

КИСЛОТНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Г.Л. Олиференко¹✉, А.Н. Иванкин¹, А.В. Устюгов²

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), Россия, 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

²ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), Россия, 119454, г. Москва, пр-кт Вернадского, д. 78

oliferenko2@inbox.ru

Показано, что отходы переработки древесины — опилки хвойных и лиственных пород представляют собой уникальный источник химического сырья, значение которого в комплексной химической переработке материалов природного происхождения непрерывно возрастает. Проведено изучение кислотной деградации легкогидролизуемой углеводной части древесных отходов — опилок древесины сосны и дуба, так как она требует меньших энергетических и материальных затрат. Установлены основные условия кислотного гидролиза данного древесного сырья для достижения максимального выхода моносахаридов: использование серной кислоты с массовой долей 5 % или соляной кислоты с массовой долей 2 %; постепенное повышение температуры от 25 °С до кипения раствора в течение 1 ч и выдержка при температуре 100...105 °С в течение 1 ч, гидромодуль 1:100. Определено общее количественное содержание углеводов в полученных гидролизатах в пересчете на глюкозу. Установлено, что в состав получаемой смеси углеводов входят все основные моносахариды — высокопитательные вещества с повышенной биологической ценностью. Рекомендуется использовать выделяемые углеводы в рецептурах питательных сред в качестве быстро усвояемого углеводного компонента для выращивания микроорганизмов и продуктивных сельскохозяйственных животных.

Ключевые слова: древесные опилки, кислотный гидролиз, моносахара, оптимизация условий

Ссылка для цитирования: Олиференко Г.Л., Иванкин А.Н., Устюгов А.В. Кислотная деградация древесных отходов как способ получения целевых продуктов // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2024. Т. 28. № 4. С. 130–137. DOI: 10.18698/2542-1468-2024-4-130-137

Древесина, как известно, является природным, возобновляемым источником сырья, которое широко используется в различных целях [1, 2]. В результате переработки древесины образуется много отходов. Проблема полноценной переработки и дальнейшего практического использования отходов лесопиления и деревообработки в настоящее время определена как актуальная [2], поскольку образующееся количество отходов достаточно значительное и может составлять, например в Российской Федерации, от 40 до 60 % всей массы заготавливаемой древесины [3, 4].

Отходы лесоперерабатывающих предприятий включают в себя опилки, обрезки, стружку и т. д., чаще всего подвергающиеся сжиганию или оставляемые на земле без использования. Малую часть древесных отходов собирают и направляют для химической переработки в качестве базового сырья. В этом отношении представляет интерес полноформатная переработка отходов древесины в полезные полупродукты, например простые моносахара (глюкозу, галактозу, маннозу, арабинозу, ксилозу), а также до сих пор мало используемые лигнин и древесную смолу.

Практическое применение моносахаров растительного происхождения для микробиологи-

ческого синтеза позволяет получать широкий спектр коммерчески привлекательных продуктов, например пищевых и кормовых добавок, полупродуктов для фармацевтической промышленности, а также различных видов биотоплива и компонентов дизельного топлива из сырья древесного происхождения [5–8].

На ближайшую перспективу важное значение приобретают проблемы переработки полисахаридов растительных тканей в простые сахара методом гидролиза для получения на их основе ценных полупродуктов пищевого и кормового назначения. Растительное сырье, подвергнутое гидролитической переработке в присутствии неорганических кислот и щелочей или действию ферментов, становится хорошим субстратом для выращивания полезных микроорганизмов, а также является перспективным сырьем для промышленной биотехнологии [9, 10].

Несмотря на значимость проблемы, данные по кинетическому образованию моносахаридов из древесной матрицы, представляющие существенный интерес для разработки технологических решений и установления методологии оптимального получения легкоусвояемых углеводсодержащих питательных компонентов, в научной литературе ограничены [11]. Использование современных аналитических методов

идентификации моносахаридов, основанных на селективном анализе индивидуальных веществ, позволяет восполнить этот пробел [12, 13].

Цель работы

Цель работы — изучение кислотной деградации древесных отходов в виде опилок сосны и дуба, установление основных условий кислотного гидролиза древесного сырья и возможности получения сбалансированной по составу смеси сахаров для последующего получения компонентов питательных микробиологических сред и кормов для сельскохозяйственных животных.

Материалы и методы

Объектом исследования служили древесные отходы — опилки сосны и дуба, образующиеся при лесопилении и деревообработке. В качестве гидролизующего агента применяли серную и соляную кислоты, а также использовали в качестве стандартов сахаров арабинозу (Ara), галактозу (Gal), глюкозу (Glc), ксилозу (Xyl), маннозу (Man), фруктозу (Fru), рибозу (Rib), сахарозу (Sug) и лактозу (Lac).

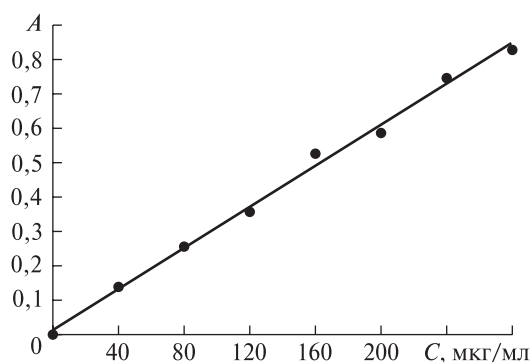
Общее количественное содержание углеводов в гидролизатах определяли модифицированным фотометрическим методом с антроном в пересчете на глюкозу [14]. Антрон является высокопоглощающим в определенной области спектра аналитическим реагентом при обнаружении углеводов. При нагревании раствора углевода с раствором антрона в концентрированной серной кислоте образуются соединения сине-зеленого цвета, которые обладают высокой светочувствительностью при длинах волн, устанавливаемых на обычных спектрофотометрах.

Модифицированный фотометрический метод основан на измерении светопоглощения окрашенных комплексов углеводов с антроновым реагентом при длине волны $\lambda = 540$ нм.

Стандартный раствор глюкозы готовили растворением $0,5$ г $C_6H_{12}O_6$ в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 мл. Получали раствор с содержанием 5 мг/мл Glc. Антроновый реагент готовили растворением суспензии $0,25$ г антрона в смеси с 25 мл воды в 100 мл концентрированной серной кислоты.

Для выполнения анализа готовили эталонные растворы. Для этого приготавливали семь эталонных (стандартных) растворов Glc, содержащих $20, 50, 100, 150, 200, 250$ и 300 мкг/мл углевода. Для этого в мерные колбы емкостью 100 мл помещали последовательно $0,4; 1; 2; 3; 4; 5; 6$ мл стандартного раствора Glc, доводили объем каждого раствора до 100 мл дистиллированной водой и перемешивали до полного растворения.

Для построения градуировочного графика, в восемь пробирок наливали по 5 мл антронового реактива и осторожно по стенке приливали в первую — $0,5$ мл воды, а в остальные пробирки по $0,5$ мл эталонных растворов глюкозы с возрастающей концентрацией. Пробирки выдерживали при температуре $90...100$ °C в течение 15 мин с использованием кипящей водяной бани, охлаждали до комнатной температуры и измеряли последовательно поглощение всех эталонных растворов, применяя в качестве раствора сравнения смесь из первой пробирки. Измерения проводили в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны $\lambda = 540$ нм. Строили градуировочный график в координатах: концентрация глюкозы C (мкг/мл) — оптическая плотность A (рисунок).



Зависимость оптической плотности растворов глюкозы с антроновым реагентом при длине волны $\lambda = 540$ нм от концентрации глюкозы

Dependence of the optical density of glucose solutions with anthrone reagent at wavelength $\lambda = 540$ nm on glucose concentration

Для определения содержания углеводов в анализируемом растворе отбирали $0,5$ мл исследуемого гидролизата древесных опилок и приливали его к 5 мл антронового реактива, выдерживали полученную смесь в пробирке при температуре $90...100$ °C в течение 15 мин, охлаждали до комнатной температуры и измеряли оптическую плотность в тех же условиях. Пользуясь градуировочным графиком, находили концентрацию углевода в анализируемом растворе. В случае высокого содержания углеводов и выхода наблюдаемых значений за пределы сохранения линейности (при $A > 2$) гидролизат разбавляли.

Мягкий гидролиз полисахаридов проводили $1...10\%$ -ми минеральными кислотами (серной и соляной) при температуре кипения раствора $100...105$ °C. Для этого навеску высушенных опилок массой 2 г помещали в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляли 200 мл раствора кислоты и кипятили с обратным холодильником на электрической плитке. По окончании гидролиза опилки отфильтровывали через обеззоленный фильтр.

Изучение состава углеводов в гидролизатах проводили методом высокоэффективной анионообменной хроматографии с электрохимическим детектированием искоемых соединений по условиям стандартного метода измерения количества Glc в некоторых растительных продуктах пищевого назначения [15]. Для выполнения хроматографического анализа состава углеводов использовали хроматографическую систему BioLC производства компании DIONEX (Германия), включающую в себя градиентный насос GS50, электрохимический детектор ED50, генератор элюента EG50 Generatorc 10 mM NaOH, хроматографический термостат LC25 с колонкой CarboPac, PA20. В качестве стандартных растворов углеводов использовали свежеприготовленные растворы стандартов сахаров концентрацией 1 мг/мл. Для автоматической градуировки прибора применяли рабочие стандартные растворы концентрацией 0,001 мг/мл, которые готовили соответствующим разведением основных стандартных растворов.

Эксперименты проводили в трех повторностях. Статистическую обработку результатов осуществляли по стандартным методикам [16]. Полученные результаты не выходили за пределы доверительной вероятности $P = 0,95$.

Результаты и обсуждение

Изучен процесс кислотной деградации древесного сырья с высвобождением легкогидролизуемой углеводной части древесных отходов, поскольку такой процесс требует меньших энергетических и материальных затрат, прост в аппаратном оформлении и позволяет получать достаточное количество целевого продукта в сравнительно простых условиях.

Легкогидролизуемые полисахариды (гемицеллюлозы) удаляются из древесного сырья до определенного предела гидролизом с разбавленными кислотами при повышенной температуре [16, 17].

В серии опытов по водному гидролизу опилок в настоящей работе варьировались параметры гидролиза — температура, гидромодуль, продолжительность процесса, количество ступеней гидролиза. Максимальный суммарный выход моносахаридов — 18...21 % массы сухой древесины — был достигнут при четырехступенчатом гидролизе. Однако экономически целесообразнее проводить одноступенчатый гидролиз, для которого были установлены следующие условия достижения максимального выхода моносахаридов: постепенное повышение температуры от 25 °C в течение 1 ч до кипения и выдерживание при температуре 100...105 °C еще 1 ч, гидромодуль 1:100. Выход целевых веществ при этом составлял 16...17 % (табл. 1–3).

Т а б л и ц а 1

Содержание углеводов в гидролизатах сосновых опилок при гидролизе 5%-й серной кислотой

Carbohydrate content in hydrolysates of pine sawdust upon hydrolysis with 5 % sulfuric acid

Номер по порядку	Время обработки, ч	Содержание углеводов, мг/мл
1	0,25	0,05
2	0,5	0,30
3	1,0	1,30
4	1,5	1,60
5	2,0	1,62
6	2,5	1,60
7	3,0	1,47
8	4,0	1,39
9	5,0	1,26
10	6,0	1,21

Т а б л и ц а 2

Содержание углеводов в гидролизатах дубовых опилок при гидролизе 5%-й серной кислотой

Carbohydrate content in hydrolysates of oak sawdust upon hydrolysis with 5 % sulfuric acid

Номер по порядку	Время обработки, ч	Содержание углеводов, мг/мл
1	0,25	0,08
2	0,5	0,35
3	1,0	1,39
4	1,5	1,72
5	2,0	1,74
6	2,5	1,65
7	3,0	1,56
8	4,0	1,48
9	5,0	1,36
10	6,0	1,33

Из данных табл. 1–3 следует, что «мягкий» кислотный гидролиз позволяет извлекать до 16...17 % свободных углеводов из древесного сырья. Учитывая, что в исследуемом древесном сырье общее содержание легкогидролизуемых полисахаридов составляет 18...21 % [11, 19], эффективность извлечения сахаров является сопоставимой. Оптимальное время гидролиза гемицеллюлоз сосны и дуба составляет в среднем 1,5...2 ч. Дальнейшая температурная обработка приводит, по-видимому, к распаду простых углеводов.

Таким образом, в результате анализа данных фотометрических исследований по накоплению сахаров при кислотном гидролизе древесных опилок определены условия достижения наибольшей степени конверсии высвобождения моносахаров

Т а б л и ц а 3

**Содержание углеводов в гидролизатах
сосновых опилок при гидролизе
2%-й соляной кислотой**

**Content of carbohydrates in hydrolysates of pine sawdust
upon hydrolysis with 2 % hydrochloric acid**

Номер по порядку	Время обработки, ч	Содержание углеводов, мг/мл
1	0,25	0,06
2	0,5	0,33
3	1,0	1,37
4	1,5	1,59
5	2,0	1,63
6	2,5	1,52
7	3,0	1,53
8	4,0	1,44
9	5,0	1,38
10	6,0	1,29

Т а б л и ц а 4

**Количество углеводов (мг/мл),
высвобождаемых из древесной биомассы при
гидролизе сосновых опилок 5%-й серной
кислотой, в зависимости от времени (ч)
обработки**

**The amount of carbohydrates (mg/ml) released from
woody biomass during hydrolysis of pine sawdust with 5 %
sulfuric acid, depending on the time (h) of treatment**

Углевод	Время обработки, ч					
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	4,0
Ara	0,032	0,098	0,121	0,123	0,116	0,096
Gal	0,043	0,146	0,163	0,164	0,158	0,149
Glc	0,056	0,187	0,224	0,228	0,226	0,216
Man	0,114	0,642	0,773	0,784	0,756	0,693
Xyl	0,053	0,248	0,312	0,318	0,224	0,202
Сумма	0,298	1,321	1,593	1,617	1,480	1,356

Т а б л и ц а 5

**Количество углеводов (мг/мл),
высвобождаемых из древесной биомассы
при гидролизе дубовых опилок
5%-й серной кислотой, в зависимости
от времени (ч) обработки**

**The amount of carbohydrates (mg/ml) released from
woody biomass during hydrolysis of oak sawdust with 5%
sulfuric acid, depending on the time (h) of treatment**

Углевод	Время обработки, ч					
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	4,0
Ara	0,021	0,059	0,073	0,074	0,060	0,044
Gal	0,062	0,116	0,139	0,136	0,130	0,110
Glc	0,025	0,083	0,110	0,108	0,106	0,102
Man	0,016	0,071	0,084	0,082	0,080	0,076
Xyl	0,236	1,075	1,332	1,337	1,280	1,156
Сумма	0,360	1,404	1,738	1,737	1,656	1,488

из легкогидролизуемых полисахаридов: температура 100...105 °С, время 1,5...2 ч, концентрация кислоты 2...5 % масс.

В табл. 4 и 5 представлены результаты высвобождения минорных сахаров из использованных растительных объектов по данным хроматографического анализа.

Суммарное количество идентифицированных ди- и моносахаридов — Fru, Rib, Sug и Lac в растворе в реакционных смесях не превышало концентрацию в 0,01 мг/мл.

Из полученных результатов исследования следует, что опилки сосны и дуба являются разноплановыми источниками сахаров. Соотношение основных углеводов Ara:Gal:Glc:Man:Xyl при сернокислотном гидролизе согласно хроматографическим данным для сосны составляет 1:1,33:1,87:6,4:2,6, в то время как для дубовых опилок — 1:1,89:1,44:1,11:18,1. Соотношения сахаров в полученных гидролизатах соответствуют их естественному природному содержанию в растительном сырье [19].

В состав получаемой смеси углеводов входят все основные моносахариды, которые являются высокопитательными веществами с повышенной биологической ценностью и могут использоваться в рецептурах питательных сред в качестве быстро усвояемого углеводного компонента. В частности, гидролизаты можно использовать в составе микробиологической среды для интенсивного выращивания микрофлоры и в качестве ингредиентов кормов для выращивания продуктивных животных [2].

Проведенные предварительные испытания показали, что включение 2 % (массовая доля) полученных древесных моносахаров в состав стандартной питательной среды при культивировании штамм-продуцента E. Coli 1864 позволяет увеличивать выход биомассы более чем в 1,5 раза при культивировании клеток данной культуры в колбе и более чем в 3 раза, при культивировании этой же культуры в опытном 10-литровом ферментере.

Аналогичные испытания показали положительные результаты по ускорению наращивания мышечной массы поросят при добавлении полученных из дубовых опилок моносахаров в рецептуру корма [20–37].

Выводы

Проведенные исследования по кислотному гидролизу древесины позволили выявить условия получения углеводных компонентов из древесных отходов и растительного сырья для последующего использования в качестве добавок в корма сельскохозяйственных животных и ингредиентов пищевых систем. Использование древесных отходов (опилок, стружки) в качестве сырьевого

источника для получения целевых продуктов является актуальным, как с точки зрения защиты окружающей среды от вредных воздействий, так и с точки зрения решения проблемы более экономного использования растительного сырья.

Список литературы

- [1] Rimantho D., Hidayah N.Y., Pratomo V.A., Saputra A., Akbar I., Sundari A.S. The strategy for developing wood pellets as sustainable renewable energy // *Heliyon*, 2023, v. 9, no. 3, e14217. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14217>
- [2] Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., В.Е. Тарабанько. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // *Российский химический журнал*, 2004. Т. 48. № 3. С. 4–20.
- [3] Dudziec P., Stachowicz P., Stolarski M.J. Diversity of properties of sawmill residues used as feedstock for energy generation // *Renewable Energy*, 2023, v. 202, no. 1, pp. 822–833. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.12.002>
- [4] Сушкова В.И., Воробьева Г.И. Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. М.: Экология, 2007. 204 с.
- [5] Ertl P., Zebeli Q., Zollitsch W., Knaus W. Feeding of wheat bran and sugar beet pulp as sole supplements in high-forage diets emphasizes the potential of dairy cattle for human food supply // *J. of Dairy Science*, 2016, v. 99, no. 2, pp. 1228–1236. <https://doi.org/10.3168/jds.2015-10285>
- [6] Choi S.E., Wright D.R., Bleich S.N. Impact of restricting sugar-sweetened beverages from the supplemental nutrition assistance program on children's health // *American J. of Preventive Medicine*, 2021, v. 60, no. 2, pp. 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.amepre.2020.08.023>
- [7] Иванкин А.Н. Химическая и биodeградация белковых компонентов растительного происхождения // *Лесной вестник / Forestry Bulletin*, 2023. Т. 27. № 1. С. 85–94. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-1-85-94
- [8] Xu L., Wang Z., Sun F., Cao Y., Zhong C., Zhang W.B. Harnessing proteins for engineered living materials // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2021, v. 25, no. 1, p. 100896. doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100896
- [9] Liu D., Tang W., Yin J.Y., Nie S.P., Xie M.Y. Monosaccharide composition analysis of polysaccharides from natural sources: Hydrolysis condition and detection method development // *Food Hydrocolloids*, 2021, v. 11, no. 7, p. 106641. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106641>
- [10] Zeng S., Long J., Sun J., Wang G., Zhou L. A review on peach gum polysaccharide: Hydrolysis, structure, properties and applications // *Carbohydrate Polymers*, 2022, v. 279, no. 3, p. 119015. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.119015>
- [11] Сушкова В.И., Устюжанинова Л.В., Березина О.В., Яроцкий С.В. Методы подготовки растительного сырья к биоконверсии в кормовые продукты и биоэтанол // *Химия растительного сырья*, 2016. № 1. С. 93–119.
- [12] Gibier M., Sadeghisadeghabad M., Girouds P., Zoulalian A., Rogaume Y. Furniture wood waste depollution through hydrolysis under pressurized water steam: Experimental work and kinetic modelization // *J. of Hazardous Materials*, 2022, v. 436, no. 8, p. 129126. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129126>
- [13] Wang X., Xing Z., Zhang Q., Hu D., Lv J., Wu C., Zhou W., Din U. Effects of various durations of enzyme hydrolysis on properties of starch-based wood adhesive // *International J. of Biological Macromolecules*, 2022, v. 205, no. 4, pp. 664–671. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.036>
- [14] Иванкин А.Н., Олиференко Г.Л., Куликовский А.В. Аналитическая химия. М.: КНОРУС, 2021. 300 с.
- [15] ГОСТ Р 51880–2002. Определение массовых долей свободных и общих углеводов. Метод высокоэффективной анионной хроматографии. М.: Изд-во стандартов, 2002. 12 с.
- [16] Нейросеть Chat GPT. URL: <https://gpt-chatbot.ru/> (дата обращения 15.10.2023).
- [17] Винокуров М.А. Суходолов А.П. Гидролизная промышленность. Иркутск: Изд-во БГУЭП, 2009. 292 с.
- [18] Hou M., Wang L., Ma Q., Xiao T., Sun Y., Guo Y. Impact of dilute acid treatment on improving the selectivity of lignin and hemicellulose removals from pre-hydrolysis liquor // *J. of Water Process Engineering*, 2023, v. 53, no. 7, p. 103667. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103667>
- [19] Кононов Г.Н. Дендрохимия. Т. 1. М.: МГУЛ, 2015. 480 с.
- [20] Иванкин А.Н., Зарубина А.Н., Олиференко Г.Л., Леонтьев П.К., Бабурина М.И., Зарубин Н.Ю., Вострикова Н.Л., Куликовский А.В. Физико-химическая деградация полисахаридных компонентов растительного сырья для формирования пищевых систем // *Инновационные процессы в пищевых технологиях: наука и практика: Материалы Международной науч.-практ. конф., 19–20 февраля 2019 г., г. Москва. Москва: Изд-во ВНИИЗЖ, 2019. С. 158–163.*
- [21] Aphicho K., Narongyot Kittipanukul N., Uttamapinant C. Visualizing the complexity of proteins in living cells with genetic code expansion // *Current Opinion in Chemical Biology*, 2022, v. 66, no. 2, p. 102108. doi.org/10.1016/j.cbpa.2021.102108
- [22] Junprung W., Supungul P., Tassanakajon A. Structure, gene expression, and putative functions of crustacean heat shock proteins in innate immunity // *Developmental & Comparative Immunology*, 2021, v. 115, no. 1, p. 103875. doi.org/10.1016/j.dci.2020.103875
- [23] Hata H., Nishiyama M., Kitao A. Molecular dynamics simulation of proteins under high pressure: Structure, function and thermodynamics // *Biochimica et Biophysica Acta. General Subjects*, v. 1864, no. 2, p. 129395. doi.org/10.1016/j.bbagen.2019.07.004
- [24] Riga P., Benedicto L., Gil-Izquierdo A., JacintaCollado-González J., Ferreres F., Medina S. Diffuse light affects the contents of vitamin C, phenolic compounds and free amino acids in lettuce plants // *Food Chemistry*, 2019, v. 272, no. 1, pp. 227–234. doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.051
- [25] Matsubara Y., Ishigaki T., Koshikawa K. Changes in free amino acid concentrations in mycorrhizal strawberry plants // *Scientia Horticulturae*, v. 119, no. 4, pp. 392–396. doi.org/10.1016/j.scienta.2008.08.025
- [26] Teimouri S., Kasapis S., Dokouhaki M. Diffusional characteristics of food protein-based materials as nutraceutical delivery systems // *Trends in Food Science & Technology*, 2022, v. 122, no. 4, pp. 201–210. doi.org/10.1016/j.tifs.2022.02.025
- [27] Neklyudov A.D., Ivankin A.N., Berdutina A.V. Properties and uses of protein hydrolysates (Review) // *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2000, v. 36, no. 5, pp. 452–459. doi.org/10.1007/BF02731888
- [28] Jain B.M., Badve M.P. A novel process for synthesis of soybean protein hydrolysates and study of its effectiveness as a biostimulant and emulsifier // *Chemical Engineering and Processing — Process Intensification*, 2022, v. 174, no. 4, p. 108880. doi.org/10.1016/j.cep.2022.108880
- [29] Hea W., Guo F., Jiang Y., Liu X., Chen J. Enzymatic hydrolysates of soy protein promote the physicochemical stability of mulberry anthocyanin extracts in food processing // *Food Chemistry*, 2022, v. 386, no. 8, p. 132811. doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132811

- [30] Babini E., Tagliazucchi D., Martini S., Piu L.D., Andre-aGianotti A. Identification of novel antioxidant peptides obtained by enzymatic and microbial hydrolysis of vegetable proteins // Food Chemistry, 2017, v. 228, no. 8, pp. 186–196. doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.143
- [31] Hadidia M., Jafarzadeh S., Forough M., Garavand F., Al-izadeh S., Salehabadi A., Khaneghah A.M., MahdiJafari S. Plant protein-based food packaging films; recent advances in fabrication, characterization, and applications // Trends in Food Science & Technology, 2022, v. 120, no. 2, pp. 154–173. doi.org/10.1016/j.tifs.2022.01.013
- [32] Lu X., Ma R., Qiu H., Sun C., Tian Y. Mechanism of effect of endogenous/exogenous rice protein and its hydrolysates on rice starch digestibility // International J. of Biological Macromolecules, 2021, v. 193 A, no. 12, pp. 311–318. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.140
- [33] Saha B.C., Hayashi K. Debittering of protein hydrolyzates // Biotechnology Advances, 2001, v. 19, no. 5, pp. 355–370. doi.org/10.1016/S0734-9750(01)00070-2
- [34] Ziero H.D., Ampese L.C., Sganzerla W.G., Torres-Mayanga P.C., Timko M.T. Subcritical water hydrolysis of poultry feathers for amino acids production // The J. of Supercritical Fluids, 2022, v. 181, no. 2, p. 105492. doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105492
- [35] Guevara-Zambrano J.M., Verkempinck S.H., Hernandez-Ruiz L., Infantes-Garcia M.R., Hendrick M.E., Loe A.M., Grauwet T. Digestion kinetics of lipids and proteins in plant-based shakes: Impact of processing conditions and resulting structural properties // Food Chemistry, 2022, v. 382, no. 7, p. 132306. doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132306
- [36] Yu Q., Baroutian S., Xie J. Hydrothermal co-hydrolysis of corn/cob/sugarcane bagasse/Broussonetia papyrifera blends: Kinetics, thermodynamics and fermentation // Bioresource Technology, 2021, v. 342, no. 12, 125923. doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125923
- [37] Liew C.S., Raksasat R., Rawindran H., Kiatkittipong W., Lim J.W. Hydrolysis kinetics for solubilizing waste activated sludge at low temperature thermal treatment derived from multivariate non-linear model // Chemosphere, 2022, v. 292, no. 4, 133478. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133478

Сведения об авторах

Олиференко Галина Львовна — канд. хим. наук, доцент кафедры химии и химических технологий в лесном комплексе, ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), oliferenko2@inbox.ru

Иванкин Андрей Николаевич — д-р хим. наук, академик МАН ВШ, профессор кафедры химии и химических технологий в лесном комплексе, ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), aivankin@mgul.ac.ru

Устюгов Александр Викторович — канд. хим. наук, доцент кафедры общей химической технологии, ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), ustyugov.alexandr@mail.ru

Поступила в редакцию 05.10.2023.

Одобрено после рецензирования 21.02.2024.

Принята к публикации 02.05.2024.

WOOD WASTE ACID DEGRADATION TO OBTAIN TARGET PRODUCTS

G.L. Oliferenko¹, A.N. Ivankin¹, A.V. Ustyugov²

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

²MIREA — Russian Technological University, Vernadskogo Prospekt, 78, 119454, Moscow, Russia

oliferenko2@inbox.ru

It is shown that wood processing waste such as sawdust of coniferous and hardwood species is a unique source of chemical raw materials, the importance of which in the complex chemical processing of materials of natural origin is constantly increasing. The article studies the acid degradation of the easily hydrolyzed carbohydrate part of wood waste as pine and oak sawdust, since it requires less energy and material costs. The basic conditions for acid hydrolysis of this wood raw material have been established to achieve the maximum yield of monosaccharides: the use of sulfuric acid with a mass fraction of 5 % or hydrochloric acid with a mass fraction of 2%; gradual increase in temperature from 25 °C to boiling solution for 1 hour and holding at a temperature of 100...105 °C for 1 hour, hydromodulus 1:100. The total quantitative content of carbohydrates in the obtained hydrolysates was determined in terms of glucose. It has been established that the resulting mixture of carbohydrates includes all the main monosaccharides as highly nutritious substances with increased biological value. It is recommended to use the released carbohydrates in nutrient media formulations as a quickly digestible carbohydrate component for growing microorganisms and productive farm animals.

Keywords: sawdust, acid hydrolysis, monosaccharides, optimization of conditions

Suggested citation: Oliferenko G.L., Ivankin A.N., Ustyugov A.V. *Kislotnaya degradatsiya drevesnykh ot-khodov kak sposob polucheniya tselevykh produktov* [Wood waste acid degradation to obtain target products]. Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin, 2024, vol. 28, no. 4, pp. 130–137. DOI: 10.18698/2542-1468-2024-4-130-137

References

- [1] Rimantho D., Hidayah N.Y., Pratomo V.A., Saputra A., Akbar I., Sundari A.S. The strategy for developing wood pellets as sustainable renewable energy. *Heliyon*, 2023, v. 9, no. 3, e14217. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14217>
- [2] Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Tarabanko V.E. *Novye metody polucheniya himicheskikh produktov iz biomassy derev'ev sibirskikh porod* [New methods for obtaining chemical products from the biomass of Siberian trees]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian chemical journal], 2004, v. 48, no. 3, p. 4–20.
- [3] Dudziec P., Stachowicz P., Stolarski M.J. Diversity of properties of sawmill residues used as feedstock for energy generation. *Renewable Energy*, 2023, v. 202, no. 1, pp. 822–833. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.12.002>
- [4] Sushkova V.I., Vorobyova G.I. *Bezothodnaya konversiya rastitel'nogo syr'ya v biologicheski aktivnye veshchestva* [Waste-free conversion of plant raw materials into biologically active substances]. Moscow: Ecology, 2007, 204 p.
- [5] Ertl P., Zebeli Q., Zollitsch W., Knaus W. Feeding of wheat bran and sugar beet pulp as sole supplements in high-forage diets emphasizes the potential of dairy cattle for human food supply. *J. of Dairy Science*, 2016, v. 99, no. 2, pp. 1228–1236. <https://doi.org/10.3168/jds.2015-10285>
- [6] Choi S.E., Wright D.R., Bleich S.N. Impact of restricting sugar-sweetened beverages from the supplemental nutrition assistance program on children's health. *American J. of Preventive Medicine*, 2021, v. 60, no. 2, pp. 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.amepre.2020.08.023>
- [7] Ivankin A.N. *Khimicheskaya i biodegradatsiya belkovykh komponentov rastitel'nogo proiskhozhdeniya* [Chemical and biological degradation of phytochemical protein components]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2023, vol. 27, no. 1, pp. 85–94. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-1-85-94
- [8] Xu L., Wang Z., Sun F., Cao Y., Zhong C., Zhang W.B. Harnessing proteins for engineered living materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2021, v. 25, no. 1, p. 100896. doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100896
- [9] Liu D., Tang W., Yin J.Y., Nie S.P., Xie M.Y. Monosaccharide composition analysis of polysaccharides from natural sources: Hydrolysis condition and detection method development. *Food Hydrocolloids*, 2021, v. 11, no. 7, p. 106641. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106641>
- [10] Zeng S., Long J., Sun J., Wang G., Zhou L. A review on peach gum polysaccharide: Hydrolysis, structure, properties and applications. *Carbohydrate Polymers*, 2022, v. 279, no. 3, p. 119015. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.119015>
- [11] Sushkova V.I., Ustyuzhanina L.V., Berezina O.V., Yarotskiy S.V. *Metody podgotovki rastitel'nogo syr'ya k biokonversii v kormovye produkty i bioetanol* [Methods for preparing plant raw materials for bioconversion into feed products and bioethanol]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2016, no. 1, pp. 93–119.
- [12] Gibier M., Sadeghisadeghabad M., Girods P., Zoulalian A., Rogaume Y. Furniture wood waste depollution through hydrolysis under pressurized water steam: Experimental work and kinetic modelization. *J. of Hazardous Materials*, 2022, v. 436, no. 8, p. 129126. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129126>
- [13] Wang X., Xing Z., Zhang Q., Hu D., Lv J., Wu C., Zhou W., Din U. Effects of various durations of enzyme hydrolysis on properties of starch-based wood adhesive. *International J. of Biological Macromolecules*, 2022, v. 205, no. 4, pp. 664–671. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.036>
- [14] Ivankin A.N., Oliferenko G.L., Kulikovskiy A.V. *Analiticheskaya himiya* [Analytical chemistry]. Moscow: Knorus, 2021, 300 p.
- [15] GOST RU 51880. *Opredelenie massovykh doley svobodnykh i obshchih uglevodov. Metod vysokoeffektivnoy anionnoy hromatografii* [Determination of mass fractions of free and total carbohydrates. High performance anion chromatography method]. Moscow: Standards, 2002, 12 p.
- [16] Neyroset' Chat GPT. Available at: <https://gpt-chatbot.ru/> (accessed 15.10.2023).
- [17] Vinokurov M.A., Sukhodolov A.P. *Gidroliznaya promyshlennost'* [Hydrolysis industry]. Irkutsk: BGUEP, 2009, 292 p.
- [18] Hou M., Wang L., Ma Q., Xiao T., Sun Y., Guo Y. Impact of dilute acid treatment on improving the selectivity of lignin and hemicellulose removals from pre-hydrolysis liquor. *J. of Water Process Engineering*, 2023, v. 53, no. 7, p. 103667. <https://doi.org/10.1016/j.wjpe.2023.103667>
- [19] Kononov G.N. *Dendrokhimiya* [Dendrochemistry] Part 1. Moscow: MSFU, 2015, 480 p.
- [20] Ivankin A.N., Zarubina A.N., Oliferenko G.L., Leontiev P.K., Baburina M.I., Zarubin N.Yu., Vostrikova N.L., Kulikovskiy A.V. *Fiziko-himicheskaya degradatsiya polisaharidnykh komponentov rastitel'nogo syr'ya dlya formirovaniya pishchevykh sistem* [Physico-chemical degradation of polysaccharide components of plant raw materials for the formation of food systems]. Innovative processes in food technologies: science and practice: materials of the International Scientific and Practical Conference (February 19–20, 2019, Moscow). Moscow: VNIIZ – branch of the V.M. Gorbachev Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, 2019, pp. 158–163.
- [21] Aphicho K., Narongyot Kittipanukul N., Uttamapinant C. Visualizing the complexity of proteins in living cells with genetic code expansion. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2022, v. 66, no. 2, p. 102108. doi.org/10.1016/j.cbpa.2021.102108
- [22] Junprung W., Supungul P., Tassanakajon A. Structure, gene expression, and putative functions of crustacean heat shock proteins in innate immunity. *Developmental & Comparative Immunology*, 2021, v. 115, no. 1, p. 103875. doi.org/10.1016/j.dci.2020.103875
- [23] Hata H., Nishiyama M., Kitao A. Molecular dynamics simulation of proteins under high pressure: Structure, function and thermodynamics. *Biochimica et Biophysica Acta. General Subjects*, v. 1864, no. 2, p. 129395. doi.org/10.1016/j.bbagen.2019.07.004
- [24] Riga P., Benedicto L., Gil-Izquierdo A., Jacinta Collado-González J., Ferreres F., Medina S. Diffuse light affects the contents of vitamin C, phenolic compounds and free amino acids in lettuce plants. *Food Chemistry*, 2019, v. 272, no. 1, pp. 227–234. doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.051
- [25] Matsubara Y., Ishigaki T., Koshikawa K. Changes in free amino acid concentrations in mycorrhizal strawberry plants. *Scientia Horticulturae*, v. 119, no. 4, pp. 392–396. doi.org/10.1016/j.scienta.2008.08.025
- [26] Teimouri S., Kasapis S., Dokouhaki M. Diffusional characteristics of food protein-based materials as nutraceutical delivery systems. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, v. 122, no. 4, pp. 201–210. doi.org/10.1016/j.tifs.2022.02.025
- [27] Neklyudov A.D., Ivankin A.N., Berdutina A.V. Properties and uses of protein hydrolysates (Review). *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2000, v. 36, no. 5, pp. 452–459. doi.org/10.1007/BF02731888

- [28] Jain B.M., Badve M.P. A novel process for synthesis of soybean protein hydrolysates and study of its effectiveness as a biostimulant and emulsifier. *Chemical Engineering and Processing — Process Intensification*, 2022, v. 174, no. 4, p. 108880. doi.org/10.1016/j.cep.2022.108880
- [29] Hea W., Guo F., Jiang Y., Liu X., Chen J. Enzymatic hydrolysates of soy protein promote the physicochemical stability of mulberry anthocyanin extracts in food processing. *Food Chemistry*, 2022, v. 386, no. 8, p. 132811. doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132811
- [30] Babini E., Tagliazucchi D., Martini S., Piu L.D., AndreaGianotti A. Identification of novel antioxidant peptides obtained by enzymatic and microbial hydrolysis of vegetable proteins. *Food Chemistry*, 2017, v. 228, no. 8, pp. 186–196. doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.143
- [31] Hadidia M., Jafarzadeh S., Forough M., Garavand F., Alizadeh S., Salehabadi A., Khaneghah A.M., MahdiJafari S. Plant protein-based food packaging films; recent advances in fabrication, characterization, and applications. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, v. 120, no. 2, pp. 154–173. doi.org/10.1016/j.tifs.2022.01.013
- [32] Lu X., Ma R., Qiu H., Sun C., Tian Y. Mechanism of effect of endogenous/exogenous rice protein and its hydrolysates on rice starch digestibility. *International J. of Biological Macromolecules*, 2021, v. 193 A, no. 12, pp. 311–318. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.140
- [33] Saha B.C., Hayashi K. Debitting of protein hydrolyzates. *Biotechnology Advances*, 2001, v. 19, no. 5, pp. 355–370. doi.org/10.1016/S0734-9750(01)00070-2
- [34] Ziero H.D., Ampese L.C., Sganzerla W.G., Torres-Mayanga P.C., Timko M.T. Subcritical water hydrolysis of poultry feathers for amino acids production. *The J. of Supercritical Fluids*, 2022, v. 181, no. 2, p. 105492. doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105492
- [35] Guevara-Zambrano J.M., Verkempinck S.H., Hernandez-Ruiz L., Infantes-Garcia M.R., Hendrick M.E., Loe A.M., Grauwet T. Digestion kinetics of lipids and proteins in plant-based shakes: Impact of processing conditions and resulting structural properties. *Food Chemistry*, 2022, v. 382, no. 7, p. 132306. doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132306
- [36] Yu Q., Baroutian S., Xie J. Hydrothermal co-hydrolysis of corncob/sugarcane bagasse/Broussonetia papyrifera blends: Kinetics, thermodynamics and fermentation. *Bioresource Technology*, 2021, v. 342, no. 12, 125923. doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125923
- [37] Liew C.S., Raksasat R., Rawindran H., Kiatkittipong W., Lim J.W. Hydrolysis kinetics for solubilizing waste activated sludge at low temperature thermal treatment derived from multivariate non-linear model. *Chemosphere*, 2022, v. 292, no. 4, 133478. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133478

Authors' information

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

Ivankin Andrey Nikolayevich — Dr. Sci. (Chem.), Member of the International Higher Education Academy of Sciences (IHEAS), Professor of the Department of Chemistry BMSTU (Mytishchi branch), aivankin@mgul.ac.ru

Ustyugov Aleksandr Viktorovich — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of General Chemical Technology, MIREA - Russian Technological University, ustyugov.alexandr@mail.ru

Received 05.10.2023.

Approved after review 21.02.2024.

Accepted for publication 02.05.2024.

Вклад авторов: все авторы в равной доле участвовали в написании статьи

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article

The authors declare that there is no conflict of interest