



УДК 543.635.252

DOI: 10.37482/0536-1036-2021-5-150-162

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ КАРТОНА НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАХМАЛА ФЕРМЕНТАТИВНЫМ МЕТОДОМ

И.А. Хадыко, ст. преп.; ResearcherID: N-1537-2017,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7128-1688>

Е.В. Новожилов, д-р техн. наук, проф.; ResearcherID: O-9738-2015,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3642-3307>

Д.Г. Чухчин, канд. техн. наук, проф.; ResearcherID: O-9487-2015,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3250-8469>

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; e-mail: i.hadiko@narfu.ru

Оригинальная статья / Поступила в редакцию 30.04.20 / Принята к печати 18.06.20

Аннотация. Ферментативным методом определено количество крахмала в различных образцах гофрокартона: в образце, произведенном из первичных полуфабрикатов, и в гофрокартоне из 100 %-й макулатуры. При ферментативной деструкции крахмала необходимо извлечение его из структуры картона, а процессы сжатия и ороговения целлюлозных волокон уменьшают доступность крахмала для экстракции. Ферментативная обработка требует применения комплексного амилолитического препарата с целью полного гидролиза крахмала до глюкозы. Механическими методами, такими как разволокнение в воде и деструкция в среде жидкого азота, удалось определить соответственно 70 и 84 % крахмала, добавленного на стадии производства гофрокартона, полученного из первичных полуфабрикатов. Для более полного извлечения крахмала необходима экстракция щелочными реагентами. Выполнен анализ влияния щелочной обработки на характеристики волокон макулатурных фракций, полученных на Сухонском целлюлозно-бумажном комбинате. Происходит набухание волокон в щелочи, что приводит к увеличению ширины волокна и его укорочению, а также снижение кристалличности – положительная предпосылка для более полного извлечения крахмала. Данные процессы проходят интенсивнее у коротковолокнистой фракции по сравнению с длиноволокнистой. По стандартной методике SCAN-P 91:09 SCAN-W 13:09 не удалось определить весь крахмал, добавленный на стадии производства гофрокартона из первичных полуфабрикатов. Также обработка по данной методике ведет к деструкции частично гидролизованного крахмала. Наиболее полного извлечения крахмала из гофрокартона удалось достичь в результате проведения двух этапов щелочной экстракции при следующих условиях: 5 %-й раствор NaOH, температура – 20 °С, продолжительность каждой экстракции – 2 ч. В гофрокартоне, произведенном из первичных полуфабрикатов с известным расходом крахмала, при данных условиях обработки удалось определить весь крахмал (22,8 кг/т), в гофрокартоне, сделанном из 100 %-й макулатуры, содержание крахмала составило 48,2 кг/т.

Для цитирования: Хадыко И.А., Новожилов Е.В., Чухчин Д.Г. Влияние предварительной подготовки картона на определение крахмала ферментативным методом // Изв. вузов. Лесн. журн. 2021. № 5. С. 150–162. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-5-150-162

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-04-00457 «Поры в анатомических элементах ксилемы высших растений: формирование, морфология и функции».

Благодарность: Работы с применением электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа осуществлены с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ), с применением анализатора L&W Fiber Tester – оборудования ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (САФУ).

Ключевые слова: гофрокартон, крахмал, определение крахмала, амилолитические ферменты, разволокнение, макулатура.

INFLUENCE OF CARDBOARD PRETREATMENT ON THE DETERMINATION OF STARCH CONTENT BY THE ENZYMATIC METHOD

Igor A. Khadyko, Senior Lecturer; ResearcherID: [N-1537-2017](https://orcid.org/0000-0001-7128-1688),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7128-1688>

Evgeny V. Novozhilov, Doctor of Engineering, Prof.; ResearcherID: [O-9738-2015](https://orcid.org/0000-0003-3642-3307),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3642-3307>

Dmitry G. Chukhchin, Candidate of Engineering, Prof.; ResearcherID: [O-9487-2015](https://orcid.org/0000-0003-3250-8469),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3250-8469>

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; e-mail: i.hadiko@narfu.ru

Original article / Received on April 30, 2020 / Accepted on June 18, 2020

Abstract. We determined the amount of starch by the enzymatic method in different samples of corrugated cardboard, including the sample produced of primary semi-finished products and corrugated cardboard made of 100 % waste paper. For starch enzymatic degradation, it is necessary to extract it from the corrugated board structure, since the processes of compression and keratinization of pulp fibers reduce the availability of starch for extraction. Enzymatic treatment requires the use of a complex amyolytic preparation for complete hydrolysis of starch to glucose. We were able to determine, respectively, 70 and 84 % of starch obtained from primary semi-finished products by mechanical methods, such as defibrillation in water and degradation in a liquid nitrogen medium, and added at the production stage of corrugated cardboard. It was shown that extraction with alkaline agents was necessary for more complete extraction of starch from corrugated cardboard. The influence of alkaline treatment on the characteristics of fibers of waste paper fractions obtained at the Sukhonsky Cardboard and Paper Mill has been analyzed. The fibers swell in alkali, resulting in an increase in fiber width and its shortening, as well as a decrease in crystallinity, which can be a positive opportunity for more complete starch extraction. Fiber swelling and crystallinity reduction are more intensive for the short fiber fraction compared to the long fiber fraction. When determining starch in corrugated cardboard using the standard method SCAN-P 91:09 SCAN-W 13:09 it was not possible to detect all the starch added at the production stage of corrugated cardboard from primary semi-finished products. Also the processing conditions of this methodology lead to degradation of the partially hydrolyzed starch. The most complete extraction of starch from corrugated cardboard was achieved by two stages of alkaline extraction under the following conditions: 5 % NaOH, temperature of 20 °C, the duration of each extraction – 2 h. Under these processing conditions it was possible to determine all the starch (22.8 kg/t) in the corrugated cardboard produced of primary semi-finished products with known consumption of starch; the starch content in the corrugated cardboard produced of 100 % waste paper was 48.2 kg/t.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) license • The authors declare that there is no conflict of interest

For citation: Khadyko I.A., Novozhilov E.V., Chukhchin D.G. Influence of Cardboard Pretreatment on the Determination of Starch Content by the Enzymatic Method. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2021, no. 5, pp. 150–162. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-5-150-162

Funding: The reported study was funded by the Russian Foundation for Basic Research within the framework of the research project No. 20-04-00457 “Pits in the Anatomical Elements of the Xylem of Higher Plants: Formation, Morphology and Functions”.

Acknowledgements: The studies with the use of electron microscopy and X-ray structure analysis were carried out using the equipment of the Core Facility Center “Arktika”, NArFU. The studies with the use of L&W Fiber Tester were carried out using the equipment of the Innovative facilities Engineering and Innovation Center “Advanced Northern Bioresources Processing Technologies”, NArFU.

Keywords: corrugated cardboard, starch, starch determination, amylolytic enzymes, defibrillation, waste paper.

Введение

Необходимость снижения себестоимости картоннобумажной продукции ведет к значительному увеличению доли использования вторичного волокна при производстве картона и бумаги. При этом сам гофрокартон и есть один из основных источников вторичного сырья на бумажных фабриках [1].

Для склеивания гофрированных и плоских слоев картона используют крахмал и его производные, которые играют важную роль при дальнейшей переработке картона. Различные виды и производные крахмала также применяются для поверхностной проклейки и увеличения прочности бумаги и картона.

При вторичной переработке макулатуры содержащиеся в ней крахмалопродукты удаляются не полностью, некоторая их часть остается на поверхности и внутри целлюлозных волокон. Это приводит к аккумуляции крахмала в оборотной воде, что становится причиной повышения уровня химического потребления кислорода сточными водами предприятия [3, 11].

В работе [14] был описан эксперимент, наглядно показывающий накопление крахмала при вторичной переработке. На первом этапе из целлюлозы, не содержащей крахмал, изготовили бумагу с добавлением проклеющего агента и 1 % катионного крахмала. Затем бумагу подвергали разволокнению, полученное волокно вновь использовали для производства бумаги с добавлением проклеющего агента и 1 % катионного крахмала. После 7-го цикла в бумаге было определено 2,5 % крахмала.

Остаточный крахмал, содержащийся в макулатуре, оказывает отрицательное влияние на механическую прочность бумажного листа, и удаление крахмала значительно улучшает прочностные характеристики бумажной продукции [2, 4, 6, 7, 19].

Удаление примесей, в т. ч. отработанного крахмального связующего, важно для подготовки макулатурной массы к вторичной переработке на бумажных фабриках. При роспуске гофромакулатуры и размоле крахмалопродукты частично растворяются или диспергируются в водной среде бумажной массы, но основная их часть остается ассоциированной с волокном и не удаляется при фильтрации [5]. Ороговение, сжатие и усадка целлюлозных волокон при сушке гофрокартона способствуют удержанию компонентов клейстера в пористой структуре листа.

При его производстве в процессе сушки часть пор целлюлозных волокон необратимо закрывается, а компоненты, способные проникнуть через них, оказываются запертыми в стенке волокна. При этом меняются их механические и сорбирующие свойства, вследствие чего возникают сложности при повторной переработке таких волокон [8, 15, 18]. Ферментативная обработка позволяет интенсифицировать процесс перехода крахмальных компонентов связующего гофрокартона из макулатурной массы в водную среду.

Для разработки эффективных методов борьбы с отработанными крахмалопродуктами необходимы методы определения крахмала в продукции и технологических потоках.

Крахмал в бумаге можно определить по методике TAPPI T 419 om-11 [17]. Она предполагает разволокнение бумаги и удаление крахмала из полученного волокна сначала на кипящей водяной бане, затем раствором соляной кислоты концентрацией 6 н. при 20 °С. Крахмал в растворе находят иодометрическим методом. Способ имеет ряд существенных недостатков. Иод может вступать в реакцию с остаточным лигнином, сильное влияние на результаты анализа будут оказывать мутность раствора, степень деструкции и тип крахмала, поскольку по данной методике можно определить только природный, окисленный и ферментативно обработанный крахмал.

Катионный крахмал в бумаге, даже в присутствии других типов крахмала, можно установить методом пиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии. Содержание крахмала находят расчетом продуктов пиролиза катионной группы [12].

Перспективными методами определения крахмала в различных средах и объектах являются методы, основанные на действии ферментов амилолитического типа [9, 16]. При последовательном действии α - и глюкоамилаз, крахмал можно полностью гидролизовать до глюкозы, которую определяют различными способами. Для увеличения доступности крахмала действию ферментов необходима его предварительная обработка.

В соответствии со стандартной методикой SCAN-P 91:09 SCAN-W 13:09 [16] (далее – методика SCAN) картон сначала подвергают действию КОН при высокой температуре, после чего проводят ферментативную обработку и определяют глюкозу в растворе.

На кафедре биологии, экологии и биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета была разработана методика для определения крахмала в бумаге и картоне (далее – методика САФУ) [10]. На первом этапе проводят их разволокнение. Далее осуществляют экстракцию крахмала раствором NaOH с концентрацией 5 %, затем нейтрализацию щелочи и ферментативную обработку. Также разработан вариант методики для оборотной воды, не включающий щелочную обработку.

При механическом разволокнении картона структура волокон остается целой, и крахмал, сорбированный на поверхности волокон, в основном может оставаться на волокне и не переходить в воду. Для более глубокого разрушения структуры применимо механическое разрушение волокон в жидком азоте [13].

Целью работы было проверить доступность крахмала картона для действия амилолитических ферментов после предварительного механического разрушения структуры картона и применения химических реагентов для извлечения крахмала.

Объекты и методы исследования

Характеристика образцов картона. Для испытаний был выбран трехслойный гофрокартон Архангельского целлюлозно-бумажного комбината марки Т-23 (Кабардинский) массой 450 г/м² (далее – картон АЦБК). Картон произведен из картона крафт-лайнера и гофробумаги, сырьем для которых служили первичные полуфабрикаты (небеленая сульфатная хвойная целлюлоза и листовенная нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза). Оба вида полуфабрикатов изготовлены без добавления крахмала. Расход крахмального связующего, взятого для склеивания слоев гофрокартона, был определен по данным производства. Расчетное количество крахмала составило 22,5 кг на 1 т гофрокартона.

Испытаниям подвергли также трехслойный гофрокартон Брянской бумажной фабрики, изготовленный из вторичного волокна (далее – картон ББФ). При производстве данного картона расход крахмального связующего по данным фабрики составил 15 кг/т товарного продукта.

Для анализа использованы длиноволокнистая и коротковолокнистая фракции (ДВФ и КВФ соответственно), отобранные из производственного потока Сухонского целлюлозно-бумажного комбината.

Характеристика ферментных препаратов. На стадии ферментативной обработки с целью гидролиза крахмала до глюкозы использовали коммерческие амилолитические препараты производства компании Novozymes A/S (Дания). Их характеристики представлены в табл. 1. Оба препарата являются высококонцентрированными, BAN 480 L содержит α -амилазу, Saczyme – глюкоамилазу, а также кислую α -амилазу для полного завершения процесса гидролиза.

Таблица 1

Характеристика ферментных препаратов

Ферментный препарат	Класс фермента	Активность фермента	Продуцент фермента	Диапазон работы фермента	
				Температура, °С	pH
BAN 480 L	Амилаза	480 KNU/g	<i>Bacillus amyloliquefaciens</i>	30–75	3,0–6,0
Saczyme	Глюкоамилаза	750 AGU/g	<i>Aspergillus niger</i>	30–70	4,0–6,0

Примечание: Единица KNU (Kilo Novo Unit alpha-amylase) – количество фермента, которое в стандартных условиях (pH – 7,1; 37 °С) расщепляет 5,26 г крахмала в ч; единица AGU (Amyloglucosidase Unit) – количество фермента, которое в стандартных условиях (pH – 5,0; 37 °С; концентрация мальтозы – 10 г/л; продолжительность гидролиза – 30 мин) расщепляет 1 мкмоль мальтозы в мин.

Механическое разволокнение образцов картона. Образцы картона разрезали на квадратные кусочки размером примерно 5×5 мм. В течение 60 мин нарезанные кусочки замачивали в дистиллированной воде при концентрации 2 %, температуре 20 °С и периодическом перемешивании. Далее смесь диспергировали трехкратно по 1 мин на миксере фирмы Waring мощностью 330 Вт. Полученную волокнистую массу обезвоживали на воронке Бюхнера с тканым хлопчатобумажным фильтром. Обезвоженную массу разбавляли дистиллированной водой до концентрации волокна 2 %. Полученную суспензию и фильтрат использовали для анализа.

Криомеханическая обработка. Навеску гофрокартона массой 3 г замачивали в 50 мл дистиллированной воды и оставляли на 1 ч для набухания. Ручную мельницу покрывали теплоизоляционным материалом и перед ее рабочим выходом закрепляли пластиковую емкость. Мельницу заполняли жидким азотом на $\frac{1}{4}$ рабочего объема и поддерживали уровень этого газа на протяжении всего эксперимента. Картон вместе с замочной водой переносили в мельницу, где происходила их заморозка. Замороженный картон и лед пропускали через мельницу, затем они попадали в пластиковую емкость перед рабочим выходом мельницы. Далее через мельницу пропускали дополнительно 50 мл воды. Мельницу оставляли для испарения жидкого азота, а также для нагрева размолотого картона и воды до температуры 20 °С. Остатки картона в мельнице вымывали дополнительными 50 мл воды. В итоге в приемной емкости получали суспензию волокон концентрацией 2 %.

Ферментативный гидролиз волокнистой суспензии. В 50 мл волокнистой суспензии добавляли 2,5 см³ 1 М ацетатного буфера с рН 5,0, вносили α -амилазу BAN 480L (0,1 см³ на 100 см³ суспензии) и выдерживали 1 ч при перемешивании и температуре 60 °С, после этого вводили глюкоамилазу Saczyme (0,1 см³ на 100 см³ суспензии) и оставляли еще на 1 ч при той же температуре и перемешивании. На тканном фильтре отделяли и промывали волокно. Фильтрат количественно переносили в мерную колбу вместимостью 200 см³ и разбавляли водой до метки. В полученном фильтрате определяли концентрацию глюкозы и рассчитывали содержание крахмала (X , кг/т) по следующей формуле:

$$X = (DCV \cdot 0,9) / m,$$

где D – разбавление; C – концентрация глюкозы, кг/м³; V – исходный объем суспензии, м³; 0,9 – коэффициент перерасчета глюкозы в крахмал; m – абсолютно сухая масса исходной навески картона, т.

Приготовление раствора крахмала и получение растворов олигосахаридов. Для приготовления основного стандартного раствора крахмала с концентрацией 10 г/л в 10 мл воды размешивали до получения однородной смеси 1 г нативного крахмала, затем этот раствор медленно вливали, перемешивая, в 80 мл воды температурой 100 °С и кипятили 2...3 мин. Раствор пропускали через плотный обеззоленный фильтр, трижды промывали горячей водой, охлаждали до 20 °С и доводили водой до 100 мл. Готовили рабочий раствор крахмала с концентрацией 0,1 г/л, для чего в мерную колбу вместимостью 1000 мл помещали 10 мл основного раствора с концентрацией 10 г/л и доводили до метки дистиллированной водой. Для получения раствора олигосахаридов приготовленный рабочий раствор крахмала обрабатывали ферментом BAN 480L на водяной бане при температуре 60 °С в течение 2 ч.

Методика SCAN-P 91:09 SCAN-W 13:09. Методика предназначена для определения содержания крахмала в бумаге, картоне и технологических водах. Основана на кратковременной высокотемпературной щелочной обработке исследуемого образца в целях извлечения крахмала и увеличения его доступности для действия ферментов, последующем полном ферментативном гидролизе крахмала и определении концентрации образующейся в результате этого глюкозы. Разволокнение образцов картона и бумаги не проводят. Способ описан в [16]. В соответствии с рекомендациями, содержащимися в данном источнике, уровень крахмала для его определения в любых образцах бумаги и картона должен быть не менее 1 кг/т, для технологических вод – превышать 5 мг/л.

Методика САФУ для определения крахмала. Метод основан на двухчасовой щелочной обработке исследуемого образца при нормальной температуре для извлечения крахмала и увеличения его доступности действию ферментов, последующем полном ферментативном гидролизе крахмала и определении концентрации глюкозы, образующейся в результате гидролиза. Образцы бумаги и картона предварительно разволокняют, крахмал определяют как в волокнистой массе, так и в фильтрате. Текст и особенности методики представлены в [10].

Определение концентрации глюкозы. Концентрацию глюкозы в гидролизатах определяли глюкозооксидазно-пероксидазным методом на глюкозиметре «Энзискан-Ультра» (ООО «Лабовэй», Россия). Для проведения измерений рабочий раствор при необходимости предварительно разбавляли до ориентировочной концентрации глюкозы 2 г/л. Прибор позволяет определять глюкозу в растворах при ее концентрации 0,9...5,4 г/л.

Электронная микроскопия. Исследуемые образцы высушивали методом лиофильной сушки на аппарате Labconco Freezone. Для улучшения качества снимков образцов их покрывали слоем золото-палладиевой смеси толщиной до 5 нм с помощью напылительной установки Q 150 T ES (Quorum). Исследования проводили с применением электронного сканирующего микроскопа ZEISS «SIGMA VP».

Рентгеноструктурный анализ. Степень кристалличности фракций макулатурной массы определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 Shimadzu при следующих параметрах: угол измерения Θ 10...70°; скорость измерения – 0,5° в мин; напряжение – 50 кВ; ток – 30 мА; скорость вращения образца – 30 об./мин. Образцы фракций прессовали в таблетки массой 1 г (пресс 10 т), перед прессованием дополнительно не измельчали. Проанализированы воздушно-сухие образцы. При измерениях использовали неотражающий держатель для образцов. Количество точек при расчете кристалличности – 25 и 7.

Определение длины и ширины волокон. Структурно-морфологические характеристики волокон устанавливали на автоматическом анализаторе L&W Fiber Tester.

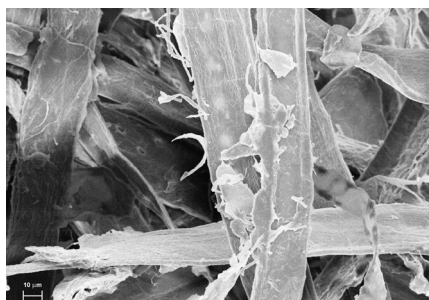
Результаты исследования и их обсуждение

На рисунке представлены снимки картона АЦБК, подвергнутого криомеханической обработке, а также механическому разволокнению в воде, полученные с помощью электронного микроскопа.

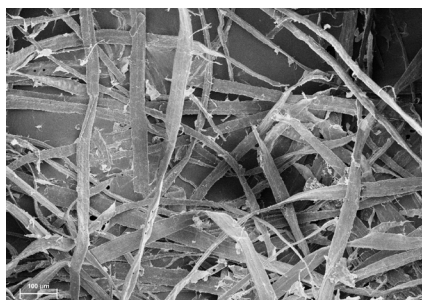
На снимках *а, б* видно сохранение волокнами после разволокнения в воде целостности, присутствие на их поверхности крахмального связующего. На фотографиях *в, г* можно наблюдать, что разрушение волокон при криомеханической обработке идет как в поперечном, так и продольном направлениях.

Обработанный картон и фильтрат после механического разволокнения подвергали ферментативной обработке в 1 цикл без предварительной экстракции реагентами. Количество определенного крахмала представлено в табл. 2.

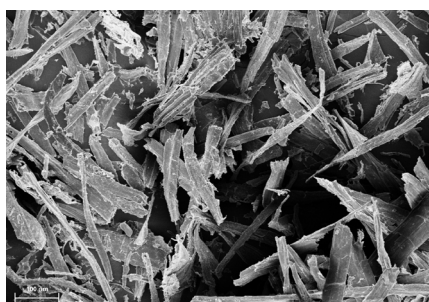
Предварительное разволокнение картона, а также его криомеханическая дезинтеграция не позволяют определить все количество крахмала, содержащееся в образце картона из первичных полуфабрикатов. Таким образом, уже на первом цикле производства гофрокартона после склейки листов часть крахмалсодержащего связующего проникает в структуру волокон. Стоит учитывать, что крахмал распределяется неравномерно по волокнам и проникает в волокна, находящиеся в зоне склеивания.



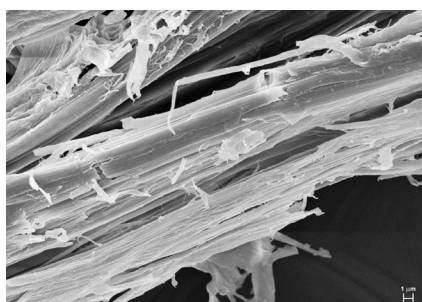
a



б



в



г

Фотографии картона после механического разволокнения в воде (а, б) и криомеханической обработки (в, г)

Photos of cardboard after mechanical defibrillation in water (a, б) and cryomechanical treatment (в, г)

Таблица 2

Определение крахмала в гофрокартоне

Метод обработки	Количество крахмала, кг/т	
	Картон АЦБК	Картон ББФ
Криомеханическая	19,0±0,8	32,0±1,0
Механическое разволокнение в воде:		
волокнистая масса	9,7±0,5	21,4±0,7
раствор	6,2±0,3	6,8±0,2
<i>Всего</i>	15,9±0,8	28,2±0,9

Образец картона ББФ был полностью из макулатуры. Для картоно-бумажной продукции, изготовленной с добавлением макулатуры, неясным остается количество вторичных волокон в композиции, число предыдущих циклов переработки, уровень содержания крахмала, добавленного и оставшегося в массе макулатуры.

При криомеханической обработке благодаря большему разрушению волокон по сравнению с механическим разволокнением для действия амилолитических ферментов становится доступно дополнительное количество крахмала, вследствие чего криомеханическая обработка позволила определить на 12...16 %

больше крахмала, чем в случае предварительного разволокнения в воде. Для определения содержания крахмала в картоне необходимо применение химических реагентов, обеспечивающих экстракцию крахмала из структуры волокон.

Волокна макулатурной массы подвергаются необратимым изменениям по ходу переработки, что изменяет и характеристики волокон в сравнении с первичным волокном. Макулатурную массу требуется фракционировать с целью повышения качества ее подготовки. Получают, как правило, ДВФ и КВФ. В первые попадают длинные хвойные сульфат-целлюлозные волокна, отличающиеся большей длиной и низкой степенью помола. Разрушенные сульфат-целлюлозные волокна и короткие волокна лиственной нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы формируют КВФ.

Чтобы извлечь крахмал из волокон максимально полно, необходимо провести обработку раствором щелочи. Ее применение обусловлено тем, что в щелочи волокно набухает, «раскрывается», крахмал, содержащийся в волокне, переходит в раствор практически без разрушения.

Для щелочной экстракции (ЩО) крахмала использовали раствор NaOH концентрацией 5 %. Выход волокна после щелочной экстракции составил для ДВФ 83,0 %, для КВФ – 81,8 %. Результаты испытаний на приборе FiberTester волокон фракций ДВФ и КВФ до и после экстракции раствором NaOH представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика волокон ДВФ и КВФ

Фракция	Стадия	Средняя длина, мм	Средняя ширина, мкм
ДВФ	До ЩО	1,55	28,0
	После ЩО	1,42	30,0
КВФ	До ЩО	1,21	27,1
	После ЩО	1,13	28,8

Волокна в щелочи набухают, что приводит к увеличению ширины волокна и его некоторому укорочению. Особенно сильно набухают волокна КВФ, о чем свидетельствуют более значительные изменения характеристик этих волокон по сравнению с характеристиками волокон ДВФ.

Волокна КВФ обладают большей кристалличностью по сравнению с волокнами ДВФ (табл. 4).

Таблица 4

Определение кристалличности волокнистых фракций

Фракция	Обработка	Кристалличность, % (дифрактометр)
КВФ	–	57,3
	ЩО	53,4
ДВФ	–	54,7
	ЩО	53,1

Высушивание приводит к увеличению значения кристалличности фракций макулатурной массы, что связано с усадкой и орогованием волокон. Степень кристалличности фракций после щелочной обработки стала меньше.

Это обусловлено действием щелочи: волокна набухают в ширину, степень упорядоченности уменьшается. Компоненты крахмала также обладают кристаллическостью. Следовательно, может наблюдаться определенная степень упорядоченности амилозы при упаковке крахмала в структуре ороговевшего волокна.

Определение крахмала в гофрокартоне по методике SCAN. Поскольку нам известно, что картон АЦБК произведен из первичных полуфабрикатов, расход крахмала на производстве, равный 22,5 кг/т, возьмем за 100 % содержания крахмала в данном картоне.

В первой серии опытов анализ проводили в соответствии с методикой SCAN (табл. 5, серия опытов 1). В картоне АЦБК определили 60 % крахмала от добавленного на производстве. Таким образом, не весь крахмал был извлечен при щелочной экстракции.

В картоне ББФ определено в 2 раза больше крахмала, чем было добавлено при его производстве. Можно предполагать, что макулатура, из которой произведен картон, содержала значительное количество крахмала, который остался на волокне с предыдущих циклов производства. Ороговение целлюлозных волокон препятствует удалению крахмалопродуктов из вторичных волокон. Макулатура, сырье для промышленных образцов картона, содержит неизвестное количество крахмала, из-за чего возникают проблемы анализа уровня крахмала и оценки точности его определения.

Поскольку за один цикл щелочной экстракции извлечь весь крахмал не получилось, была проведена вторая серия опытов, в которой осуществили две последовательные экстракции щелочью в соответствии с методикой SCAN (табл. 5, серия опытов 2). Дополнительный цикл обработки позволил извлечь еще 3,3 кг/т крахмала из картона АЦБК и 8,3 кг/т из картона ББФ.

Таблица 5

Определение крахмала в гофрокартоне по методике SCAN

Серия опытов	Количество крахмала, кг/т	
	Картон АЦБК	Картон ББФ
1	13,4±0,4	30,7±0,7
2	16,7±0,5	39,0±0,8

Часть крахмального связующего, использованного для склеивания слоев гофрокартона, удалось определить за счет его доступности для экстракции. Но уже после первого цикла производства, крахмал, вероятно, оказался «упакован» внутри структуры клеточных стенок из-за процесса сжатия и усадки волокон при высушивании.

Щелочная обработка не позволила полностью извлечь крахмал. В картоне АЦБК удалось определить только 74 % крахмала, добавленного на стадии производства. Отсутствие стадии разволокнения и короткая продолжительность стадии щелочной экстракции приводят к тому, что структура картона практически сохранена, доступ щелочного реагента к волокнам внутри листа и внутрь самих волокон затруднен. Для ускорения и интенсификации процесса экстракции, а также извлечения крахмала из некоторых композитов применяют температуру 95 °С, что также сокращает продолжительность обра-

ботки. Используют термостабильные амилазы, а для экстракции крахмала из картона – высокотемпературную щелочную обработку, которая может приводить к деструкции компонентов частично разрушенного крахмала.

Чтобы убедиться, что обработка по методике SCAN приводит к деструкции продуктов неполного гидролиза крахмала, был проведен контрольный эксперимент. С помощью препарата α -амилазы получили раствор частично разрушенного крахмала. Первую пробу обрабатывали в щелочной среде по методике SCAN с последующей нейтрализацией щелочи, вторую пробу кипятили для инактивации фермента. Далее осуществляли полный ферментативный гидролиз, устанавливали концентрации глюкозы и крахмала в растворе. В первой пробе, с проведенной щелочной обработкой, было определено только 22 % крахмала от крахмала, определенного во второй пробе, т. е. значительная доля частично гидролизованного крахмала подверглась деструкции и не может быть обнаружена данным методом.

Определение крахмала в гофрокартоне по методике САФУ. Поскольку условия щелочной обработки по методике SCAN не позволяют обнаружить весь крахмал, нами было предложено изменить условия щелочной обработки, а также ввести стадию разволокнения картона для обеспечения доступа щелочи ко всем волокнам исследуемых образцов. Количество крахмала в образцах картона рассчитывали как сумму количеств крахмала, определенных в разволокненной массе и фильтрате. И в волокне, и в воде крахмал находили по методике САФУ (табл. 6). Данные по определению крахмала в картоне АЦБК с применением этого метода были представлены в работе [10]. В табл. 6 обобщены результаты по картонам АЦБК и ББФ.

Таблица 6

Определение крахмала в гофрокартоне после разволокнения

Стадия определения	Количество крахмала, кг/т	
	Картон АЦБК	Картон ББФ
В волокне, I цикл экстракции	15,8±0,7	35,5±0,6
В волокне, II цикл экстракции	0,2±0,1	6,1±0,3
В воде	6,8±0,3	6,6±0,3
<i>Сумма</i>	22,8±0,6	48,2±0,7

При разволокнении образцов картонов АЦБК и ББФ в воду перешло примерно равное количество крахмала, при этом его общее содержание в картоне ББФ более чем в 2 раза выше, чем в картоне АЦБК. Таким образом, можно сделать вывод, что крахмал в составе картона ББФ менее доступен для механического удаления при разволокнении, поскольку существенная его доля находится внутри структуры волокон, накопивших крахмал предыдущих циклов производства.

При одном цикле щелочной обработки по методике САФУ (табл. 6, I цикл экстракции) было определено 70 % крахмала, добавленного на стадии производства, в картоне ББФ – 74 % от общего количества крахмала, найденного в ходе эксперимента. Промытое волокно после первой щелочной экстракции подвергли второй щелочной обработке с теми же условиями. В образце картона АЦБК дополнительно был извлечен 1 % крахмала от общего количества,

в образце картона ББФ – 13 % от общего найденного количества. Таким образом, крахмал, содержащийся во вторичных волокнах, менее доступен для щелочной экстракции.

В картоне АЦБК по методике САФУ с двумя стадиями щелочной экстракции удалось определить 100 % крахмала, добавленного на стадии производства. В картоне ББФ – 48,2 кг/т крахмала, что на 19 % больше, чем по методике SCAN.

Заключение

Главной сложностью определения крахмала в картоне и бумаге является его труднодоступность для экстракции в раствор. Пористая структура целлюлозных волокон, их сжатие и ороговение при сушке становятся основными причинами закрепления крахмалопродуктов в структуре волокна. Использование таких методов, как разволокнение или разрушение волокон в жидком азоте, является недостаточным для перевода крахмала в раствор: удается определить только 70 и 84 % соответственно от количества крахмала, добавленного на стадии производства для гофрокартона из первичных полуфабрикатов. Необходимо применение щелочных реагентов.

Щелочная экстракция по стандартной методике SCAN-P 91:09 SCAN-W 13:09 не только недостаточна для экстракции всего крахмала, но и ведет к деструкции частично гидролизованного крахмала, хотя он также имеет влияние на технологические параметры бумажных фабрик. Для картона АЦБК по данной методике удалось определить 74 % крахмала.

Практически весь крахмал, который содержится в гофрокартоне и добавлялся на стадии производства, можно определить по методике САФУ, включающей в себя стадию разволокнения, две стадии экстракции крахмала (5 %-й раствор NaOH, 2 ч, 20 °C), нейтрализацию, ферментативный гидролиз до глюкозы и определение глюкозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск: АГТУ, 2007. 1118 с. Dul'kin D.A., Spiridonov V.A., Komarov V.I. *Current State and Prospects of the Use of Recycled Fiber from Waste Paper in the Global and Domestic Paper Industry*. Arkhangelsk, ASTU Publ., 2007. 1118 p.

2. Дьякова Е.В., Дулькин Д.А., Комаров В.И. Переработка макулатуры. Архангельск: АГТУ, 2009. 172 с. D'yakova E.V., Dul'kin D.A., Komarov V.I. *Waste Paper Recycling*. Arkhangelsk, ASTU Publ., 2009. 172 p.

3. Залевская Ю.М., Белик Е.С., Бурмистрова М.В. Проблема очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности // Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика. 2015. Т. 1. С. 137–144. Zalevskaya Yu.M., Belik E.S., Burmistrova M.V. *Wastewater Treatment Pulp and Paper Industry. Proceedings of the XIII All-Russian Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduate Students and Young Scientists "Ecology, Scientific and Technological Progress. Urban Studies"*. Perm, PNRPU, 2015, vol. 1, pp. 137–144.

4. Лапин В.В., Смоляков А.И., Кудрина Н.Д. Загрязнения в бумажной массе из 100 % макулатуры: влияние на степень помола и прочность бумаги и картона // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2001. № 7-8. С. 32–34. Lapin V.V., Smolyakov A.I., Kudrina N.D. *Impurities in Paper Pulp Made of 100 % Waste Paper: Influence on the Degree of Grinding and Strength of Paper and Cardboard*. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2001, no. 7-8, pp. 32–34.

5. Лапин В.В., Смоляков А.И., Кудрина Н.Д. Проблема прочностных свойств бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев из 70...100 % макулатуры: роль помола // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2002. № 9-10. С. 32–34. Lapin V.V., Smolyakov A.I., Kudrina N.D. The Problem of Strength Properties of Corrugated Paper and Cardboard for Liners of 70–100 % Waste Paper: The Role of Grinding. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2002, no. 9-10, pp. 32–34.

6. Михайлова О.С., Крякунова Е.В., Канарский А.В., Казаков Я.В., Дулькин Д.А. Влияние ферментативной обработки крахмала картофельного на физико-механические свойства бумаги // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 4. С. 203–207. Mihailova O.S., Kryakounova E.V., Kanarskii A.V., Kazakov Y.V., Dulkin D.A. Effect of Enzymatic Treatment of Potato Starch on the Physical and Mechanical Properties of Paper. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, vol. 18, no. 4, pp. 203–207.

7. Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: моногр. Архангельск: САФУ, 2013. 364 с. Novozhilov E.V. *Application of Enzyme Technologies in Pulp and Paper Industry*. Arkhangelsk, NArFU Publ., 2013. 364 p.

8. Фляте Д.М. Свойства бумаги. 5-е изд., стер. СПб.: Лань, 2012. 384 с. Flyate D.M. *Properties of Paper*. Saint Petersburg, Lan' Publ., 2012. 384 p.

9. Хадыко И.А., Казаков Я.В., Новожилов Е.В., Канарский А.В. Применение ферментов для оценки биodeградации материалов экспресс методом // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17, № 13. С. 277–280. Khadyko I.A., Kazakov Y.V., Novozhilov E.V., Kanarskii A.V. The Use of Enzymes for the Assessment of Biodegradation of Materials by the Express Method. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2014, vol. 17, no. 13, pp. 277–280.

10. Хадыко И.А., Новожилов Е.В., Пригодич Я.А., Канарский А.В. Ферментативный метод определения крахмала в бумаге и картоне // Вестн. технол. ун-та. 2017. Т. 20, № 7. С. 156–159. Khadyko I.A., Novozhilov E.V., Prigodich Y.A., Kanarskiy A.V. Enzymatic Method for Determination of Starch in Paper and Cardboard. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2017, vol. 20, no. 7, pp. 156–159.

11. Alexandersson T. *Water Reuse in Paper Mills. Measurements and Control Problems in Biological Treatment*. Licentiate Thesis. Lund, Sweden, Lund University, 2003. 126 p.

12. Bacerra V., Odermatt J. Direct Determination of Cationic Starches in Paper Samples Using Analytical Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, vol. 105, pp. 348–354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.024>

13. Bogolitsyn K.G., Zubov I.N., Gusakova M.A., Chukhchin D.G., Krasikova A.A. Juniper Wood Structure under the Microscope. *Planta*, 2015, vol. 241, iss. 5, pp. 1231–1239. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00425-015-2252-1>

14. Hernadi A., Lele I. Improving the Recycled Fibre Performance by Means of α -Amylase Treatment. *Papiripar*, 2004, vol. 48, no. 3, pp. 97–106.

15. Hubbe M.A., Venditti R.A., Rojas O.J. What Happens to Cellulosic Fibers during Papermaking and Recycling? A Review. *BioResources*, 2007, vol. 2(4), pp. 739–788. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.2.4.739-788>

16. SCAN-P 91:09 SCAN-W 13:09. *Paper, Board and Process Waters – Starch Content*. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, 2008. 10 p.

17. TAPPI/ANSI T 419 Om-18. *Starch in Paper*. ANSI, 2011. 6 p.

18. Topgaard D., Söderman O. Changes of Cellulose Fiber Wall Structure during Drying Investigated Using NMR Self-Diffusion and Relaxation Experiments. *Cellulose*, 2002, vol. 9, iss. 2, pp. 139–147. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1020158524621>

19. Wistara N., Young R.A. Properties and Treatments of Pulps from Recycled Paper. Part I. Physical and Chemical Properties of Pulps. *Cellulose*, 1999, vol. 6, iss. 4, pp. 291–324. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1009221125962>