

Биоконверсия целлюлозосодержащих фракций упаковочных материалов в простые сахара

Д. В. Тарабукин

Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
г. Сыктывкар
dim1822@yandex.ru

Аннотация

Проведена оценка эффективности переработки бумажного слоя упаковочных материалов с помощью гидролаз для получения восстанавливающих сахаров. Максимальный выход сахаров достигал 30 % от изначальной массы, в зависимости от типа упаковки и режима переработки. Алюминий и полиэтилен снижали эффективность ферментативного гидролиза. Предложены варианты дальнейшей переработки компонентов упаковок в продукты с высокой добавленной стоимостью.

Ключевые слова:

целлюлозосодержащие отходы, методы утилизации, ферментативный гидролиз, моносахара

Введение

Поиск дешевого сырья для ферментативного получения простых сахаров является одной из основных проблем при планировании крупнотоннажного производства. Некоторые целлюлозосодержащие бытовые отходы, переработка которых затруднена, могут быть использованы в качестве сырья. Источником целлюлозы могут стать упаковочные материалы из серии EloPak, TetraPak, PurePak. Для их производства используется бумажная масса, прошедшая достаточно глубокую химическую переработку, следовательно, лигнин как один из основных факторов снижения производительности ферментативного получения сахаров в значительной степени удален. Однако композитная структура упаковок создает дополнительные трудности биоконверсии целлюлозосодержащих фракций [1].

Для выделения целлюлозы из упаковок, включающих алюминий и полиэтилен, наиболее часто применяют механический размол [2, 3]. Выделенные таким образом целлюлозные волокна могут быть применены в качестве различных композитов, однако требуют дополнительной переработки. В работе [4] для наилучшего разделения компонентов упаковок применяется алкилбензолы или ионные жидкости. При этом требовалась регенерация растворителей. Интенсивное гидропульпирование в соче-

Bioconversion of cellulose-containing fractions of packaging materials into simple sugars

D. V. Tarabukin

Institute of Biology, Komi Science Centre of the Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences,
Syktyvkar
dim1822@yandex.ru

Abstract

The efficiency of processing the paper layer of packaging materials using hydrolases to obtain reducing sugars was assessed. The maximum yield of sugars reached 30 % of the initial weight, depending on the packaging type and processing mode. Aluminum and polyethylene reduced the efficiency of enzymatic hydrolysis. The author proposed the possibilities for the further processing of packaging components into products with a high added value.

Keywords:

cellulose-containing waste, disposal methods, enzymatic hydrolysis, monosaccharides

тении с селективным растворением также эффективно, но может быть энергозатратным и также требует регенерации растворителей [5]. Таким образом, в зависимости от дальнейшего использования, требуется экономически обоснованный подбор технологии переработки упаковок.

Цель работы – оценка возможности переработки целлюлозной фракции из упаковок EloPak и TetraPak с помощью ферментативного гидролиза до простых сахаров.

Материалы и методы

В качестве целлюлозосодержащих материалов были использованы упаковки EloPak и TetraPak. Первые состоят из слоя белой или небелой целлюлозы, покрытого с обеих сторон полиэтиленом. Упаковка TetraPak, помимо слоев полиэтилена, содержит слой алюминия, поэтому требует более сложного подхода к выделению целлюлозосодержащих слоев. Далее были отработаны несколько вариантов предобработки целлюлозосодержащих субстратов с последующим ферментативным гидролизом для получения восстанавливающих сахаров (далее – ВС) (табл. 1).

Механическая обработка упаковок включала размол на ножевой мельнице или перфорацию. Обработку 1, 10, 20%-ным раствором NaOH при 10 °C осуществляли в тече-

Различные режимы предобработки целлюлозосодержащих упаковок

Таблица 1

Table 1

Various pretreatment modes of cellulose-containing packages

Вид субстрата	Особенности предварительной обработки целлюлозосодержащего субстрата перед ферментативным гидролизом	Условное обозначение
EloPak небеленая	Размол упаковки без отделения полиэтилена	Р
EloPak небеленая	Перфорация упаковки с отделением полиэтилена	П
EloPak небеленая	Размол упаковки без отделения полиэтилена, 10 % NaOH	РЩ10
EloPak небеленая	Размол упаковки без отделения полиэтилена, 10 % NaOH, отделение продуктов гидролиза после 6 ч процесса	РЩ010
EloPak небеленая	Перфорация упаковки с отделением полиэтилена, 20 % NaOH, отделение продуктов гидролиза после 6 ч процесса	ПЩ020
EloPak беленая	Размол упаковки без отделения полиэтилена, замачивание в 1 % NaOH, отделение продуктов гидролиза после 6 ч процесса	РЩ01
EloPak беленая	Размол упаковки без отделения полиэтилена, замачивание в 20 % NaOH, отделение продуктов гидролиза после 6 ч процесса	РЩ020
EloPak беленая	Перфорация упаковки с отделением полиэтилена, 20 % NaOH, отделение продуктов гидролиза после 6 часов процесса	ПЩ020
EloPak (смесь 50/50) беленая и небеленая	Размол упаковки без отделения полиэтилена, 20 % NaOH, отделение продуктов гидролиза после 6 ч процесса	РЩ020
TetraPak небеленая	Размол упаковки без отделения полиэтилена и алюминия, 20% NaOH, отделение продуктов гидролиза после 6 ч процесса	РЩ020
TetraPak небеленая	Перфорация упаковки с отделением полиэтилена и алюминия, 20% NaOH отделение продуктов гидролиза после 6 часов процесса	ПЩ020
Непрогидролизован-ные остатки EloPak	20 % NaOH, отделение продуктов гидролиза после 6 ч процесса	Щ020

ние 12 ч. Далее щелочной раствор удаляли и промывали целлюлозосодержащую суспензию до нейтральной реакции. Ферментативный гидролиз 5%-ной целлюлозосодержащей суспензии осуществляли в термостатируемых сосудах объемом 150 см³ при 55 °С и постоянном перемешивании. В качестве источника целлюлолитических ферментов был использован импортный ферментативный препарат на основе селекционного штамма *Trichoderma reesei* (SanSon, Китай). Общая целлюлазная активность по фильтровальной бумаге (FPA активность) – 1500 ед/г. Единица активности соответствовала 1 микромолю ВС (в пересчете на глюкозу), образующихся за 1 мин реакции.

Ферментативный гидролиз целлюлозосодержащей суспензии, приготовленной из 5 г упаковки, осуществляли в термостатируемых сосудах объемом 150 см³ при 55 °С и постоянном перемешивании. Среда для ферментативного гидролиза – 100 см³ 0,1 М ацетатного буфера (рН 4,7) с добавлением неионогенного поверхностно-активного вещества лаурилглюкозида. Дозировка ферментативного препарата целлюлаза составляла 5 ед на 1 г абсолютно сухой массы субстрата. Дополнительно вносили 10 мг ферментного препарата амилаз Глюколюкс-Ф (Россия) на 1 г субстрата для гидролиза остаточного катионного крахмала. В некоторых вариантах после 6 ч от начала процесса целлюлозосодержащий остаток промывали ацетатным буфером от ВС, готовили новую суспензию из непрогидролизованного остатка и продолжали процесс биоконверсии за счет иммобилизованных на субстрате ферментов. Реакционную способность целлюлозосодержащих образцов оценивали по степени гидролиза за 24 ч, степень конверсии – весовым методом по массе сухого остатка. Концен-

трацию ВС определяли методом Шомоди-Нельсона [6].

Результаты и их обсуждение

В ходе серии экспериментов выявлено, что важным этапом предобработки сырья является отделение слоя полиэтилена от целлюлозосодержащего слоя, приводящее к большему выходу сахаров (табл. 2). Простой размол приводил к тому, что в целлюлозной суспензии оставалось много балластных компонентов, вызывающих сложности для последующего ферментативного гидролиза и дальнейшей переработки непрогидролизованного остатка. Существенный вклад в общий выход сахаров достигался за счет предварительной обработки сырья раствором щелочи. Вероятно, за счет этого из бумажной массы удаляли наполнители, которые ингибировали гидролазы, а также снижали степень кристалличности самой целлюлозы. Максимальные выходы достигались за счет обработки

20%-ным раствором NaOH. Отделение продуктов ферментативного гидролиза от непрогидролизованного остатка обеспечивало дополнительный выход сахаров. Следует отметить, что беленая целлюлоза из упаковок способствовала большему выходу сахаров, который достигал 25–30 % от массы субстрата за первые сутки. На вторые сутки процесс накопления сахаров был незначителен, поэтому продолжать ферментативный гидролиз после 24 ч было нецелесообразно. Приготовление субстрата из непрогидролизованных остатков давало значительно меньший выход сахаров по сравнению с первичной целлюлозой из упаковок. Следовательно, требовалась более глубокая предобработка либо ориентация на другой продукт. К примеру, одним из вариантов дальнейшей переработки трудногидролизуемого остатка может быть процесс получения нанокристаллов целлюлозы с надмолекулярной структурой I и II кислотным гидролизом [7]. Оставшиеся полиэтилен, алюминий, а также бумажный остаток за счет термических воздействий могут быть преобразованы в биотопливо, нанокompозиты, содержащие оксид алюминия [8]. С другой стороны, высокотемпературная переработка остатков способствует получению высокоэффективных сорбентов, например, мышьяка [9]. Таким образом, сочетание методов механической, химической и биохимической переработки упаковочных материалов позволяет конвертировать значительную часть целлюлозосодержащей фракции в простые сахара. В дальнейшем полученные продукты, не требуя специальной очистки, могут быть применены в составе питательных сред для выращивания целевых микроорганизмов [10].

Таблица 2
**Результаты выхода восстанавливающих сахаров
 в ходе переработки упаковочных материалов**

Table 2
Yield of reducing sugars during processing of packaging materials

Вид упаковки, 5 г	Условное обозначение	Выход ВС через 24 ч гидролиза, г	Масса в.с. остатка после гидролиза, г
ЕлоРак небеленая	Р	0,24	4,6
ЕлоРак небеленая	П	0,41	4,4
ЕлоРак небеленая	РЩ10	0,68	3,6
ЕлоРак небеленая	РЩ010	1,09	3,4
ЕлоРак небеленая	РЩ020	1,15	3,1
ЕлоРак небеленая	ПЩ020	1,27	2,9
ЕлоРак беленая	РЩ01	1,16	3,6
ЕлоРак беленая	РЩ020	1,48	2,8
ЕлоРак беленая	ПЩ020	1,53	2,6
ЕлоРак (смесь 50/50) беленая и небеленая	РЩ020	1,35	3,2
TetraPак небеленая	РЩ020	0,91	-
TetraPак небеленая	ПЩ020	1,15	-
Непрогидролизированные остатки ЕлоРак	Щ020	0,82	2,8

Заключение

Бумажный слой из композитных упаковочных материалов является перспективным сырьем для получения сахаров. Для каждого типа упаковок требуется подбор наиболее оптимальных методов выделения целлюлозосодержащей массы. Предпочтительней делать перфорацию упаковки, так как при дальнейшей переработке в сырье практически нет балластного полиэтилена и алюминия, однако для этого требуется более сложное оборудование. В процессе ферментативной конверсии целлюлозосодержащих слоев основные трудности связаны с наполнителями, ингибированием продуктами гидролиза, а также необходимостью снижения индекса кристалличности целлюлозы.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Литература

- Davis, G. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management / G. Davis, J. H. Song // *Industrial Crops and Products*. – 2006. – N 23. – P. 147–161.
- Solvent-targeted recovery of all major materials in beverage carton packaging waste / P. K. Wong, Y. W. Lui, Q. Tao, M. Y. Lui // *Resources, Conservation & Recycling*. – 2024. – N 202 (107367).
- Recycling of post-consumer multilayer Tetra Pak® packaging with the Selective Dissolution-Precipitation process / I. Georgiopolou, G. D. Pappa, S. N. Vouyiouka, K. Magoulas // *Resources, Conservation & Recycling*. – 2021. – № 16 (105268).
- Польгалина, Г. В. Определение активностей ферментов: справочник / Г. В. Польгалина, В. С. Чередниченко, Л. В. Римарева. – Москва : ДеЛи принт, 2003. – 375 с.

- Dave, A. Solvothermal liquefaction of Tetra Pak waste into biofuels and Al₂O₃-carbon nanocomposite // A. Dave, S. N. Reddy // *Waste Management*. – 2023. – Vol. 171. – P. 642–652.
- High adsorption performance for As(III) and As(V) onto novel aluminum-enriched biochar derived from abandoned Tetra Paks / Z. Ding, X. Xu, T. Phan, X. Hu, G. Nie // *Chemosphere*. – 2018. – N 208. – P. 800–807.
- Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I / L. Xing, J. Gu, W. Zhang, D. Tu, C. Hu // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – Vol. 192. – P. 184–192.
- Sustainable tetra pak recycled cellulose / Poly(Butylene succinate) based woody-like composites for a circular economy / O. Platnieks, A. Barkane, N. Ijudina, G. Gaidukova, V. K. Thakur, S. Gaidukovs // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – N 270 (122321).
- Recycled cellulose from Tetra Pak packaging as reinforcement of polyester based composites / G. Martínez-Barrera, M. Martínez-López, N. González-Rivas, J. J. del Coz-Díaz, L. Ávila-Córdoba, J. M. Laredo dos Reis, O. Gencel // *Construction and Building Materials*. – 2017. – N 157. – P. 1018–1023.
- Тарабукин, Д. В. Перспективы глубокой переработки бумажного шлама с применением ферментов, микроводорослей и дрожжей / Д. В. Тарабукин, Е. Н. Патова, И. В. Новаковская // *Известия вузов. Лесной журнал*. – 2024. – № 2. – С. 166–177.

References

- Davis, G. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management / G. Davis, J. H. Song // *Industrial Crops and Products*. – 2006. – № 23. – P. 147–161.
- Wong, P. K. Solvent-targeted recovery of all major materials in beverage carton packaging waste / P. K. Wong, Y. W. Lui, Q. Tao, M. Y. Lui // *Resources, Conservation & Recycling*. – 2024. – № 202 (107367).
- Georgiopolou, I. Recycling of post-consumer multilayer Tetra Pak® packaging with the Selective Dissolution-Precipitation process / I. Georgiopolou, G. D. Pappa, S. N. Vouyiouka, K. Magoulas // *Resources, Conservation & Recycling*. – 2021. – № 6 (105268).
- Polygalina, G. V. *Opredelenie aktivnostey fermentov. Spravochnik [Determination of enzyme activities. Guide]* / G. V. Polygalina, V. S. Cherednichenko, L. V. Rimareva. – Moscow : DeLi print, 2003. – 375 p.
- Dave, A. Solvothermal liquefaction of Tetra Pak waste into biofuels and Al₂O₃-carbon nanocomposite // A. Dave, S. N. Reddy // *Waste Management*. – 2023. – Vol. 171. – P. 642–652.
- Ding, Z. High adsorption performance for As(III) and As(V) onto novel aluminum-enriched biochar derived from abandoned Tetra Paks / Z. Ding, X. Xu, T. Phan, X. Hu, G. Nie // *Chemosphere*. – 2018. – № 208. – P. 800–807.
- Xing, L. Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfu-

- ric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I / L. Xing, J. Gu, W. Zhang, D. Tu, C. Hu // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – Vol. 192. – P. 184–192.
8. Platnieks, O. Sustainable tetra pak recycled cellulose / Poly(Butylene succinate) based woody-like composites for a circular economy / O. Platnieks, A. Barkane, N. Ijudina, G. Gaidukova, V. K. Thakur, S. Gaidukovs // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – № 270 (122321).
9. Martínez-Barrera, G. Recycled cellulose from Tetra Pak packaging as reinforcement of polyester based composites / G. Martínez-Barrera, M. Martínez-López, N. González-Rivas, J. J. del Coz-Díaz, L. Ávila-Córdoba, J. M. Laredo dos Reis, O. Gencel / *Construction and Building Materials*. – 2017. – № 157. – P. 1018–1023.
10. Tarabukin, D. V. Perspektivy glubokoy pererabotki bumazhnogo shlama s primeneniem fermentov, mikrovdorosley i drozhzhey [Prospects for deep processing of paper sludge using enzymes, microalgae and yeast] / D. V. Tarabukin. E. N. Patova. I. V. Novakovskaya // *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal [News of Universities. Forest Journal]*. – 2024. – № 2. – P. 166–177.

Благодарность (госзадание):

Работа выполнена при финансировании государственного задания: 122040600019-1.

Acknowledgements (state task):

The work was carried out in the frames of the state task assignment (№ 122040600019-1).

Информация об авторе:

Тарабукин Дмитрий Валерьянович – кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории биохимии и биотехнологии Института биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук; Scopus AuthorID: 57195565098, ORCID: 0000-0001-8572-4902 (167982, Российская Федерация, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28; e-mail: dim1822@yandex.ru).

About the author:

Dmitriy V. Tarabukin – Candidate of Sciences (Biology), Researcher at the Laboratory of Biochemistry and Biotechnology at the Institute of Biology, Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Scopus AuthorID: 57195565098, ORCID: 0000-0001-8572-4902 (28 Kommunisticheskaya st., 167982 Syktyvkar, Komi Republic, Russian Federation; e-mail: dim1822@yandex.ru).

Для цитирования:

Тарабукин, Д. В. Биоконверсия целлюлозосодержащих фракций упаковочных материалов в простые сахара / Д. В. Тарабукин // *Известия Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. Серия «Экспериментальная биология и экология»*. – 2024. – № 9 (75). – С. 80–83.

For citation:

Tarabukin, D. V. Biokonversiya cellyulozosoderzhashchih frakcij upakovochnyh materialov v prostye sahara [Bioconversion of cellulose-containing fractions of packaging materials into simple sugars] / D. V. Tarabukin // *Proceedings of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Series "Experimental Biology and Ecology"*. – 2024. – № 9 (75). – P. 80–83.

Дата поступления статьи: 10.06.2024

Прошла рецензирование: 17.06.2024

Принято решение о публикации: 30.07.2024

Received: 10.06.2024

Reviewed: 17.06.2024

Accepted: 30.07.2024