

САХАРА ЧЕРНЫХ ЩЕЛОКОВ

Н. Ф. КОМШИЛОВ, Л. Г. ПИЛЮГИНА

Институт леса Карельского филиала АН СССР

Как показано в сообщениях [6, 7, 8], в составе черного щелока содержится некоторое количество свободных сахаров. В настоящей работе мы ставили задачу дать качественную характеристику сахаров и по возможности выяснить источник их появления. Для подтверждения правильности полученных данных был проведен хроматографический анализ раствора черного щелока и сахаров, появившихся в результате гидролиза гемицеллюлоз и целлюлозы сосновой древесины.

Идентификация сахаров в черных щелоках и гидролизатах проводилась путем сравнения R_f исследуемых сахаров с R_f метчиков определителей (определение R_f см. в пояснении к рис. 1). Из-за неполной стандартизации условий хроматографирования (колебаний температуры рабочей камеры и времени разгонки) значения R_f имели отклонения $\pm 0,04-0,08$, вследствие чего в гидролизатах I и II (табл. I и рис. 1) R_f арабинозы и маннозы совпали. В этом случае было использовано различие в окраске проявленных пятен этих сахаров.

Таблица I

Данные хроматографического анализа сахаров
черного щелока и гидролизатов древесины сосны

Вещества	Величина R_f				
	метчики	водный гидролиз	гидролиз 2,5-процентной серной кислотой	гидролиз 72-процентной серной кислотой	раствор черного щелока
Ксилоза	0,61	0,62	0,63	—	—
Арабиноза	0,52	0,48	0,56	0,53	0,53
Манноза	0,48	—	0,48	0,45	—
Глюкоза	0,41	0,38	0,39	0,38	0,40
Галактоза	0,24	—	0,22	0,24	—
Галактуроновая кислота . .	—	0,14	0,13	0,17	—
Глюкуроновая кислота . . .	—	0,09	—	0,12	—
Неизвестная уроновая кислота	—	—	0,05	0,05	—

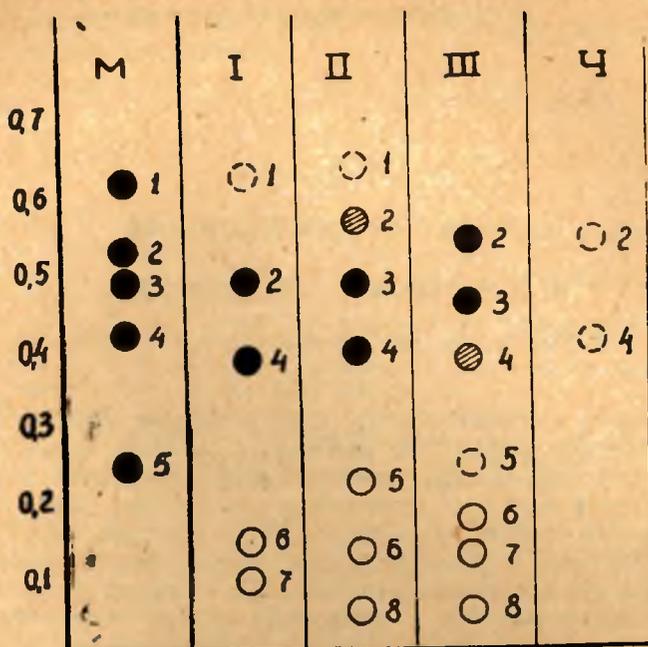


Рис. 1. Схема хроматографического разделения сахаров.

М — метчики, химически чистые сахара; I — водный гидролизат сосновой древесины; II — гидролиз древесины 2,5-процентной серной кислотой; III — гидролиз древесины 72-процентной серной кислотой; Ч — черный щелок; 1 — ксилоза; 2 — арабиноза; 3 — манноза; 4 — глюкоза; 5 — галактоза; 6 — галактуроновая кислота; 7 — глюкуроновая кислота; 8 — неизвестная уроновая кислота; ● — очень хорошее проявление; ○ — хорошее проявление; ○ — удовлетворительное проявление; ○ — слабое проявление; R_f — отношение расстояния от стартовой точки (место, куда наносились сахара) до фронта пятна к расстоянию от стартовой точки до фронта растворителя.

Хроматография гидролизатов показала, что в них содержатся все сахара, которые могут образоваться при гидролизе древесины сосны. Были найдены: ксилоза, арабиноза, манноза, глюкоза, галактоза и, кроме того, три уроновых кислоты, из которых, по литературным данным [1], мы считаем возможным идентифицировать только две: глюкуроновую ($R_f = 0,12$) и галактуроновую ($R_f = 0,14$). Не проявились на хроматограмме мегилпентозаны, количество которых в гидролизатах, вероятно, было ничтожным.

Интенсивность окраски пятен и их встречаемость в гидролизатах показали, что в растворах было больше всего глюкозы, затем маннозы, арабинозы, галактозы, ксилозы и, наконец, уроновых кислот. Эти результаты в общих чертах не противоречат данным В. И. Шаркова и В. А. Ефимова [9].

При проявлении хроматограмм сахарных растворов, полученных из черных щелоков, отмечено два слабых пятна (рис. 1). Одно из них, несомненно, соответствовало глюкозе, другое, согласно величине R_f , может быть идентифицировано как арабиноза.

Хроматограмма сахаров черного щелока более всего соответствует хроматограмме сахаров, полученных при водном гидролизе древесины, где ярко проявились именно глюкоза и арабиноза и совершенно не про-

явились манноза и галактоза. Отсутствие в черных щелоках сахаров, возникающих в результате кислотного гидролиза, позволяет, на наш взгляд, сделать предположение об отсутствии также и щелочного гидролиза и о возможности бирадикального механизма распада гемицеллюлоз при варке древесины сульфатным методом, о чем мы уже высказывались ранее [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка черного щелока для хроматографического анализа сахаров

Черный щелок обрабатывался следующим образом: навеска плотностью 1,10 (по ареометру) нагревалась до температуры 75—80°, затем при тщательном помешивании в нее добавлялась по каплям 30-процентная серная кислота до $pH=3,5-3$. Из раствора выпадал лигнин, его отфильтровывали.

Фильтрат нейтрализовался углекислым кальцием от избытка серной кислоты; выпавший в осадок сернокислый кальций отфильтровывался, раствор упаривался на водяной бане.

По мере упаривания и охлаждения фильтрата выкристаллизовывался сульфат натрия, который отделялся от маточного раствора. Маточный раствор пропускался через катионообменную смолу КУ-1 до полного отделения катионов. Очищенный от неограниченных солей раствор употреблялся для хроматографии.

Приготовление контрольных гидролизатов из сосновой древесины для хроматографирования

Для гидролиза были отобраны опилки древесины сосны размером от 0,5 до 1,5 мм в количестве около 1 г, предварительно обессмоленные в аппарате Сокслета.

Гидролиз проводился в следующей последовательности:

1) водный гидролиз. Опилки заливались дистиллированной водой в отношении 1 : 50 и нагревались на водяной бане 3 ч. Гидролизат отфильтровывался и упаривался на водяной бане;

2) кислотный гидролиз 2,5-процентной серной кислотой. Опилки после первой ступени гидролиза подсушивались, заливались кислотой в отношении 1 : 20 и нагревались на водяной бане в течение 4 ч, затем гидролизат нейтрализовался углекислым кальцием, выпадавший сернокислый кальций удалялся, а фильтрат упаривался до 2—3 мл;

в) кислотный гидролиз 72-процентной серной кислотой. После второго гидролиза опилку заливались 10 мл 72-процентной серной кислоты и в этом растворе выдерживались в течение 2 ч при температуре 24—25°. Гидролизат также нейтрализовался и упаривался.

Все три упаренных гидролизата анализировались методом восходящей хроматографии.

Подготовка метчиков сахаров для хроматографирования

Для определения места и окраски пятен на хроматограммах нами были приготовлены 1-процентные растворы чистых препаратов глюкозы, маннозы, арабинозы, ксилозы, галактозы, раффинозы и сахарозы. Метчики наносились на хроматограммы в виде отдельных веществ и смесей, приготовленных из равных количеств этих растворов.

Подготовка аппаратуры к хроматографическому анализу

В качестве камеры использовался стеклянный цилиндр диаметром 24 см и высотой 40 см с шлифованной крышкой, который помещался в водяной термостат с автоматическим регулятором температуры и мешалкой. На дно камеры устанавливался кристаллизатор диаметром 20 см, заполненный растворителем на высоту 1 см.

Подготовка растворителя

Употреблялся свежий растворитель, приготовленный по следующему рецепту [4]: к 100 мл бутилового спирта приливалось 19 мл ледяной уксусной кислоты и 40 мл дистиллированной воды. Смесь встряхивалась в делительной воронке до получения прозрачного раствора, затем в нее по каплям (сначала по 5—10, потом по 1—2) приливались дополнительные порции воды. Добавление воды заканчивалось только тогда, когда легкое помутнение раствора исчезало (после энергичного взбалтывания в течение 15—20 сек).

Подготовка проявителей

Для проявления хроматограмм приготавливались два раствора: анилинфталат, реактив на альдозы [5] и мочевино-спиртовой раствор с соляной кислотой МС [2], реактив на кетозы.

Раствор анилинфталата получен следующим образом: к 50 мл бутилового спирта, насыщенного водой, добавлялось 0,47 г свежеперегнанного анилина и 0,83 г фталевой кислоты. Раствор готовился перед употреблением.

МС состоял из 90 мл 96-процентного этилового спирта, 10 мл 1-процентного водного раствора соляной кислоты и 1 г мочевины.

Получение хроматограмм

Для хроматограмм приготавливались полоски бумаг специальной формы [3] (рис. 2). Такая форма полос исключает смещение пятен с одной полосы на другую и позволяет получать их более четкими.

Стартовая точка устанавливалась на самом узком участке полосы на расстоянии 3,5 см от края.

Исследуемые растворы, растворы метчиков и их смеси наносились на стартовые точки микропипетками; общее количество нанесенных веществ составляло 200—1000 γ.

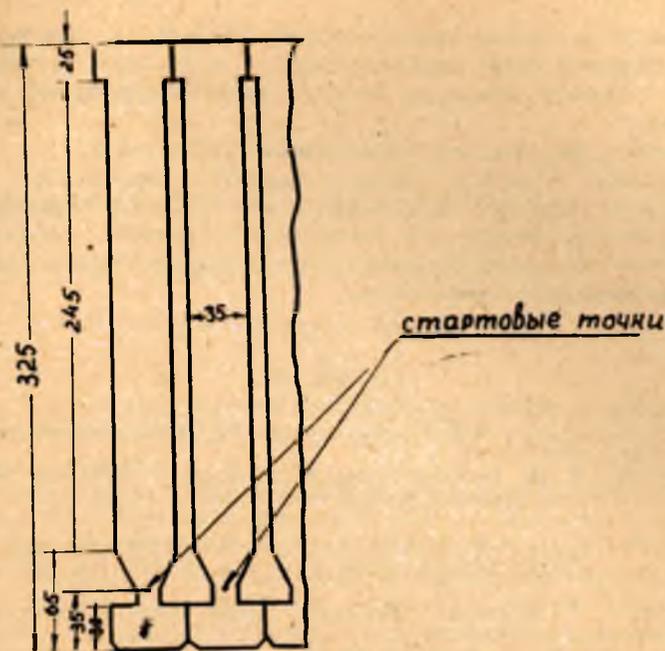


Рис. 2. Форма полос бумаги, применяемых для хроматографического разделения сахаров (масштаб 1:4).

Полосы с нанесенными на них веществами помещались в хроматографическую камеру и подвешивались в ней так, чтобы стартовые точки находились на расстоянии 2,5 см от уровня растворителя. Камера закрывалась герметически, температура в термостате устанавливалась 20°.

Для получения четкого разделения смеси углеводов применялся метод множественного проявления. Как только растворитель доходил до верхнего края хроматограммы, последняя вынималась из камеры, высушивалась на воздухе и вновь помещалась в камеру. Такая процедура повторялась четыре раза. Экспозиция продолжалась каждый раз по 12 ч.

Затем хроматограмму вынимали из камеры и сушили при комнатной температуре до исчезновения запаха растворителя.

Высушенные хроматограммы были проявлены: каждая полоска отдельно смачивалась проявителем при плавном протягивании ее через раствор, налитый в чашку Петри, после стекания лишней капле проявителя помещалась в термостат и высушивалась при температуре 105—110°.

Сахара проявляются на хроматограммах в виде пятен, причем альдогексозы окрашиваются анилинфталатом в красно-коричневый, а альдопентозы в красно-бурый цвет.

Кетосахара проявляются мочевино-спиртовым раствором в виде серо-голубых пятен, приобретающих при хранении грязно-серый цвет.

ВЫВОДЫ

1. Произведено исследование состава сахаров в черных щелоках сульфатно-целлюлозного производства и в продуктах трехступенчатого гидролиза сосновой древесины методом распределительной хроматографии на бумаге.

2. В черных щелоках найдены глюкоза и арабиноза.

3. Отсутствие в черных щелоках сахаров, возникающих в результате кислотного гидролиза и наличие в них глюкозы и арабинозы, которые содержатся в древесине в свободном состоянии, позволяет сделать предположение об отсутствии щелочного гидролиза полисахаридов в процессе сульфатной варки целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блок Р., Лестранж Р. М., Цвенг Г. Хроматография на бумаге. М., Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 89.

2. Бояркин А. И. Простой хроматографический и капельный метод определения сахаров на фильтровальной бумаге. «Физиология растений», 1955, т. 2, вып. 3, стр. 300.

3. Зайцева Г. Н., Афанасьева Т. П. Количественное определение углеводов методом нисходящей хроматографии на бумаге. «Биохимия», 1957, т. 22, вып. 6, стр. 1035.

4. Иоффе К. Т. Строение содержащего тирозин участка пептидной цепи фибрина шелка. «Биохимия», 1954, т. 19, вып. 4, стр. 500.

5. Кожина И. С. Разделение и определение углеводов растений методом распределительной хроматографии на бумаге. «Бот. журн.», 1956, т. 41, № 9, стр. 1309.

6. Комшилов Н. Ф., Летонмяки М. Н. Причины выпадения осадка в выпарных аппаратах. «Бум. пром.», 1955, № 3, стр. 5.

7. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф. Состав черных щелоков и процесс растворения лигнина. «Изв. Карел. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 2, стр. 158.

8. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф., Джуриная Н. Г. Состав органической части черных щелоков. «Изв. Карел. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 4, стр. 138.

9. Шарков В. И., Ефимов В. А. О химическом составе древесины. «Журн. прикл. химии», 1948, т. 21, вып. 10, стр. 1045.