

УДК 677.11:677.469

Б. В. Званский, Н. В. Комарова, В. В. Елкин, В. М. Резников

ЦНИИ промышленности лубяных волокон

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДНОГО СОСТАВА НЕЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Клеточная стенка волокна льна наряду с целлюлозой содержит нецеллюлозные полисахариды — пектиновые вещества и гемицеллюлозы. По данным разных авторов [1, 2], количество пектиновых веществ в льняном стебле, определяемых кальций-пектатным методом, колеблется от 3 до 7,4%, причем эти вещества преимущественно сконцентрированы в лубяной части. В частности, в работе [3] показано, что лубяное волокно содержит 9,31% пектиновых веществ, волокно, полученное термохимическим способом (паренцовое) — 6,19%.

Хотя принято считать, что пектиновые вещества содержат частично метоксилированную полигалактуроновую кислоту, пептозы и гексозы, однако компонентный состав пектиновых веществ льна достаточно хорошо не изучен.

А. А. Красивской [4] с помощью распределительной хроматографии в продуктах гидролиза пектиновых веществ, выделенных из стеблей льна, найдена галактуроновая кислота, а также галактоза и арабиноза. Гемицеллюлозы льняного луба изучал М. В. Кострубин, который впервые по Уайзу выделил гемицеллюлозы. При гидролизе последних найдены: ксилоза (65,68%), глюкоза (21,08%), глюкуроновая кислота (10,21%), незначительное количество галактуроновой кислоты и арабиноза [5]. Уайтингом [6] после извлечения пектиновых веществ из льняных волокон при последующем гидролизе гемицеллюлоз в гидролизате с помощью бумажной хроматографии найдены глюкоза, галактоза, арабиноза, ксилоза, манноза и рамноза вместе с уроновой кислотой, природа которой не выяснена.

В 1955 г. в ЦНИИЛВ П. А. Геккер, применив метод бумажной хроматографии, установила, что гидролизаты льняных волокон содержат галактозу, арабинозу, ксилозу, рамнозу и галактуроновую кислоту, причем, сопоставив визуально определенное содержание этих веществ в гидролизатах с прядильной способностью волокна, она пришла к заключению, что последняя в основном связана с содержанием в волокне гемицеллюлоз. Это наблюдение нашло подтверждение в работе [7], авторы которой при изучении химического состава льняных волокон, полученных различными способами, также заметили связь между качеством волокна и содержанием в нем легкогидролизуемых полисахаридов.

Перечисленными работами, по существу, ограничиваются сведения о нецеллюлозных полисахаридах льняных волокон. В связи с этим мы сочли необходимым, используя возможности газожидкостной хроматографии, более подробно изучить их компонентный состав, а также его изменения в процессах получения льняного волокна. В настоящем исследовании с помощью газожидкостной хроматографии определено относительное содержание отдельных моносахаридов в гидролизатах нецеллюлозных полисахаридов лубяного волокна и волокна, получен-

ного термохимическим способом. Исследовался гидролизат пектиновых веществ лубяной части льняного стебля и гидролизаты луба и паренцового волокна после экстракции пектиновых веществ лимоннокислым аммонием (трехзамещенным), т. е. гидролизат гемицеллюлоз. В качестве объекта исследования было использовано лубяное и паренцовое волокно, полученное из льносоломы одной партии.

Предварительно измельченные образцы волокна экстрагировали спиртобензольной смесью (9:1) в течение 8 ч. Пектиновые вещества выделяли следующим образом: навеску исходного материала (около 1 г) помещали в колбу, заливали 50 мл 1%-ного водного раствора лимоннокислого аммония (трехзамещенного) и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Полученный экстракт отфильтровывали в мерную колбу на 200 мл, остаток вновь заливали 50 мл раствора лимоннокислого аммония и экстракцию повторяли. Экстракт отфильтровывали, остаток на фильтре промывали горячей водой, затем экстракт и промывные воды охлаждали и объем доводили до метки дистиллированной водой.

Отбирали 20 мл экстракта, смешивали с 20 мл 4 н. H_2SO_4 и полисахариды гидролизовали на кипящей водяной бане в течение 3 ч. Гидролизат охлаждали, нейтрализовали углекислым барием до нейтральной реакции. Осадок отфильтровывали, гидролизат упаривали досуха в вакууме.

После экстракции пектиновых веществ гемицеллюлозы определяли как легкогидролизуемые полисахариды, для чего в коническую колбу емкостью 100 мл помещали около 1 г исследуемого материала и добавляли 40 мл 2%-ной соляной кислоты, нагревали на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 2 ч. Содержимое реакционной колбы перенесли на пористый фильтр № 3 и отфильтровывали в мерную колбу на 200 мл. Остаток на фильтре промывали горячей водой до отрицательной реакции на водородные ионы по метилоранжу. Из колбы отбирали 100 мл гидролизата, нейтрализовали смоллой Дауэкс $1 \times 8(20/50)$ меш в карбокатной форме, смолу отфильтровывали, раствор упаривали досуха в вакууме.

Для анализа углеводов использовали производные сахаров, образующихся при ацетилировании их оксимов [8, 9]. Производные моносахаридов получали и их ГЖХ-анализ проводили по методике, описанной в работе [9], сущность которой заключается в следующем: моносахариды растворяли в 1 мл пиридина, добавляли 10—15 мг солянокислого гидроксилamina (промытого этанолом и высушенного над P_2O_5), нагревали на кипящей водяной бане 1 ч. Раствор охлаждали, добавляли 1 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и вновь нагревали 1 ч. Раствор охлаждали, осторожно разбавляли 50 мл воды при охлаждении и экстрагировали хлороформом. Хлороформный экстракт промывали водой, сушили над сернокислым магнием, растворитель отгоняли. Остаток растворяли в 0,1—0,2 мл хлороформа, 0,5—2,0 мкл этого раствора вводили в хроматограф ЛХМ-8МД модель 5 (детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель — азот, скорость подачи 30 мл/мин). Стеклоянные колонки размером 1500×3 мм заполняли 5% ХЕ-60 на хроматоне N—LW—DMCS (0,125—0,16 мм). Температура испарителя $275^\circ C$, программирование температуры термостата в пределах $180—250^\circ C$ осуществлялось со скоростью $3^\circ C/мин$. Продолжительность анализа 20 мин. Площадь пика определяли как произведение ширины пика на половине высоты на общую высоту.

Компоненты идентифицировали по температуре выхода и с подсадкой эталонов — ацетатов оксимов сахаров.

Из данных анализа моносахаридов, полученных при гидролизе пектиновых веществ луба (табл. 1, рис. а), видно, что помимо уроновых кислот, наличие которых было установлено в реакции с о-толуидиновым реагентом (ОТР) [10], они содержат арабинозу, глюкозу, галактозу, рамнозу, в незначительном количестве ксилозу и маннозу и три неидентифицированных моносахарида.

В табл. 2 и на рис. б и в приведены результаты анализа моносахаридов лубяного и паренцового льняного волокна, полученных гидролизом полисахаридов, оставшихся в волокне после удаления пектиновых веществ¹.

Как следует из сравнения данных табл. 1 и 2, гемицеллюлозы лубяного волокна содержат те же моносахариды, что и пектиновые вещества, однако их соотношения существенно изменяются: гемицеллюлозы лубяного волокна содержат в 4—5 раз больше галактозы, в 2 раза меньше глюкозы, в 15—20 раз больше ксилозы, значительно меньше арабинозы и совершенно не содержат рамнозы. Из этих данных следует, что рамноза входит только в состав пектиновых веществ,

¹ Эти легкогидролизуемые полисахариды нами рассматриваются как гемицеллюлозы льняного волокна.

Таблица 1

УГЛЕВОДНЫЙ СОСТАВ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ЛУБЯНОЙ ЧАСТИ ЛЬНЯНОГО СТЕБЛЯ

№ п/п	Моносахарид	Относительное содержание, %
1	Неидентифицированный	9,2
2	Рамноза	7,6
3	Неидентифицированный	3,2
4	Арабиноза	38,3
5	Ксилоза	0,9
6	Неидентифицированный	1,8
7	Манноза	5,3
8	Глюкоза	22,1
9	Галактоза	11,6

Таблица 2

УГЛЕВОДНЫЙ СОСТАВ (%) ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА

№ п/п	Моносахарид	Лубяное волокно	Паренцовое волокно
1	Неидентифицированный	1,05	10,35
2	Рамноза	—	—
3	Неидентифицированный	0,30	1,3
4	Арабиноза	13,6	4,7
5	Ксилоза	15,45	20,7
6	Неидентифицированный	—	3,05
7	Манноза	7,35	9,3
8	Глюкоза	12,0	9,95
9	Галактоза	50,25	40,65

в то время как остальные моносахариды содержатся как в пектиновых веществах, так и в гемицеллюлозах, причем, по-видимому, при выделении пектиновых веществ лимоннокислым аммонием происходит одновременная экстракция некоторой части гемицеллюлоз.

Сопоставление относительного содержания моносахаридов, полученных гидролизом гемицеллюлоз лубяного и паренцового волокна (см. табл. 2), показывает, что в процессе получения лубяного волокна термохимическим способом нецеллюлозные полисахариды претерпевают определенные изменения, которые особенно значительны для арабинозы, ксилозы, галактозы и неидентифицированного моносахарида 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ ЛУБЯНОГО И ПАРЕНЦОВОГО ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА

Таблица 3

Волокно	Определение по реакции с ОТР [3]			ГЖХ-анализ		
	Гексозы, %	Пентозы, %	$\frac{\text{Гексозы}}{\text{Пентозы}}$	Гексозы, %	Пентозы, %	$\frac{\text{Гексозы}}{\text{Пентозы}}$
Лубяное	75,4	32,7	2,30	69,6	29,05	2,39
Паренцовое	69,3	31,6	2,20	59,9	25,4	2,36

Уменьшение содержания арабинозы в три раза указывает на то, что она уже при термохимической обработке льносоломой в результате гидролиза переходит в раствор. Изменение содержания галактозы и ксилозы, возможно, взаимосвязано и обусловлено декарбокислированием при повышенной температуре галактуроновой кислоты.

Данные, полученные в настоящей работе, дополняют сведения о составе нецеллюлозных полисахаридов лубяного луба и позволяют впервые получить информацию о процессах, протекающих при получении лубяного волокна термохимическим способом.

В заключение представляет интерес сопоставить данные о составе моносахаридов гемицеллюлоз лубяных волокон — лубяного и паренцового, полученные методами ГЖХ и ОТР. Как видно из табл. 3, соотношения гексоз и пентоз, определенных двумя независимыми методами, очень близки, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

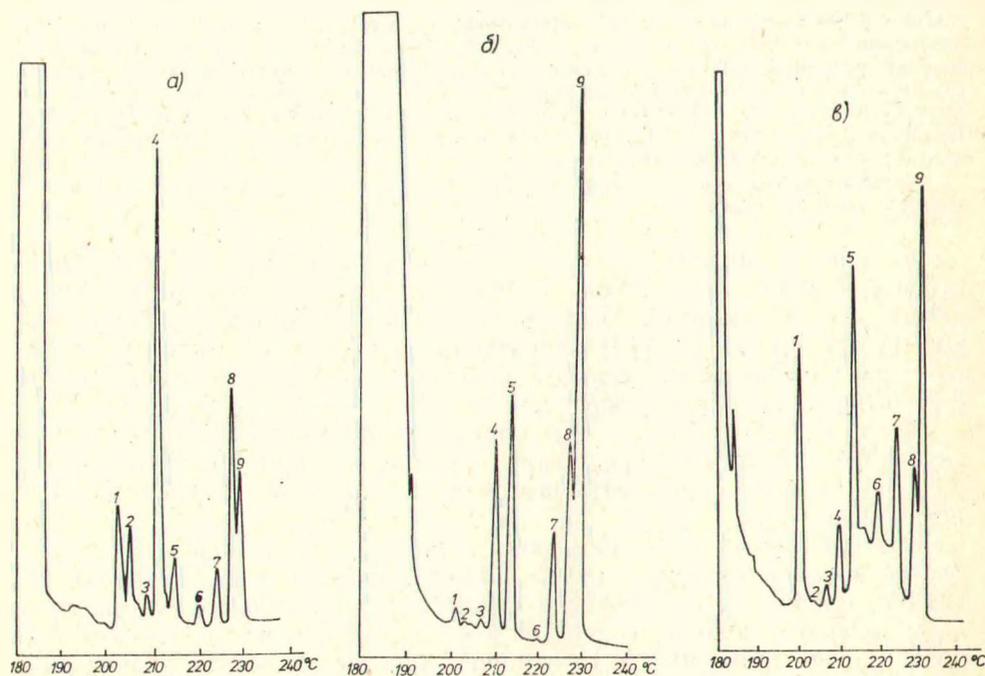
Выводы. 1. Определено относительное содержание моносахаридов в пектиновых веществах луба и в гемицеллюлозах лубяных волокон.

2. В состав пектиновых веществ входят рамноза, арабиноза, манноза, глюкоза и галактоза, в состав гемицеллюлоз — арабиноза, ксилоза, манноза, глюкоза и галактоза. Основной составляющей гемицеллюлоз является галактоза.

3. При получении лубяного волокна термохимическим способом относительное содержание моносахаридов гемицеллюлоз существенно изменяется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красивская А. А. Исследование состава и свойств пектиновых веществ на различных стадиях прорастания льна. — Изв. вузов. Технол. текстильн. пром-сти, 1962, № 1, с. 60—65.
2. Osman M. G., Abdel-Fattah A. F. Extraction, characterisation of flax pectin. — J. Chem. UAR, 1962, vol. 12, N4, p. 551—557.
3. Матусевич Л. Г., Селиверстова Т. С., Званский Б. В., Резников В. М. Изменение нецеллюлозных компонентов лубяной части лубяного стебля в процессе его термохимической обработки. — Химия древесины, 1982, № 1, с. 113—114.
4. Красивская А. А. Применение метода хроматографии для анализа пектиновых веществ льна. — Изв. вузов. Технол. текстильн. пром-сти, 1959, № 5, с. 117—120.
5. Кострубин М. В. Пектиновые вещества и гемицеллюлозы стеблей льна. — Биохимия, 1953, т. 18, вып. 2, с. 175—183.
6. Whiting G. C. Paper chromatography of flax fibre polyuronide hemicellulose. — Nature, 1951, vol. 168, N 4280, p. 833—834.
7. Анисеев Т. С., Матусевич Л. Г., Кузнецова И. В., Званский Б. В., Резников В. М. Сравнительный анализ стланцевого и паренцового волокна. — Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 268 ХП-Д 81.
8. Костенко В. Г., Выродова Л. П., Сенченко Г. Г., Гранд-Скубин И. Н. ГЖХ-анализ сред гидролизного производства на содержание индивидуальных моносахаридов. — Гидролиз и лесохим. пром-ства, 1977, № 5, с. 11—13.
9. Елкин В. В., Любавина О. В., Пауков В. Н. Исследование состава фракций лигноуглеводных комплексов методом газожидкостной хроматографии. — Химия древесины, 1979, № 6, с. 60—64.
10. Резников В. М., Матусевич Л. Г., Селиверстова Т. С. Сравнение калций-пектатного и спектрофотометрического методов анализа пектиновых веществ. — Химия древесины, 1982, № 2, с. 108—113.



Хроматограммы продуктов гидролиза пектиновых веществ луба льна (а), гемицеллюлоз лубяного лубяного волокна (б), гемицеллюлоз паренцового лубяного волокна (в): 1, 3, 6 — неидентифицированные вещества; 2 — рамноза; 4 — арабиноза; 5 — ксилоза; 7 — манноза; 8 — глюкоза; 9 — галактоза.

Поступило 16 VIII 1982