно 70 %. Методом эксклюзионной ВЭЖХ были исследованы молекулярно-массовые характеристики продуктов расщепления Кировского ТГЛ.

Из приведенных на рис. 1 хроматограмм видно, что при концентрации AcBr 8 % (хроматограмма 1) выход низкомолекулярных соединений больше, чем при 20 % (2), но, несмотря на это, для дальнейших исследований строения ТГЛ было принято решение приме-



нять 20 %-е растворы, так как используемый АсВг, как мы полагаем, в значительной степени расходуется на разрыв гликозидных связей остаточных полисахаридов ТГЛ.

Для определения оптимального времени обработки 20 %-м раствором АсВг по методу DFRC были обработаны ТГЛ Кировского, Лобвинского и Тавдинского заводов в течение 1, 2, 3, 10, 20, 30 и 40 ч. На каждый эксперимент брали примерно по 100 мг каждого образца лигнина. Все опыты повторяли в одинаковых условиях при температуре 50 °С. Для примера на рис. 2 представлены результаты, полученные в течение 1...40 ч, при обработке 20 %-м раствором АсВг.

Из представленных на рис. 2 графиков видно, что с увеличением времени обработки ТГЛ до 20 ч возрастает выход продуктов расщепления. При дальнейшем увеличении времени обработки выход продуктов расщепления Тавдинского и Лобвинского ТГЛ возрастает незначительно, для Кировского ТГЛ отмечено некоторое снижение этого показателя.

Все образцы продуктов расщепления ТГЛ были подвергнуты ацелированию по стандартной методике и исследованы количественно и качественно соответственно методами ГЖХ и ХМС.

Результаты ГЖХ в сочетании с ХМС показали, что в продуктах расщепления всех исследованных ТГЛ преобладают компоненты деструкции углеводов. На рис. 3 представлена хроматограмма и структурные формулы преобладающих продуктов расщепления ТГЛ Тавдинского завода после 40-часовой обработки.

Количественная оценка проб, продуктов расщепления ТГЛ, полученных при 20-, 30- и 40-часовых обработках, показала, что доля веществ углеводной природы составляет приблизительно 50 %.

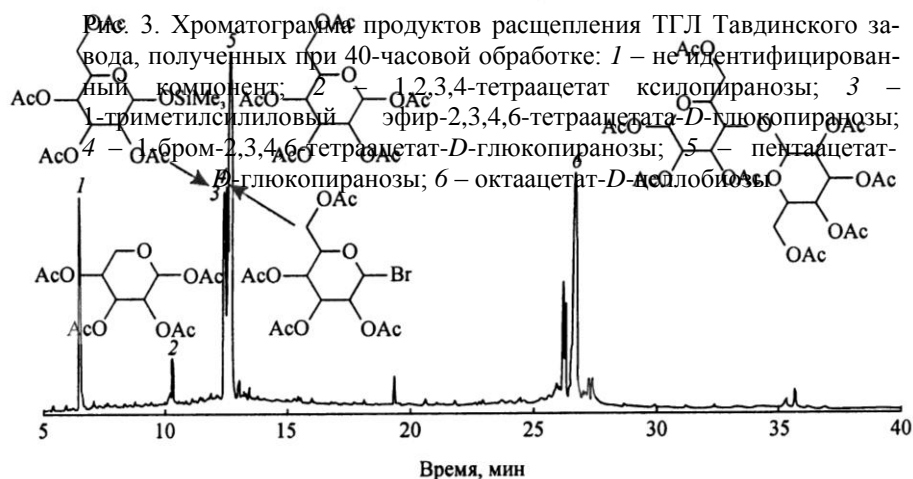


Рис. 1. Эксклюзионные ВЭЖХ-хроматограммы продуктов расщепления Кировского



Рис. 2. Выход продуктов расщепления в зависимости от времени обработки технических гидролизных лигнинов 20 %-м раствором АсВг в АсОН при температуре 50 °С: 1 – Тавдинский ТГЛ, 2 – Лобвинский ТГЛ, 3 – Кировский ТГЛ

Мы предполагаем, что продукты расщепления, не элюирующиеся из хроматографической колонки в условиях ГЖХ-анализа, являются относительно высокомолекулярными ароматическими соединениями. Предварительные исследования содержания лигнина Класона и РВ в образцах ТГЛ подтверждают это предположение (см. таблицу).

Методом эксклюзионной ВЭЖХ были изучены и молекулярно-массовые характеристики продуктов расщепления ТГЛ (рис. 4). ВЭЖХ-хроматограммы продуктов расщепления ТГЛ Кировского, Лобвинского и Тавдинского заводов оказались схожими. Из представленных хроматограмм видно, что с увеличением времени обработки 20 %-м раствором АсВг возрастает количество веществ с меньшей молекулярной массой. Для всех трех исследованных ТГЛ процесс расщепления останавливается при достижении времени обработки 20...30 ч. На ВЭЖХ-хроматограммах продуктов расщепления ТГЛ, полученных при 20-, 30- и 40-часовых обработках, можно выделить 3 группы веществ с молекулярными массами 300...400, 400...480 и 480...540.

На основании анализа результатов ГЖХ и ХМС первую группу веществ предположительно можно отнести к углеводной составляющей продуктов расщепления ТГЛ (низкомолекулярный пик), вторая и третья группы, мы полагаем, являются ароматическими продуктами расщепления ТГЛ.

На основании эксклюзионных ВЭЖХ-хроматограмм установлено различие в составе продуктов расщепления, полученных по методу DFRC из ТГЛ и препарата лигнина (II)*, полученного из лигнина Бьеркмана в условиях, приближенных к условиям промышленного гидролиза древесины. Это подтверждают и результаты ана-

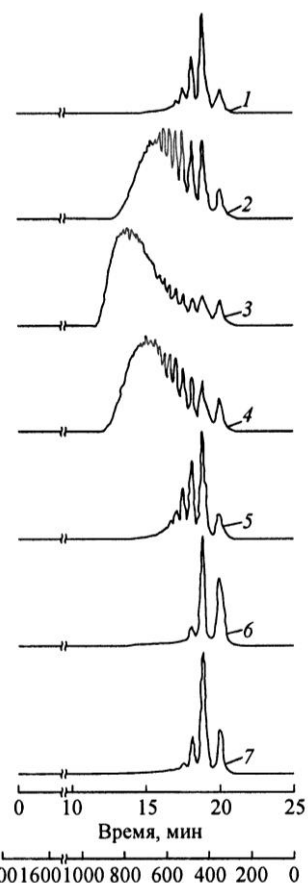


Рис. 4. Эксклюзионные ВЭЖХ-хроматограммы продуктов расщепления Кировского ТГЛ, полученные при различном времени обработки: 1 – 1 ч; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 10; 5 – 20; 6 – 30; 7 – 40 ч

*Исследован нами в предыдущей работе [3].

лиза продуктов расщепления методами ГЖХ и ХМС, показавшие что приблизительно половину продуктов расщепления всех исследованных ТГЛ, полученных при 20-, 30- и 40-часовых обработках, составляют вещества углеводной природы. Сопоставляя выходы продуктов расщепления из препарата лигнина (II) и ТГЛ, можно сделать вывод, что выход продуктов расщепления ароматической природы из ТГЛ приблизительно в 2 раза ниже, чем из лигнина (II). На основании этого можно предположить, что строение ТГЛ и препарата лигнина (II) в некоторой степени отличается. По-видимому, это связано с тем, что обработка последнего в условиях, приближенных к условиям промышленного гидролиза древесины, проводилась в отсутствие углеводных компонентов и экстрактивных веществ, содержащихся в древесине.

Выводы

1. Показано, что максимальный выход продуктов расщепления с наибольшей степенью деструкции ТГЛ Кировского, Лобвинского и Тавдинского заводов наблюдается при 20-часовой обработке 20 %-м раствором АсВг.

2. Предположительно ТГЛ Кировского, Лобвинского и Тавдинского заводов состоят из близких по строению структурных фрагментов, на что указывает большое сходство эксклюзионных ВЭЖХ-хроматограмм продуктов расщепления исследованных образцов лигнина, полученных по методу DFRC.

3. Доказана перспективность метода DFRC для изучения технических гидролизных лигнинов. Обработка образцов проводится в относительно мягких условиях и приводит к образованию низкомолекулярных соединений, исследуя состав которых можно получить дополнительные данные о лигнине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оболенская, А.В.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

2. *Сарканен, К.В.* Лигнины (структура, свойства, реакции) [Текст] / К.В. Сарканен, К.Х. Людвиг. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 632 с.

3. *Сумерский, И.В.* Исследование модельных соединений и препаратов лигнина методом DFRC [Текст] / И.В. Сумерский, С.М. Крутов, А.В. Пранович, М.Я. Зарубин // Лесн. журн. – 2010. – № 1. – С. 122–129. – (Изв. высш. учеб. заведений).

4. *Сумерский, И.В.* Расщепление β -эфирных связей модельных соединений лигнина бромистым ацетилом [Текст] / И.В. Сумерский, С.М. Крутов, М.Я. Зарубин // Изв. СПбГЛТА. – Вып. № 186.

5. *Lu, F.* Derivatization Followed by Reductive Cleavage (DFRC Method), a New Method for Lignin Analysis: Protocol for Analysis of DFRC Monomers [Text] / F. Lu, J. Ralph // J. Agric. Food Chem. – 1997. – N 45. – С. 2590–2592.

Поступила 24.08.09

I.V. Sumersky, S.M. Krutov, A.V. Pranovich, M.Ya. Zarubin
Saint-Petersburg State Forest-Technical Academy

Investigation of Hydrolyzed Lignin by Method of DFRC

The optimal conditions of using DFRC method are determined for investigation of hydrolyzed lignins of Tavda, Kirov, Lobva hydrolyzed mills. The advanced character of this method is demonstrated.

Keywords: technical hydrolyzed lignin, β -ether connection, acetyl bromide, DFRC method.
