

УДК 631.0.861.16

Разработка способа получения пищевых волокон из соломы пшеницы и шелухи овса

**Б.Н. Кузнецов^{а,б*}, В.Г. Данилов^а, О.В. Яценкова^а,
Е.Ф. Ибрагимова^а, Н.М. Иванченко^а**

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 Россия*

^б *Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия*¹

Received 20.05.2009, received in revised form 27.05.2009, accepted 04.06.2009

Установлено влияние условий осуществления процесса каталитической делигнификации соломы пшеницы и шелухи овса смесью уксусной кислоты и пероксида водорода на выход и состав получаемых волокнистых продуктов (ВП). Использование дополнительных стадий отбеливания волокнистого продукта сначала раствором NaOH, а затем H₂O₂ снижает содержание остаточного лигнина в ВП из соломы пшеницы до 2,0-2,7 % мас. и из шелухи овса до 0,6-1,0 % мас., а также сокращает общий расход пероксида водорода при сохранении высокого выхода ВП. Основные характеристики получаемых волокнистых продуктов соответствуют стандартам, предъявляемым к пищевым волокнам.

Ключевые слова: пищевые волокна, каталитическая делигнификация, солома пшеницы, шелуха овса, свойства.

Пищевые волокна (ПВ) широко применяются в современных технологиях производства здоровых продуктов питания [1]. ПВ улучшают процессы пищеварения, нормализуют холестериновый обмен, восстанавливают функцию печени, что связано с их способностью связывать и выводить из организма продукты метаболизма, ионы тяжелых металлов и другие вредные вещества [2].

Сырьем для получения ПВ служат зерна злаков, овощи, фрукты и другие виды пищевых веществ. Сырьевую базу для производства пищевых волокон можно существенно расширить и удешевить путем разработки

эффективных методов получения ПВ из непищевого растительного сырья, например из отходов переработки зерна, стеблей злаковых культур, древесины.

Пищевые волокна пищевого и непищевого растительного сырья в основном состоят из одних и тех же биополимеров: целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина [3]. Это обстоятельство позволяет использовать методы химической обработки непищевого лигноцеллюлозного сырья для получения ПВ с требуемым комплексом свойств. С этой целью применяются растворы минеральных кислот, щелочей, пероксидов и других химических веществ, обла-

* Corresponding author E-mail address: bnk@icct.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

дающих способностью разрушать структуру клеточных стенок [4]. В процессе обработки происходит частичная деструкция гемицеллюлоз и лигнина, удаляется значительная часть низкомолекулярных веществ, что приводит к повышению удельной поверхности и сорбционной способности получаемых ПВ по сравнению с исходным сырьем.

Крупномасштабным лигноцеллюлозным отходом является солома злаковых культур. Ежегодно только в Российской Федерации накапливается более 200 млн т соломы. Частично ее используют для кормления сельскохозяйственных животных, в основном крупнорогатого скота, но большая часть соломы сжигается. Овес в настоящее время – основная зернофуражная культура, и на предприятии по переработке овса мощностью 50 т в сутки образуется 15 т отходов – лузги (шелухи) овса. Поскольку лузга овса имеет низкую плотность (200 кг/м³) и транспортировать её нерентабельно, она сжигается, используется в качестве подстилки животным или для мульчирования почвы.

Целью настоящей работы стало изучение возможности применения ранее разработанного экологически безопасного метода получения микрокристаллической целлюлозы из древесины хвойных и лиственных пород деревьев для переработки соломы пшеницы и шелухи овса в пищевые волокна. Указанный метод основан на процессе каталитической делигнификации древесного сырья в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» [5].

Методика эксперимента

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухую солому пшеницы и шелуху овса с размером частиц 3-5 см. Химический состав соломы (% мас.): целлюлоза 48,7; лигнин 21,4; гемицеллюлозы 23,2;

экстрактивные вещества 2,6; зола 4,1. Химический состав шелухи овса (% мас.): целлюлоза 33,9; лигнин 19,2; гемицеллюлозы 40,1; экстрактивные вещества 4,7; зола 2,1. Шелуха овса содержит больше гемицеллюлоз, чем солома пшеницы. Отличительной особенностью соломы и шелухи считается наличие жировоскового слоя, локализованного на поверхности стеблей соломы и оболочек шелухи овса, который выполняет защитную функцию. Это затрудняет процесс делигнификации сырья и вызывает необходимость использовать дополнительные стадии отбелки при переработке соломы и шелухи в пищевое волокно с пониженным содержанием лигнина.

В настоящей работе для получения пищевого волокна использовали два метода (рис. 1). Один из них основан на каталитической делигнификации соломы пшеницы и шелухи смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора с последующей отбелкой волокнистого продукта смесью $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}_2$. Другой метод включал дополнительную стадию обработки полученного волокнистого продукта 0,1 н NaOH перед отбелкой смесью $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Каталитическую делигнификацию сырья проводили смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии 2 % мас. H_2SO_4 сернокислотного катализатора. Исходные компоненты (уксусная кислота, пероксид водорода, дистиллированная вода и серная кислота) смешивали заранее в отдельной емкости в необходимом соотношении. Для приготовления реакционных растворов использовались уксусная кислота марки «хч» по ГОСТ 61-75, пероксид водорода по ГОСТ 177-88, вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, серная кислота по ГОСТ 4204-77.

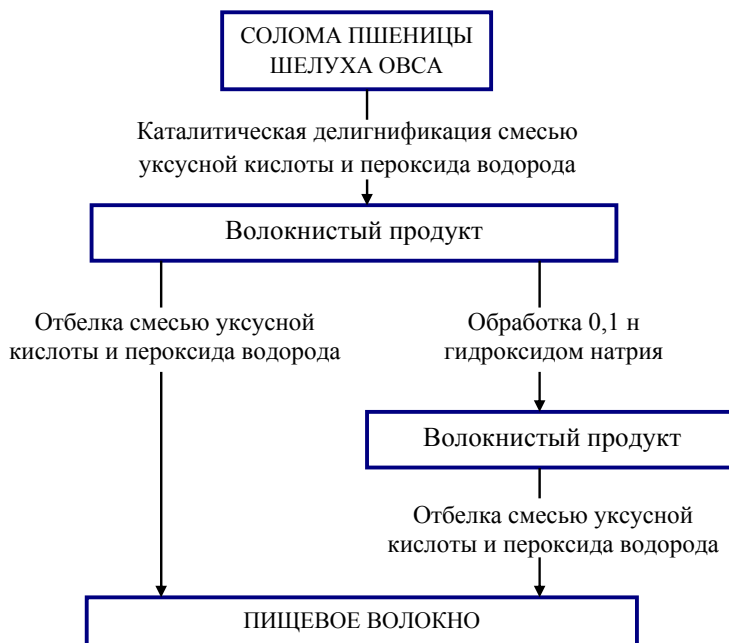


Рис. 1. Схема получения пищевого волокна из соломы пшеницы и шелухи овса

Процессы делигнификации сырья и отбеливания волокнистых продуктов осуществляли в реакторах из нержавеющей стали объемом 0,2 л по методике, описанной в [6]. Температурный режим процесса в реакторах обеспечивался электрошкафом с точностью поддержания температуры ± 2 °С.

Концентрация сернокислотного катализатора во всех экспериментах составляла 2 % мас.

Для снижения расхода пероксида водорода, а также увеличения выхода ПВ была использована предварительная обработка волокнистого продукта 0,1 н NaOH перед стадией его отбеливания смесью уксусной кислоты и пероксида водорода. Полученный волокнистый продукт отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, высушивали при температуре (103 ± 2) °С.

Волокнистый продукт анализировали на содержание целлюлозы и лигнина по стандартным методикам [7]. Анализ его

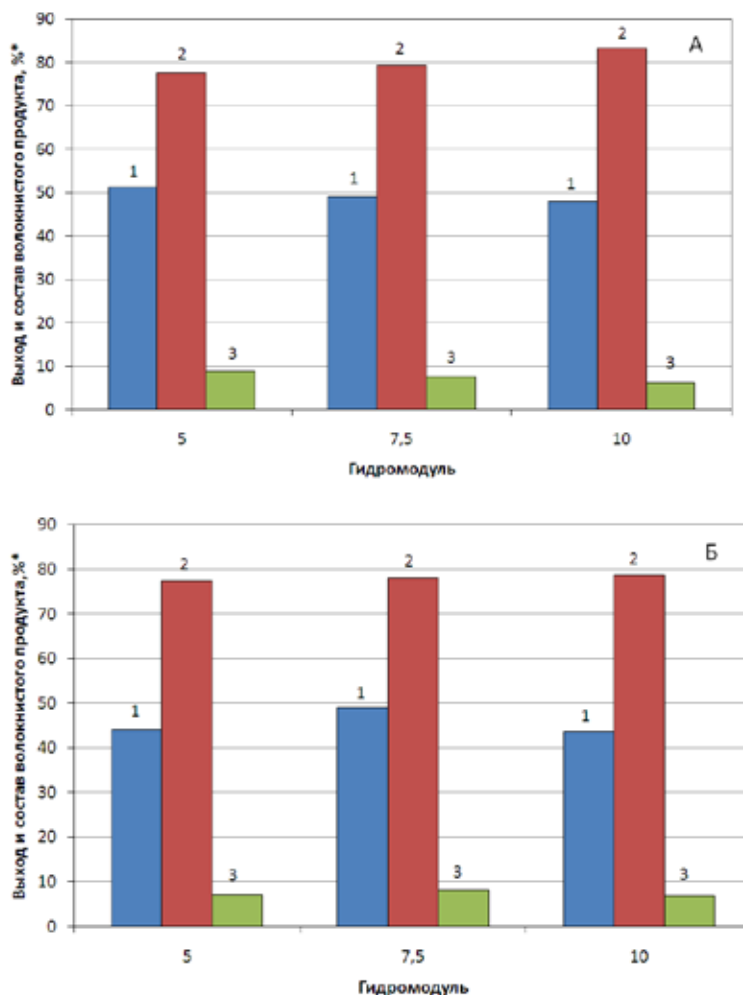
надмолекулярной структуры проведен методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии.

Использовали дифрактометр ДРОН-4 с Cu K α монохроматизированным излучением. Съёмку дифрактограмм осуществляли в интервале углов 2θ от 10 до 60 ° с шагом 0,02 ° и временем накопления импульсов в точке 4 с.

ИК-спектры сняты на спектрометре ИК-Фурье (Vector 22) в области длин волн 400 – 4000 см⁻¹. Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS/IR (версия 2.2). Образцы для съёмки весом 3 мг запрессовывали в матрицу из бромистого калия.

Результаты и обсуждение

Изучено влияние условий проведения процесса каталитической делигнификации соломы пшеницы и шелухи овса смесью уксусной кислоты и пероксида водорода (температуры, гидромодуля и продолжительности



* Выход продукта – % от массы а.с. соломы, содержание целлюлозы и лигнина - % от массы а.с. продукта

Рис. 2. Влияние гидро модуля процесса каталитической делигнификации соломы пшеницы на выход волокнистого продукта (1), содержание в нем целлюлозы (2) и лигнина (3). А – температура 120 °С, Б – 130 °С, продолжительность процесса 2,5 ч

Состав реакционной смеси: CH_3COOH 23,6 % мас. + H_2O_2 6,4 % мас. + H_2SO_4 2 % мас.

обработки) на выход и состав получаемых волокнистых продуктов.

Максимальный выход волокнистого продукта из соломы пшеницы (до 51,2 % мас.) получен при температуре процесса 120 °С и гидро модуле 5 (рис. 2). Минимальному количеству остаточного лигнина в продукте (6,2 % мас.) соответствует гидро модуль 10.

Полученное волокно имеет темно-серый цвет из-за повышенного содержания лигнина.

Для дальнейшего снижения концентрации остаточного лигнина в волокнистом продукте, полученном каталитической делигнификацией соломы, применяли дополнительные стадии его отбеливания смесью уксусной кислоты и пероксида водорода, а также водным раствором гидроксида натрия.

Применение стадии отбеливания волокнистого продукта смесью уксусной кислоты (25,8 % мас.) и пероксида водорода (4,2 % мас.)

Таблица 1. Влияние условий двухстадийной обработки соломы пшеницы на выход и состав волокнистых продуктов

Условия обработки соломы						Выход пищевого волокна, % *	Содержание в волокне, %**	
Каталитическая делигнификация			Отбелка смесью уксусной кислоты и пероксида водорода				целлюлозы	лигнина
T, °C	ГМ	τ, ч	T, °C	ГМ	τ, ч			
120	10	2	120	10	2	30,6	86,4	2,5
120	7,5	2	120	10	2	33,4	81,7	2,6
120	7,5	2,5	120	10	2	31,6	82,3	2,6
120	5	2,5	120	10	2	38,7	80,1	3,0
130	10	2	120	10	2	32,3	83,0	2,4
130	10	2,5	120	10	2	29,4	83,6	2,0
130	7,5	2,5	120	10	2	38,9	80,7	2,7
130	5	2,5	120	10	2	40,8	78,5	2,9

* – от массы а.с. соломы; ** – от массы а.с. продукта.

Состав реакционной смеси для стадии каталитической делигнификации: CH_3COOH 23,6% мас. + H_2O_2 6,4% мас. + H_2SO_4 2% мас.; для последующей стадии обработки: CH_3COOH 25,8% мас. + H_2O_2 4,2% мас. ГМ - гидромодуль

Таблица 2. Влияние условий трехстадийной обработки соломы пшеницы на выход и состав пищевого волокна

Условия обработки соломы									Выход пищевого волокна, %*	Содержание в волокне, %**	
Каталитическая делигнификация			Обработка щелочью			Отбелка смесью уксусной кислоты и пероксида водорода				целлюлозы	лигнина
T, °C	ГМ	τ, ч	T, °C	ГМ	τ, ч	T, °C	ГМ*	τ, ч			
120	10	3	120	10	2	100	10	4	37,9	79,1	2,0
120	7,5	3	120	10	2	100	10	4	46,9	82,0	2,1
120	5	3	120	10	2	100	10	4	41,4	78,1	2,7
130	10	3	120	10	2	100	10	4	32,3	81,1	2,3
130	7,5	3	120	10	2	100	10	4	39,9	82,3	1,9
130	5	3	120	10	2	100	10	4	43,6	76,2	2,5

* – от массы а.с. соломы; ** – от массы а.с. продукта.

Состав реакционной смеси для стадии каталитической делигнификации: CH_3COOH 25,8 % мас. + H_2O_2 4,2 % мас. + H_2SO_4 2 % мас.; для стадии обработки щелочью: 0,1 н NaOH; для стадии отбелки: CH_3COOH 25,8 % мас. + H_2O_2 4,2 % мас.

при температуре 120 °С, гидромодуле 10, продолжительности 2 часа снижает выход волокнистого продукта и содержание в нем остаточного лигнина (табл. 1). Максимальный выход пищевого волокна составляет 40,8 % мас. при гидромодуле стадии делигнификации, равном 5.

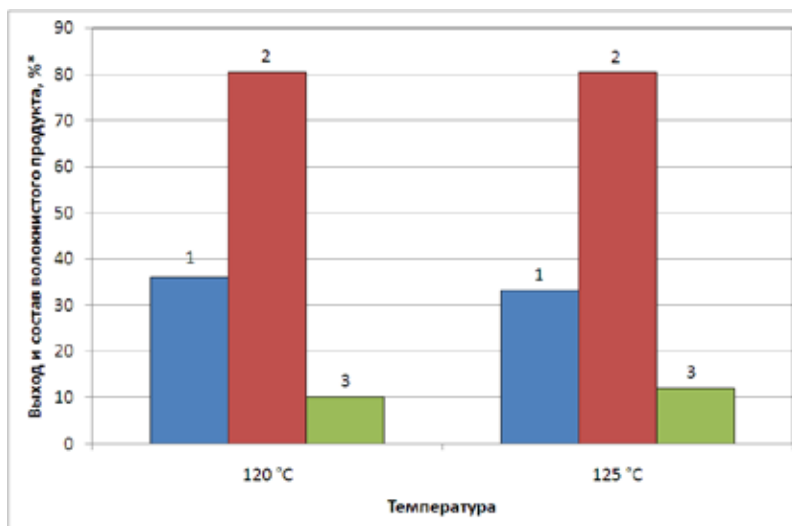
Однако волокнистые продукты, полученные при пониженном гидромодуле делигнификации, имеют повышенное содержание остаточного лигнина (до 3 % мас.) из-за усиления процессов конденсации лигнина при пониженном гидромодуле [8].

Таблица 3. Влияние гидромодуля и продолжительности каталитической делигнификации шелухи овса на выход и состав волокнистых продуктов

Условия делигнификации			Выход волокнистого продукта, %*	Содержание в продукте, %**	
T, °C	гидромодуль	τ, ч		целлюлозы	лигнина
120	10	2	39,4	71,3	10,3
120	7,5	2	40,3	73,8	11,5
120	5	2	42,7	56,1	17,7
120	10	3	31,7	74,4	10,4
120	7,5	3	32,2	79,7	10,8
120	5	3	35,2	74,6	11,8

* – от массы а.с. шелухи; ** – от массы а.с. волокнистого продукта.

Состав реакционной смеси: CH₃COOH 24,7 % мас. + H₂O₂ 5,3 % мас. + H₂SO₄ 2 % мас.



* Выход продукта – % от массы а.с. шелухи, содержание целлюлозы и лигнина - % от массы а.с. продукта

Рис. 3. Выход волокнистого продукта (1), полученного каталитической делигнификацией шелухи овса, и содержание в нем целлюлозы (2) и лигнина (3).

Условия процесса: состав реакционной смеси: CH₃COOH 23,6 % мас. + H₂O₂ 6,4 % мас. + H₂SO₄ 2 % мас., гидромодуль 10, продолжительность 3 ч

Суммарный расход пероксида водорода в двухстадийном процессе составляет 2,1-2,8 г на 1 г пищевого волокна. Для того чтобы уменьшить расход пероксида водорода, предложено использовать дополнительную стадию обработки волокнистого продукта 0,1 н NaOH при температуре 120 °C, гидромодуле 10 в течение 2 ч (табл. 2).

Применение дополнительной стадии обработки волокнистого продукта водным рас-

твором гидроксида натрия позволяет сократить расход пероксида водорода на 20 % при сохранении высокого выхода пищевого волокна (до 46,9 % от массы а.с. соломы), содержащего 2,0-2,5 % мас. остаточного лигнина.

Было изучено влияние условий процесса каталитической делигнификации шелухи овса смесью «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор» (температуры, гидромодуля, кон-

Таблица 4. Влияние условий трехстадийной обработки шелухи овса на выход пищевого волокна и содержание в нем лигнина

Условия обработки шелухи									Выход пищевого волокна, %*	Содержание лигнина в волокне, %**
Каталитическая делигнификация			Обработка щелочью			Отбелка смесью уксусной кислоты и пероксида водорода				
T, °C	ГМ	τ, ч	T, °C	ГМ	τ, ч	T, °C	ГМ	τ, ч		
120	10	3	120	10	2,0	100	10	3	28,5	0,8
120	7,5	3	120	10	2,0	100	10	3	29,0	0,9
120	5	3	120	10	2,0	100	10	3	31,7	1,0
125	10	3	120	10	2,0	100	10	3	23,3	0,6
125	7,5	3	120	10	2,0	100	10	3	25,4	0,6
125	5	3	120	10	2,0	100	10	3	30,2	0,9

* – от массы а.с.шелухи, ** – от массы а.с. пищевого волокна.

Состав реакционной смеси (% мас.): для стадии каталитической делигнификации: CH_3COOH 24,7, H_2O_2 5,3, H_2SO_4 2,0; для стадии обработки щелочью: 0,1 н NaOH; для стадии отбелки: CH_3COOH 25,8, H_2O_2 4,2. ГМ- гидромодуль

центрации пероксида водорода, продолжительности) на выход и состав волокнистых продуктов (табл. 3).

Обнаружено, что в ранее установленных [5] оптимальных условиях процесса делигнификации древесных опилок (температура 120 °С, состав делигнифицирующей смеси: CH_3COOH 24,7 % мас. + H_2O_2 5,3 % мас. + H_2SO_4 2 % мас.) выход волокнистого продукта из шелухи овса и содержание в нем лигнина снижаются с ростом гидромодуля от 5 до 10. Однако при использовании одностадийного метода каталитической делигнификации шелухи овса не удалось получить волокнистый продукт с содержанием лигнина менее 10 % мас. при выходе продукта 33,2-36,0 % мас. (рис. 3).

Для повышения степени делигнификации шелухи овса был использован трехстадийный процесс, включающий обработку волокнистого продукта каталитической делигнификации сначала 0,1 н NaOH, а затем смесью уксусной кислоты и пероксида водорода. Обработка раствором щелочи позволяет удалить жировосковые вещества из волокнистого продукта, что облегчает его отбелку

смесью $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ (табл. 4). Использование трехстадийного метода делигнификации позволяет получить из шелухи овса пищевое волокно с остаточным содержанием лигнина менее 1 % мас. При этом выход волокнистого продукта достигает 31,7 % от массы абсолютно сухой шелухи овса.

Методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии установлено, что надмолекулярная структура волокнистых продуктов из соломы пшеницы и шелухи овса аналогична надмолекулярной структуре древесной целлюлозы и ее кристаллическая решетка является моноклинной [9].

Заключение

Изучена возможность применения ранее разработанного метода делигнификации древесного сырья в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор» для переработки лигноцеллюлозных отходов в пищевые волокна.

Установлено влияние условий осуществления процесса каталитической делигнификации соломы пшеницы и шелухи овса на выход и состав получаемых волокнистых

продуктов. При использовании ранее выявленных оптимальных параметров каталитической делигнификации древесных опилок смесью уксусной кислоты и пероксида водорода не удалось получить из указанных видов растительного сырья качественных волокнистых продуктов с низким содержанием остаточного лигнина. Однако использование дополнительных стадий обработки волокнистого продукта, полученного каталитической делигнификацией соломы пшеницы и шелухи овса сначала 0,1 н раствором гидроксида натрия, а затем смесью 25,8 %-й уксусной кислоты и 4,2 % пероксида водорода, обеспечивает снижение содержания остаточного лигнина в твердом продукте из соломы пше-

ницы до 2,0-2,7 % мас. и из шелухи овса – до 0,6-1,0 % мас.

Обработка волокнистого продукта водным раствором NaOH позволяет сократить расход H_2O_2 на 20 % при сохранении высокого выхода продукта (свыше 40 % мас. для соломы пшеницы и около 30 % мас. для шелухи овса. По своим характеристикам получаемые волокнистые продукты соответствуют требованиям, предъявляемым к пищевым волокнам.

Пищевые волокна, полученные разработанным методом из растительных отходов, могут применяться в производстве хлебобулочных, кондитерских, колбасных изделий, консервированных продуктов вместо ПВ из пищевого сырья.

Список литературы

1. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.Н. Пищевые добавки. – М.: Колос, 2001.
2. Steigman A. All Dietary Fiber is Fundamentally Functional. *Cereal Foods World*. 2003. V. 48, N 3. P. 128-132.
3. Черно Н.К., Адамовская К.Д., Лобочкая Л.Л. Полисахарид-лигнинные комплексы нетрадиционного для пищевой промышленности сырья и их свойства // *Химия древесины*. – 1991. – №3. – С.95-98.
4. Дудкин М.С., Казанская И.С., Базилевский А.С. Пищевые волокна // *Химия древесины*. – 1984. – №2. – С.3-6.
5. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N. et al. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in “acetic acid – hydrogen peroxide – water” medium. *Chemistry for Sustainable Development*. 2003. V. 1. P.141-147.
6. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Ибрагимова Е.Ф. Способ получения микрокристаллической целлюлозы из соломы злаковых: Патент № 2312110 (РФ). Опубл. 10.12.2007. Бюл. № 34.
7. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
8. Sano Y., Maeda H., Sakashita Y. Pulping of wood at atmospheric pressure. I. Pulping of hardwoods with aqueous acetic acid containing a small amount of organic acid. *J. Jap. Wood Res. Soc.* 1989.V.35, №11. P. 991-995.
9. Фенгел Д., Вегенер Г. М. Древесина: химия, ультраструктура, реакции: Пер. с англ. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 512 с.

Development of Method of Food Fibers Obtaining from Wheat Straw and Oats Husk

**Boris N. Kuznetsov^{a,b}, Vladimir G. Danilov^a,
Olga V. Yatsenkova^a, Ekaterina F. Ibragimova^a
and Natalia M. Ivanchenko^a**

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42 K. Marx, Krasnoyarsk, 660049 Russia
Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Influence of operating conditions of wheat straw and oats husk catalytic delignification by acetic acid – hydrogen peroxide mixture on the yield and composition of obtained fiber products (FP) was investigated. The use of additional stages of FP bleaching firstly by NaOH solution and then by H₂O₂ decreases the content of residual lignin in FP from wheat straw up to 2.0-2.7 % mas. and from oats husk up to 0.6-1.0 % mas. and reduces the total hydrogen peroxide expenses at conservation of FP yield. Main characteristics of produced fiber products correspond to qualifying standards of food fibers.

Keywords: food fibers, catalytic delignification, wheat straw, oats husk, properties.
