

КИНЕТИКА КИСЛОТНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ В МОНОСАХАРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОРМОВЫХ ДОБАВОК И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД

Г.Л. Олиференко¹, А.Н. Иванкин¹, Ю.Н. Жилин¹, О.П. Прошина¹, А.Н. Зарубина¹, Н.Л. Вострикова², А.В. Куликовский², М.И. Бабурина²

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), 141005, Московская область, г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1
²ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН», 109316, Москва, ул. Талалихина, д. 26

oliferenko2@inbox.ru

Проблема переработки полисахаридов растительных тканей методом гидролиза в простые сахара и получение на их основе ценных пищевых и кормовых продуктов имеет важное народнохозяйственное значение и является актуальной. Проведено изучение кинетики химической дегградации древесной биомассы для последующего получения компонентов питательных микробиологических сред и кормов сельскохозяйственных животных. В качестве объектов исследования использовали опилки древесины сосны *Pinus sylvestris* в возрасте 55 лет и опилки дуба *Quercus robur* в возрасте 120 лет. Гидролиз древесных опилок осуществляли разбавленной серной кислотой при температуре кипения раствора 90...105 °С в течение 0...6 ч. Определение содержания углеводов в гидролизатах проводили хроматографическим методом с использованием электрохимического детектора. Общее количественное содержание углеводов в гидролизатах определяли в пересчете на глюкозу спектрофотометрическим методом с антроновым реактивом. Исследования показали, что выбранные условия гидролиза позволяют за 0,5 ч высвободить из гемицеллюлозы примерно треть содержащихся в древесине сахаров. Дальнейшая температурная обработка приводит к распаду указанных углеводов и их трансформации в другие сахара. Рассмотрение кинетики накопления и разрушения сахаров при кислотном гидролизе позволило определить условия достижения наибольшей степени конверсии при сохранении лабильных углеводов: температура 100 °С, время 0,5 ч, концентрация кислоты 5 % об. масс. По полученным экспериментальным данным найдены значения эффективных констант скоростей накопления отдельных углеводов, их выход и значения эффективных энергий активации в процессе гидролиза. Кинетический анализ процесса подтвердил возможность осуществления управляемого гидролитического распада древесной биомассы. Гидролизаты, полученные в виде водных растворов, содержащих до 40 мг/мл свободных сахаров, подвергали нейтрализации до значения рН среды, равного 6,0–7,0, и последующей лиофильной сушке. Показана возможность использования сухих гидролизатов в составе микробиологической среды для интенсивного выращивания микрофлоры, а также в качестве ингредиента кормов для выращивания продуктивных животных.

Ключевые слова: кинетика, свободные углеводы древесины, кинетический анализ образования, кислотный гидролиз, химическая технология

Ссылка для цитирования: Олиференко Г.Л., Иванкин А.Н., Жилин Ю.Н., Прошина О.П., Зарубина А.Н., Вострикова Н.Л., Куликовский А.В., Бабурина М.И. Кинетика кислотной трансформации природных полисахаридов древесной биомассы в моносахара для получения кормовых добавок и микробиологических сред // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2017. Т. 21. № 6. С. 61–67. DOI: 10.18698/2542-1468-2017-6-61-67

В литературе описаны методы осуществления кислотного гидролиза древесного сырья с целью его дальнейшего превращения в биоэтанол [1–3]. Однако данные по кинетическому образованию минорных сахаров (моносахаридов) из древесины, представляющие существенный интерес для получения легкоусвояемых углеродсодержащих питательных компонентов, отсутствуют. Использование современных аналитических методов идентификации моносахаридов, основанных на селективном анализе индивидуальных веществ, позволяет восполнить этот пробел.

Цель настоящей работы — изучение кинетики химической дегградации древесной биомассы для последующего получения компонентов питательных микробиологических сред и кормов сельскохозяйственных животных.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовали опилки древесины сосны *Pinus sylvestris* в возрасте 55 лет и опилки дуба *Quercus robur* в возрасте 120 лет.

Изучение состава углеводов в гидролизатах проводили хроматографическим методом с использованием хроматографической системы BioLC, включающей градиентный насос GS50, электрохимический детектор ED50, генератор элюента EG50 Generator с 10mN NaOH, хроматографический термостат LC25 с колонкой CarboPac PA20 производства DIONEX (Германия). Определение содержания свободных углеводов осуществляли в водных экстрактах 0,01 г образца (или 100 мкл жидкости) в 100 г воды HPLC/0,45 мкм при 25 °С. В качестве стандар-

тов углеводов использовали: арабинозу (Ara, C₅H₁₀O₅, D(-)-Arabinose ≥ 99 %, A3131 Sigma), галактозу (Gal, C₆H₁₂O₆, D-(+)-Galactose ≥ 99 %, G0750 Sigma-Aldrich), глюкозу (Glc, C₆H₁₂O₆, D-(+)-Glucose ≥ 99,5 %, G8270 Sigma), ксилозу (Xyl), маннозу (Man, C₆H₁₂O₆, D-(+)-Mannose from wood ≥ 99 % M2069 Sigma), фруктозу (Fru, C₆H₁₂O₆, D(-)-Fructose ≥ 99 %, F0127 Sigma), сахарозу (Sug, C₁₂H₂₂O₁₁, α-D-Glc-(1→2)-β-D-Fru, Sucrose ≥ 99,5 % S9378 Sigma), рибозу (Rib, C₅H₁₀O₅, D(-)-Ribose ≥ 99 % R7500 Sigma), лактозу (Lac, C₁₂H₂₂O₁₁ · H₂O, β-D-Gal-(1→4)-α-D-Glc, α-Lactose monohydrate reagent grade L3625 Sigma-Aldrich), водные растворы с концентрацией 0,001 мг/мл.

Кинетические измерения проводили, обрабатывая 5 г опилок в 100 мл 5%-ного раствора H₂SO₄ при 100 °С в течение 0...6 ч. При исследовании кинетики гидролиз проводили в режимах, обеспечивающих кинетическую область протекания реакции за счет интенсивного перемешивания. Энергию активации процесса гидролиза определяли по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 \exp(-E/RT),$$

где k₀ — предэкспоненциальный множитель;

E — энергия активации;

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура.

Кинетический обсчет кривых осуществляли с применением методов математической статистики в соответствии с подходами, описанными в работах [2, 4, 5].

Мягкий гидролиз гемицеллюлоз проводили 5%-ной серной кислотой при температуре кипения раствора (100...105 °С). Навеску воздушно-сухих опилок массой 5 г помещали в кони-

ческую колбу вместимостью 500 мл, добавляли 100 мл 5%-ной серной кислоты и кипятили с обратным холодильником на электрической плитке в течение 0...6 ч. Для регулирования кипения под колбу подкладывали асбестовую сетку. По окончании гидролиза опилки отфильтровывали через бумажный фильтр.

Общее количественное содержание углеводов в гидролизатах определяли в пересчете на глюкозу спектрофотометрическим методом с антроновым реактивом [6].

Полученные при гидролизе растворы сахаров (технологические растворы сахаров) содержат повышенное количество сбраживаемых сахаров, что позволяет использовать их в производстве кормов для животных [4, 7].

Обсуждение результатов

Хроматографическим методом определено количество минорных сахаров, накопленных в процессе обработки древесных опилок 5%-ным раствором серной кислоты (табл. 1).

Как видно из полученных данных, выбранные условия гидролиза позволяют за 0,5 ч высвободить из гемицеллюлозы примерно треть содержащихся в древесине сахаров. Дальнейшая температурная обработка приводит к распаду указанных углеводов и их трансформации в другие сахара. Некоторые сахара являются оптическими изомерами предшественников (например, Gal), поэтому очевидно, что вначале их не обнаруживали в реакционной смеси. Можно предположить, что их дальнейшее превращение, связанное с конформационным трансформированием, в конечном итоге заканчивалось гидролитическим распадом.

Опилки сосны и дуба являются разноплановыми источниками сахаров. Соотношения основных

Т а б л и ц а 1

Количество углеводов, высвобождаемых из древесной биомассы при сернокислотном гидролизе, мг/мл

The amount of carbohydrates released from wood biomass in sulfuric acid hydrolysis, mg/ml

Углевод	Выход пика, мин	Опилки сосны				Опилки дуба			
		Время обработки, ч							
		0	0,5	1	4	0	0,5	1	4
Ara	5,06	н/о*	0,003	0,006	0,001	н/о	0,05	0,08	0,006
Gal	6,31	н/о	0,001	0,001	0,003	н/о	н/о	0,005	0,001
Glc	6,56	н/о	0,21	0,38	0,13	0,005	0,18	0,29	0,09
Xyl	6,82	н/о	0,09	0,16	0,003	н/о	0,16	0,24	0,007
Man	7,29	н/о	0,07	0,1	0,12	н/о	0,04	0,23	0,11
Fru + Sach	9,75	0,002	12,8	17,5	5,0	0,01	17,7	34,5	8,8
Pib	9,95	0,01	0,14	0,18	0,002	0,03	0,06	0,13	0,003
Lac	14,85	н/о	0,36	0,44	0,006	н/о	0,13	0,31	0,02
Сумма		н/о	13,7	18,7	5,3	н/о	35,0	35,8	9,1
Выход свободных сахаров (по антрону), %		0	6,6	37,2	10,5	0	14,8	70,1	15,5

* Не обнаружено при содержании менее 0,001 мг/мл.

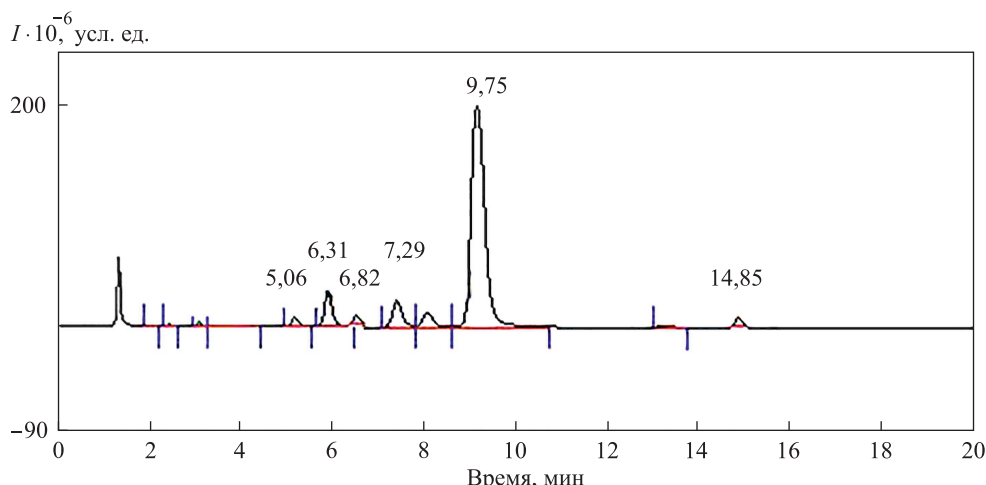


Рис. 1. Соотношение основных углеводов при сернокислотном гидролизе опилок дуба
Fig. 1. Ratio of basic carbohydrates in the sulfuric acid hydrolysis of oak sawdust

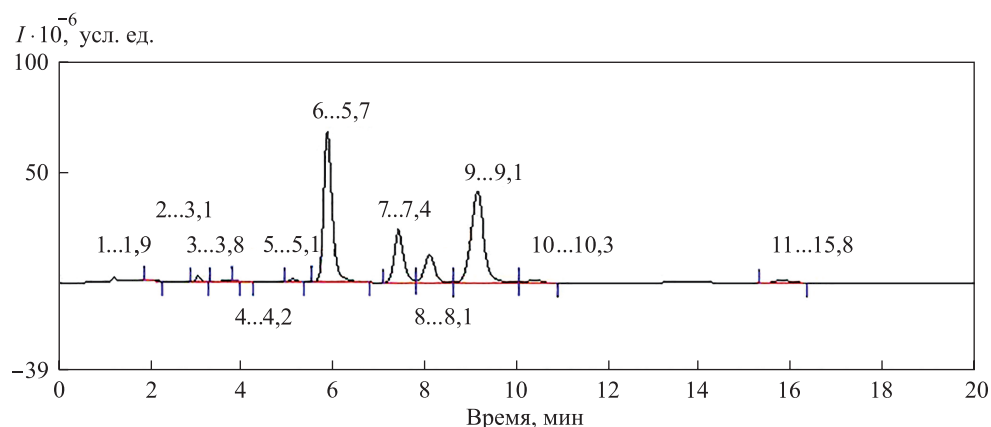


Рис. 2. Соотношение основных углеводов при сернокислотном анализе опилок сосны
Fig. 2. The ratio of the main carbohydrates in the sulfuric acid analysis of pine sawdust

углеводов при сернокислотном гидролизе можно оценить на основании рис. 1 и 2, где приведены хроматограммы определения содержания высвобождаемых углеводов в реакционной смеси (условия: 5%-ная серная кислота 1:20, время 30 мин, температура 100 °С; время выхода пиков различных веществ соответствует значениям, указанным в табл. 1). Из данных хроматограмм видно, что соотношение основных сахаров Glc:Хул:Fru:Лас для сосны составляет 2,5:1:100:3, в то время как для дубовых опилок — 1,5:1,2:250:1.

Установлено, что накопление свободных сахаров в гидролизате зависит от продолжительности гидролиза. При 95, 100 и 105 °С кинетические зависимости имеют вид, характерный для реакций псевдопервого порядка (рис. 3, а).

Макроконстанту скорости реакции $k_{эфф}$ (с⁻¹) находили графически из уравнения $\ln(P_{\infty} - P) = \ln P_{\infty} - k_{эфф}t$ как тангенс угла наклона прямой в координатах $\{\ln [P_{\infty}/(P_{\infty} - P)], t\}$, вычисленный по методу наименьших квадратов, где P — концентрация продукта реакции в момент времени t , г/л;

P_{∞} — концентрация продукта реакции после завершения реакции, г/л (рис. 3).

Для кинетической кривой реакции первого порядка, начальный период которой не был зафиксирован, макроконстанту скорости реакции

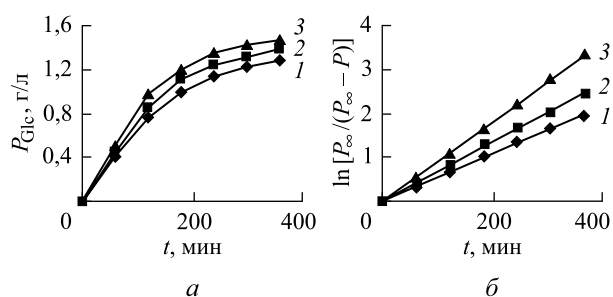


Рис. 3. Зависимость накопления глюкозы от длительности процесса (а) и ее анаморфозы в полулогарифмических координатах (б) при температуре, °С: 1 — 95, 2 — 100, 3 — 105

Fig. 3. Dependence of the accumulation of glucose on the duration of the process (а) and its anamorphosis in semilogarithmic coordinates (б) at a temperature, °С: 1 — 95, 2 — 100, 3 — 105

можно найти графически из выражения

$$\ln(P_{\infty} - P) = \ln P_{\infty} - kt, \quad (1)$$

где P_{∞} — концентрация продукта реакции после завершения реакции;

P — концентрация продукта реакции в момент времени t [8].

Из уравнения (1) видно, что в случае реакции первого порядка абсолютная величина эффективной константы скорости не зависит от того, в каких единицах выражается концентрация продуктов реакции. Поэтому для расчета эффективной константы скорости можно использовать любые физические величины, пропорциональные концентрации. Такой величиной в данном случае является содержание углевода. За P_{∞} принят уровень, измеренный после 4 ч гидролиза серной кислотой.

Графики зависимости $\ln [P_{\infty}/(P_{\infty} - P)] = f(t)$, представленные на рис. 3, б, имеют вид прямой линии, что доказывает правильность сделанного ранее предположения о протекании реакции гидролиза по псевдопервому порядку [9–12]. Эффективные константы скорости реакции находят графически из тангенса угла наклона прямой в координатах $\{\ln [P_{\infty}/(P_{\infty} - P)], t\}$ по методу наименьших квадратов на начальных участках кривых высвобождения моносахаридов. Энергию активации процесса определяют из уравнения Аррениуса. Значения эффективных суммарных констант скорости реакции и эффективной энергии активации процесса представлены в табл. 2.

В табл. 3 приведены некоторые макрокинетические константы накопления продуктов, не претерпевающих окислительной деструкции в процессе кислотного гидролиза.

Из табл. 3 видно, что в процессе гидролиза изученных видов сырья наиболее быстро происходит накопление глюкозы и фруктозы. Во

Т а б л и ц а 2

Кинетические характеристики гидролиза древесного сырья раствором серной кислоты и определение суммарной кажущейся энергии активации процесса

Kinetic characteristics of the hydrolysis of wood raw materials with sulfuric acid solution and determining the total apparent activation energy of the process

Температура, °С	Эффективная константа скорости $k_{эф} \cdot 10^4, c^{-1}$	Кажущаяся суммарная энергия активации, кДж/моль
95	2,17 ± 0,03	20,1 ± 0,5
100	2,44 ± 0,05	20,1 ± 0,5
105	2,62 ± 0,07	20,1 ± 0,5

всех случаях отмечается деструкция продуктов. Кинетические кривые накопления в результате гидролиза имеют экстремумы [13–17].

В результате анализа кинетики накопления и разрушения сахаров при кислотном гидролизе определены условия достижения наибольшей степени конверсии при сохранении лабильных углеводов: температура 100 °С, время 0,5 ч, концентрация кислоты 5% об. масс.

В состав получаемой смеси углеводов входят все основные моно- и дисахариды, которые являются высокопитательными веществами с повышенной биологической ценностью и могут быть использованы в рецептурах питательных сред. Гидролизаты, полученные в виде водных растворов, содержащих до 40 мг/мл свободных сахаров, подвергали нейтрализации до значения рН среды 6,0–7,0 и последующей лиофильной сушке. Сухие гидролизаты использовали в составе микробиологической среды для интенсивного выращивания микрофлоры. Состав модельной питательной среды (г/л): пептон — 20; дрожже-

Т а б л и ц а 3

Эффективные значения констант скоростей накопления отдельных углеводов $k_{эф}$, их выход X и эффективные значения энергии активации в процессе гидролиза
Effective values of the rate constants of accumulation of individual carbohydrates $k_{эф}$, their yield X and effective values of activation energy in the process of hydrolysis

Углевод	Температура, °С						Эффективная энергия активации, кДж/моль
	95		100		105		
	$k_{эф} \cdot 10^4, c^{-1}$	$X^*, \%$	$k_{эф} \cdot 10^4, c^{-1}$	$X^*, \%$	$k_{эф} \cdot 10^4, c^{-1}$	$X^*, \%$	
Ara	0,77 ± 0,02	50,3	1,13 ± 0,03	51,4	1,26 ± 0,01	54,6	18,1 ± 0,3
Gal	0,82 ± 0,02	49,2	1,16 ± 0,01	51,0	1,52 ± 0,02	53,4	20,6 ± 0,2
Glc	1,24 ± 0,03	56,2	1,33 ± 0,03	58,7	1,65 ± 0,02	64,5	22,4 ± 0,1
Xyl	1,63 ± 0,02	44,5	1,77 ± 0,03	46,7	2,52 ± 0,04	54,1	26,5 ± 0,5
Man	1,14 ± 0,01	31,4	1,42 ± 0,02	34,7	1,92 ± 0,03	40,3	19,6 ± 0,2
Fru + Sach	1,45 ± 0,03**	63,2	1,55 ± 0,03	66,8	1,93 ± 0,02	69,2	20,9 ± 0,1
Pib	0,96 ± 0,02	32,6	1,21 ± 0,03	39,4	1,78 ± 0,02	41,7	21,3 ± 0,2
Lac	1,11 ± 0,02	44,0	1,19 ± 0,02	49,4	1,42 ± 0,01	55,7	18,8 ± 0,5

* Выход определяли по истечении 0,5 ч гидролиза 5%-ной кислотой.

** Определено условное значение константы по суммарному содержанию.

вой экстракт — 14; K_2HPO_4 — 6; KH_2PO_4 — 3; $NaCl$ — 5; $MgSO_4$ — 5; полученный гидролизат — 10; исходный pH равен 6,8. Культивирование в данной среде продуцента *E. coli* 1814 позволяло с большой скоростью выращивать биомассу продуцента, развитие которого за 6 ч культивирования обеспечивало увеличение оптической плотности культуральной жидкости D_{546} в 9–10 раз против исходного значения, что является подтверждением эффективности использования данного гидролизата для микробиологических целей.

Полученные гидролизаты использовали также в качестве ингредиента кормов для выращивания продуктивных животных. Состав корма, %: пшеница 26,92; ячмень 44,14; отруби пшеничные 10,0; шрот подсолнечный 5,0; глютен кукурузный 3,0; шрот соевый 2,0; мука рыбная 5,0; опытный гидролизат 5,0; лизин кормовой 5,0; $CaCO_3$ 0,86; соль 0,25; фосфат обесфторенный 1,70; витаминный премикс 1,0; ферментный препарат эндо-1,4- β -ксилаза 0,01; ваниль 0,01. В 1 кг корма содержалось: обменной энергии — 12,64 МДж; сырого протеина — 178,4 г; лизина — 8,3 г; метионина с цистином — 6,0 г; клетчатки — 50,0 г; жира — 23,1 г; кальция — 11,5 г; фосфора — 7,6 г.

Использование разработанной добавки для выращивания молодняка свиней позволило повысить продуктивность животных на 8...10 % и снизить затраты на корма для получения единицы продукции на 6...9 %.

Таким образом, кинетический анализ процесса кислотного гидролиза древесины подтвердил возможность осуществления управляемого гидролитического распада древесной биомассы с целью получения высокоэффективных питательных продуктов.

Список литературы

[1] Трофимова Н.Н., Гордиенко И.И., Бабкин В.А. Изучение зависимости выхода редуцирующих веществ от параме-

- тров кислотного гидролиза целлолигина лиственницы // Химия растительного сырья, 2005. № 4. С. 25–28.
- [2] Иванкин А.Н., Красноштанова А.А. Гидролиз нанобиомакромолекулярных систем. М.: МГУЛ, 2010. 394 с.
- [3] Горохов Д.Г., Бабурин М.И., Иванкин А.Н., Прошина О.П. Жидкое биотопливо из растительного и животного сырья: технические и экономические аспекты // Вестник МГУЛ – Лесной вестник, 2010. Т. 73. № 4. С. 74–78.
- [4] Сушкова В.И., Воробьева Т.И. Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. М.: Экология, 2007. 204 с.
- [5] Rafiqul I.S., Sakinah A.M. Design of process parameters for the production of xylose from woodsawdust // Chemical Engineering Research and Design, 2012, v. 90, no. 9. pp. 1307–1312.
- [6] Лисицын А.Б., Иванкин А.Н., Неклюдов А.Д. Методы практической биотехнологии. М.: Изд-во ВНИИМП, 2002. 402 с.
- [7] Корольков И.И. Перколяционный гидролиз растительного сырья. М.: Лесная пром-сть, 1990. 272 с.
- [8] Неклюдов А.Д., Иванкин А.Н. Коллаген: получение, свойства и применение. М.: МГУЛ, 2007. 336 с.
- [9] Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонова А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.
- [10] Неклюдов А.Д., Иванкин А.Н. Экологические основы биотехнологических производств: учеб. пособие. М.: МГУЛ, 2002. 404 с.
- [11] Трофимова Н.Н., Бабкин В.А. Изучение кислотного гидролиза полисахаридов древесины лиственницы для получения кристаллической глюкозы // Химия растительного сырья, 2009. № 3. С. 31–37.
- [12] Nejatizadeh-Barandozi F., Tahmasebi S. FT-IR study of the polysaccharides isolated from the skin juice, gel juice, and flower of *Aloe vera* tissues affected by fertilizer treatment // Organic and Medicinal Chemistry Letters, 2012, no. 2, pp. 33–37.
- [13] Халимова Л.Х., Шакиров А.Н., Скорняков А.Н., Петухова Н.И., Зорин В.В. Исследование влияния предобработки древесных опилок глицерином и их ферментативный гидролиз // Башкирский химический журнал, 2012. № 4 (19). С. 10–12.
- [14] Jin S., Zhang G., Zhang P., Li F., Fan S., Li J. Thermochemical pretreatment and enzymatic hydrolysis for enhancing saccharification of Catalpa sawdust // Bioresource Technology, 2016, v. 205, no. 4, pp. 34–39.
- [15] Wang B., Shen X.-J., Wen J.-L., Xiao L., Sun R.-C. Evaluation of organosolv pretreatment on the structural characteristics of lignin polymers and follow-up enzymatic hydrolysis of the substrates from Eucalyptus wood // International Journal of Biological Macromolecules, 2017, v. 97, no. 4, pp. 447–459.
- [16] Кононов Г.Н. Дендрохимия. В 2-х томах. М.: МГУЛ, 2015. Т. 1. 480 с.
- [17] Кононов Г.Н. Дендрохимия В 2-х томах. М.: МГУЛ, 2015. Т. 2. 481с.

Сведения об авторах

Олиференко Галина Львовна – канд. хим. наук, доцент кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), oliferenko2@inbox.ru

Иванкин Андрей Николаевич — д-р хим. наук, профессор кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), aivan-kin@mgul.ac.ru

Жилин Юрий Николаевич — канд. хим. наук, доцент кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), iouri-jiline@yandex.ru

Прошина Ольга Петровна — канд. хим. наук, доцент кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), proshina@mgul.ac.ru

Зарубина Анжелла Николаевна — канд. хим. наук, доцент кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), zarubina@mgul.ac.ru

Вострикова Наталья Леонидовна — канд. техн. наук, зав. лабораторией ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН», nvostrikova@list.ru

Куликовский Андрей Владимирович — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН», kulikovskiy87@gmail.com

Бабурин Марина Ивановна — канд. биол. наук, доцент, ведущий научный сотрудник ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН», baburina2005@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 14.06.2017 г.

KINETICS OF ACID TRANSFORMATION OF NATURAL POLYSACCHARIDES OF WOOD BIOMASS TO MONO SUGAR FOR OBTAINING FEED ADDITIVES AND MICROBIOLOGICAL MEDIA

G.L. Oliferenko¹, A.N. Ivankin¹, Yu.N. Zhilin¹, O.P. Proshina¹, A.N. Zarubina¹, N.L. Vostrikova², A.V. Kulikovskiy², M.I. Baburina²

¹BMSTU (Mytishchi branch), 1 st. Institutskaya, 141005, Mytishi, Moscow reg., Russia

²«Federal Scientific Center of Food Systems them. V.M. Gorbатов RAS», Talalikhin st., 26, 109316, Moscow, Russia

oliferenko2@inbox.ru

The problem of processing polysaccharides of plant tissues by the method of hydrolysis into simple sugars and obtaining on their basis valuable food products has important economic value and remains relevant. The study of the kinetics of chemical degradation of the wood biomass for subsequent production of components microbiological nutrient media and feed farm animals. Sawdust of pine wood Pínussylvéstris 55 years of age and sawdust oak Quércusróbur the age of 120 years were used for the experiment. Hydrolysis of sawdust was carried out by diluted sulfuric acid at the boiling point of the solution 90–105 °C for 0–6 hours. Carbohydrate content ratio in the hydrolysates was carried out by chromatographic method using an electrochemical detector. The total quantitative content of carbohydrates in the hydrolysates was determined in terms of glucose using spectrophotometry with anthrone reagent. Studies have shown that the selected conditions of hydrolysis allow about 0,5 hour to release from hemicellulose about a third of the sugar contained in the wood. Further heat treatment leads to the disintegration of these carbohydrates and their transformation into other sugars. To examine the kinetics of accumulation and destruction of sugars during acid hydrolysis allowed us to determine the conditions for achieving the highest degree of conversion while maintaining the labile carbohydrates: 100 °C, time 0,5 hours, the concentration of acid is 5 % by mass. Based on the experimental data obtained, the effective rate constants of accumulation of individual carbohydrates, their yield and the values of the effective activation energies in the process of hydrolysis were found. Kinetic analysis of the process confirmed the possibility of controlled hydrolytic breakdown of woody biomass. The obtained hydrolysates in the form of aqueous solutions containing 40 mg/ml of free sugars, subjected to neutralization to a pH of 6,0–7,0 and subsequent freeze drying. The possibility of using dry hydrolysates in the composition of microbiological medium for intensive cultivation of microorganisms, and also as an ingredient in feed for growing productive animals.

Keywords: free carbohydrates of wood, kinetic analysis of formation, acid hydrolysis

Suggested citation: Oliferenko G.L., Ivankin A.N., Zhilin Yu.N., Proshina O.P., Zarubina A.N., Vostrikova N.L., Kulikovskiy A.V., Baburina M.I. *Kinetika kislotnoy transformatsii prirodnykh polisakharidov drevesnoy biomassy v monosakhara dlya polucheniya kormovykh dobavok i mikrobiologicheskikh sred* [Kinetics of acid transformation of natural polysaccharides of wood biomass to mono sugar for obtaining feed additives and microbiological media]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2017, vol. 21, no. 6, pp. 61–67. DOI: 10.18698/2542-1468-2017-6-61-67

References

- [1] Trofimova N.N., Gordienko I.I., Babkin V.A. *Izuchenie zavisimosti vykhoda redutsiruyushchikh veshchestv ot parametrov kislotnogo gidroliza tsellolignina listvennitsy* [A study of the dependence of the yield of reducing substances on the parameters of acid hydrolysis of larch cello lignin] *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2005, no. 4, pp. 25–28.
- [2] Ivankin A.N., Krasnoshtanova A.A. *Gidroliz nanobiomakromolekulyarnykh sistem* [Hydrolysis of nanobiocomacromolecular systems]. Moscow: MGUL Publ., 2010, 394 p.
- [3] Gorokhov D.G., Baburina M.I., Ivankin A.N., Proshina O.P. *Zhidkoe biotopivo iz rastitel'nogo i zhivotnogo syr'ya: tekhnicheskoe i ekonomicheskie aspekty* [Liquid biofuel from plant and animal raw materials: technical and economic aspects] *Moscow state forest university bulletin – Lesnoy vestnik*, 2010, t. 73, no. 4, pp. 74–78.
- [4] Sushkova V.I., Vorob'eva T.I. *Bezotkhodnaya konversiya rastitel'nogo syr'ya v biologicheski aktivnye veshchestva* [Wasteless conversion of plant raw materials into biologically active substances]. Moscow: Ecology Publ., 2007, 204 p.
- [5] Rafiqul I.S., Sakinah A.M. Design of process parameters for the production of xylose from woodsawdust. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, v. 90, no. 9, pp. 1307–1312.
- [6] Lisitsyn A.B., Ivankin A.N., Neklyudov A.D. *Metody prakticheskoy biotekhnologii* [Methods of practical biotechnology]. Moscow: VNIIMP Publ., 2002, 402 p.
- [7] Korol'kov I.I. *Perkolyatsionnyy gidroliz rastitel'nogo syr'ya* [Percolation hydrolysis of plant raw materials]. Moscow: Lesnaya promyshlennost' [Forest Industry], 1990, 272 p.
- [8] Neklyudov A.D., Ivankin A.N. *Kollagen: poluchenie, svoystva i primeneniye* [Collagen: production, properties and application]. Moscow: MGUL Publ., 2007, 336 p.
- [9] Obolenskaya A.V., El'nitskaya Z.P., Leonova A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow: Ecology Publ., 1991, 320 p.
- [10] Neklyudov A.D., Ivankin A.N. *Ekologicheskie osnovy biotekhnologicheskikh proizvodstv* [Ecological foundations of biotechnological productions]. Moscow: MGUL Publ., 2002, 404 p.
- [11] Trofimova N.N., Babkin V.A. *Izuchenie kislotnogo gidroliza polisakharidov drevesiny listvennitsy dlya polucheniya kristallicheskoy glyukozy* [Study of the acid hydrolysis of larch wood polysaccharides to obtain crystalline glucose] *Chemistry of plant raw materials*, 2009, no. 3, pp. 31–37.

- [12] Nejatizadeh-Barandozi F., Tahmasebi S. FT-IR study of the polysaccharides isolated from the skin, gel juice, and flower of *Aloe vera* tissues, affected by fertilizer treatment. *Organic and Medicinal Chemistry Letters*, 2012, no. 2, pp. 33–37.
- [13] Khalimova L.Kh., Shakirov A.N., Skorniyakov A.N., Petukhova N.I., Zorin V.V. *Issledovanie vliyaniya predobrabotki drevesnykh opilok glitserinom i ikh fermentativnyy gidroliz* [Investigation of the effect of pretreatment of sawdust by glycerin and their enzymatic hydrolysis] *Bashkirsky khimicheskoe zhurnal*, 2012, no. 4 (19), pp. 10–12.
- [14] Jin S., Zhang G., Zhang P., Li F., Fan S., Li J. Thermochemical pretreatment and enzymatic hydrolysis for enhancing saccharification of Catalpa sawdust. *Bioresource Technology*, 2016, v. 205, no. 4, pp. 34–39.
- [15] Wang B., Shen X.-J., Wen J.-L., Xiao L., Sun R.-C. Evaluation of organosolv pretreatment on the structural characteristics of lignin polymers and follow-up enzymatic hydrolysis of the substrates from Eucalyptus wood. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, v. 97, no. 4, pp. 447–459.
- [16] Kononov G.N. *Dendrokimiya* [Dendrochemistry]. In 2 v. Moscow: MGUL Publ., 2015, v. 1, 480 p.
- [17] Kononov G.N. *Dendrokimiya* [Dendrochemistry]. In 2 v. Moscow: MGUL Publ., 2015, v. 2, 481 p.

Authors' information

Oliferenko Galina L'vovna — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry BMSTU (Mytishchi branch), oliferenko2@inbox.ru

Ivankin Andrey Nikolayevich — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Chemistry BMSTU (Mytishchi branch), aivankin@mgul.ac.ru

Zhilin Yuriy Nikolayevich — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry BMSTU (Mytishchi branch), iouri-jiline@yandex.ru

Proshina Ol'ga Petrovna — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry BMSTU (Mytishchi branch), proshina@mgul.ac.ru

Zarubina Anzhella Nikolaevna — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry BMSTU (Mytishchi branch), zarubina@mgul.ac.ru

Vostrikova Natal'ya Leonidovna — Cand. Sci. (Tech.), Head of Laboratory of Federal Scientific Center of Food Systems them. V.M. Gorbатов RAS, nvostrikova@list.ru

Kulikovskiy Andrey Vladimirovich — Cand. Sci. (Tech.), leading scientist of the Federal Scientific Center of Food Systems them. V.M. Gorbатов RAS, kulikovsky87@gmail.com

Baburina Marina Ivanovna — Cand. Sci. (Biol.), Associate Professor, leading of the scientist Federal Scientific Center of Food Systems them. V.M. Gorbатов RAS, baburina2005@yandex.ru

Received 14.06.2017