



Сборник научных статей
по итогам работы
Международного научного форума

том 3

НАУКА И ИННОВАЦИИ- СОВРЕМЕННЫЕ КОНЦЕПЦИИ

Теоретические аспекты конкурентоспособности предприятий
туристско-рекреационной сферы

Профессионально-личностное развитие студентов техникума в
процессе учебно-производственной практики

Изучение озонной делигнификации соломы пшеницы
с помощью метода ИК-спектроскопии

и многое другое...

Москва 2019

Коллектив авторов

*Сборник научных статей
по итогам работы
Международного научного форума*
**НАУКА И ИННОВАЦИИ-
СОВРЕМЕННЫЕ
КОНЦЕПЦИИ**

ТОМ 3

Москва, 2019

УДК 330
ББК 65
С56



Сборник научных статей по итогам работы Международного
научного форума НАУКА И ИННОВАЦИИ- СОВРЕМЕННЫЕ
КОНЦЕПЦИИ (г. Москва, 18 октября 2019 г.). / отв. ред. Д.Р.
Хисматуллин. – Москва: Издательство Инфинити, 2019. – 92 с.

У67

ISBN 978-5-905695-67-4

Сборник материалов включает в себя доклады российских
и зарубежных участников, предметом обсуждения которых стали
научные тенденции развития, новые научные и прикладные
решения в различных областях науки.

Предназначено для научных работников, преподавателей,
студентов и аспирантов вузов, государственных и муниципальных
служащих.

УДК 330
ББК 65

ISBN 978-5-905695-67-4

© Издательство Инфинити, 2019
© Коллектив авторов, 2019

ИЗУЧЕНИЕ ОЗОННОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ИК- СПЕКТРОСКОПИИ

Е. М. Бенько

Н. А. Мамлеева

А. Н. Харланов

В. В. Лунин

*Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Химический факультет*

Аннотация. Проанализированы ИК- спектры образцов озонированной соломы, соответствующие различным значениям удельного поглощения озона. Оптическая плотность полос поглощения ароматики ($1512-1515\text{ см}^{-1}$) уменьшается по мере увеличения удельного поглощения озона. Полоса поглощения 1730 см^{-1} C=O валентных колебаний карбоксильных групп кислот и сложных эфиров, а также карбонильных групп возрастает при увеличении количества поглощенного озона. В спектрах озонированных образцов интенсивность максимумов C-H валентных колебаний (2921 и 2853 см^{-1}) возрастает по мере увеличения расхода озона. Предполагается, что это связано с накоплением при высоких расходах озона нерастворимых в воде продуктов озонирования с алифатической углеводородной цепью. Отмечено, что увеличение удельного поглощения озона сопровождается увеличением интенсивности полосы валентных C-H в метиленовых и метиновых группировках целлюлозы (2899 см^{-1}). Полученные результаты указывают на преимущественную деструкцию лигнина и частичное окисление полисахаридов при длительном озонировании ЛЦМ.

Ключевые слова: озон, лигнин, делигнификация, солома пшеницы; лигноцеллюлозные материалы.

Делигнификация лигноцеллюлозного растительного сырья является необходимым этапом его предобработки в биотехнологии получения моносахаридов и спиртов. Считают [1,2], что лигнин затрудняет доступ фер-

ментов к целлюлозе, сдерживает ее набухание, а также адсорбирует часть целлюлолитических ферментов, выводя их из зоны реакции. В настоящее время известны многочисленные физические, физико-химические, биологические и химические методы предварительной обработки биомассы, позволяющие провести её делигнификацию. Среди химических методов предобработки особое место занимают окислительные; в их основе лежат процессы деструкции лигнина под действием таких соединений как пероксид водорода, смесь окислов азота и кислорода. [3,4].

В последнее время возрос интерес к использованию в качестве окислителя озона. Деструкция лигнина с помощью озона рассматривается в качестве перспективного альтернативного метода делигнификации благодаря высокой активности и селективности озона по отношению к лигнину и экологической безопасности процесса [5].

В предыдущей работе [6] нами исследована озонная предобработка соломы пшеницы для последующего ферментативного гидролиза в сахара. Показано значительное увеличение степени конверсии образцов после озонирования и установлена зависимость выхода восстанавливающих сахаров от количества поглощенного озона. На основании полученных результатов сделано предположение о том, что в процессе обработки лигноцеллюлозного композита озон расходуется преимущественно на реакцию с лигнином. Данная работа посвящена изучению динамики удаления лигнина из солом пшеницы в процессе обработки озоном. В качестве метода исследования использован не деструктивный метод изучения превращений биомассы – метод инфракрасной спектроскопии.

Экспериментальная часть

Исследовали образцы солом пшеницы (*Triticum L.*), предоставленные и охарактеризованные Алтайским государственным университетом (Барнаул, Россия). Состав: лигнин - 20%, целлюлоза - 40%, гемицеллюлозы - 24%; размер частиц 0,6-1,0 мм.

Для озонирования использовали образцы с содержанием воды ~100%. Для их приготовления к навеске (0,5-1,5 г) воздушно сухой солом (содержание воды 5-7%) добавляли необходимое количество дистиллированной воды и выдерживали в течение нескольких суток в закрытой емкости.

Озонирование проводили в реакторе с неподвижным слоем при начальной концентрации озона 50-60 мг/л, объемной скорости газового потока 10 л/ч, комнатной температуре, как описано в работе [6]. Из кинетических кривых зависимости концентрации озона на выходе из реактора рассчитывали удельный расход озона как описано в [4]. Продолжительность озонирования и удельное количество поглощенного озона на грамм абсолютно сухой биомассы приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов

№	Продолжительность озонирования, (мин)	Количество поглощенного озона, (ммоль/г)
1	10	0,8
2	30	1,8
3	50	2,2
4	100	3.4
5	240	7,0

Перед регистрацией ИК- спектров предварительно промытые и высушенные на воздухе образцы озонированной соломы дополнительно измельчали, смешивали с КВг в соотношении: 1:850 и прессовали при давлении 6000 кгс/см² в таблетки массой 300 мг. ИК- спектры регистрировали на ИК- Фурье спектрометре Equinox 55/S (Bruker) с разрешением 4 см⁻¹ (32 скан.). Базисную линию вычитали из экспериментального спектра с помощью программы OPUS 6.0 (Bruker), суммарный сложный спектр аппроксимировался гауссовскими компонентами.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены ИК спектры поглощения образцов соломы пшеницы при различных значениях удельного расхода озона. Интенсивные полосы поглощения в спектре исходного образца в области 1000–1200 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями групп С-О, присутствующих в структуре углеводов и лигнина. Полосы при 700–900 см⁻¹ обусловлены внеплоскостными колебаниями СН связей и пиранозных звеньев целлюлозы [6]. В области 1300–1400 см⁻¹ наблюдаются деформационные колебания групп СН связей [7]. Полосы поглощения 1473 и 1380 см⁻¹ относят к симметричным и асимметричным деформационным С-Н колебаниям, 1327 см⁻¹ к С-С и С-О скелетным колебаниям [6]. Полосы поглощения, соответствующие С-С валентным колебаниям в ароматических структурах лигнина соломы наблюдаются по данным разных авторов [6-9] при 1595, 1510-1514 и 1430 см⁻¹.

Из рис. 1 видно, что обработка озоном приводит к изменениям оптической плотности многих полос поглощения. За изменением ИК- полос поглощения удобно проследить с помощью таблицы 1, где приведены значения D_v/D_v^0 , которые представляют собой оптическую плотность D_v в спектре озонированного образца при волновом числе v , нормированное к D_v^0 (оптическая плотность при том же v в спектре исходной соломы).

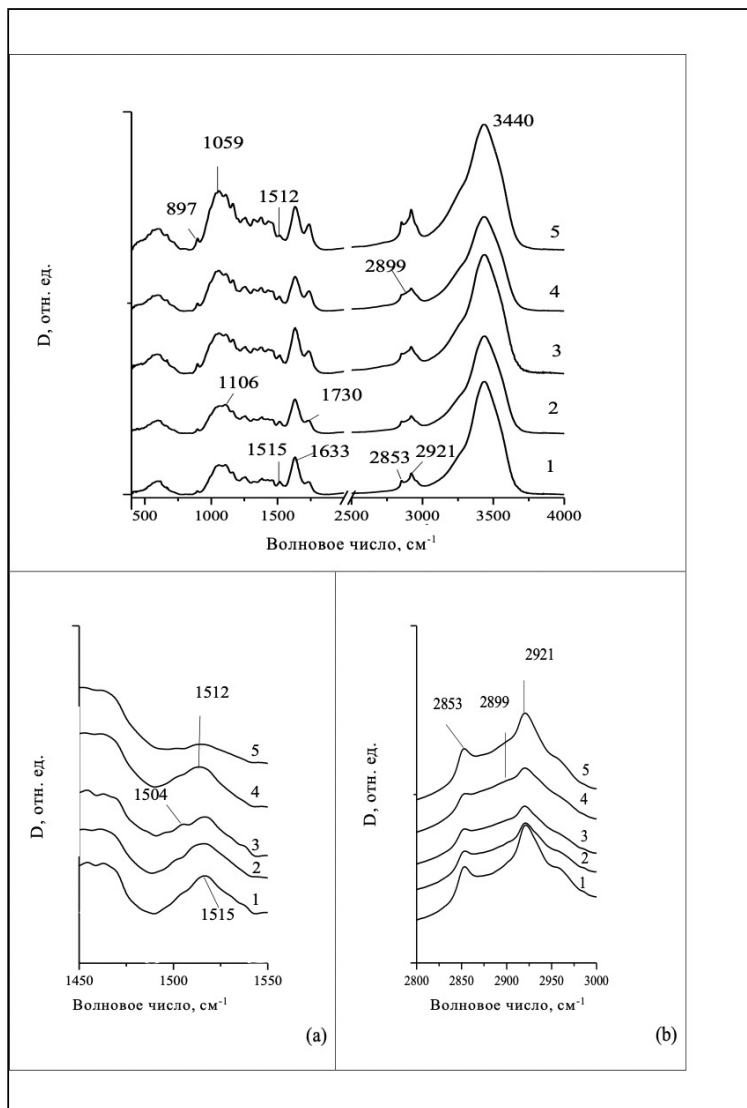


Рисунок 1. ИК спектры соломы пшеницы при различных значениях удельного поглощения озона. На рисунке указаны номера исследованных образцов (Таблица 1)

На рис. 1а представлены ИК- спектры в области валентных С-С колебаний лигнина. Видно, что увеличение удельного поглощения озона сопровождается смещением положения максимума поглощения ароматических структур и изменением контура полосы поглощения. Это можно объяснить тем, что лигнин соломы пшеницы построен из субъединиц трех типов: *n*-гидроксифенильных (Н), гваяцильных (G) и сиренгильных (S) [11,12]. Их реакционная способность по отношению к озону значительно отличается, убывая в ряду S-G-H [12]. В связи с этим, в процессе озонирования происходит не только разрушение ароматики, но и изменение относительного содержания ароматических структур разного типа, имеющих различные спектральные характеристики. Это отражается на интенсивности и положении полос ИК - спектра. Приведенные в Таблице 2 значения D_{ν}/D_{ν}^0 в максимуме полосы поглощения ароматики (1512-1515 см^{-1}) уменьшаются по мере увеличения расхода озона.

Полосы 1595 и 1430 см^{-1} , где также наблюдаются С-С валентные колебания ароматических структур в данном случае не рассматриваются из-за наложения первой с полосой поглощения деформационных ОН – колебаний (~1625 см^{-1}), а при 1430 см^{-1} валентные С-С колебания ароматики комбинируются также с деформационными С-Н колебаниями в ОСН₃ группах лигнина и СН и СН₂ группах углеводов. [13].

Полоса поглощения 1730 см^{-1} относится к С=О валентным колебаниям карбоксильных групп кислот и сложных эфиров, а также карбонильных групп, характерных для гемицеллюлоз, входящих в состав растительного сырья [7, 13]. Значение D_{1730}/D_{1730}^0 возрастает при увеличении количества поглощенного озона и становится вдвое больше, чем в исходном образце при удельном поглощении озона 7 ммоль/г (образец № 5).

Из Таблицы 2 видно заметное увеличение D_{1059}/D_{1059}^0 С-О валентных колебаний. Возрастание поглощения в этой области спектра может быть связано с увеличением содержания карбоксильных групп, а также с возрастанием содержания углеводов в составе образца озонированной соломы.

Валентные С-Н колебания в спектре исходной соломы характеризуются максимумами при 2921 и 2853 см^{-1} . Полоса С-Н колебаний представляет собой суперпозицию полос, относящихся к С-Н колебаниям в метильных и метиленовых группах лигнина, а также валентных С-Н в метиленовых и метиновых группировках целлюлозы (2899 см^{-1}) [7]. В этой области спектра также поглощают алифатические группы гемицеллюлоз и воскообразных веществ, входящих в состав озонированного биоматериала [7, 13]. В спектрах озонированных образцов положение максимумов С-Н валентных колебаний сохраняется. Значения D_{2921}/D_{2921}^0 и D_{2853}/D_{2853}^0 возрастают по мере увеличения расхода озона (рис.1б). Контур спектра искажается, возрастает поглощение при 2899 см^{-1} (рис 1б.), что свидетельствует об увеличении содержания целлюлозы в озонированных образцах, и согласуется с отмеченным увеличением D_{1059}/D_{1059}^0 .

Таблица 2. Оптическая плотность полосы поглощения в спектре озонированного образца соломы при волновом числе ν ($D\nu$), нормированное к оптической плотности полосы в спектре не озонированного образца ($D_0\nu$).

		$(D\nu)/(D_0\nu)$					Отнесение полосы
№ образца		1	2	3	4	5	
Расход озона, ммоль/г		0	0,8	2,0	3,2	7,0	
Волновое число, см ⁻¹	1512-1515	1,0	0,9	0,8	0,8	0,6	С-С колебания ароматического кольца
	1059	1,0	1,0	1,3	1,4	2,0	С-О валентные колебания в целлюлозе и гемицеллюлозе
	1730	1,0	1,0	1,4	1,9	2,0	С=О валентные колебания в неконъюгированных карбоксильных группах лигнина и гемицеллюлоз
	2853	1,0	1,0	1,2	1,7	2,0	С-Н валентные колебания
	2921	1,0	0,8	1,0	1,5	1,9	
	3440	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	О--Н валентные колебания (связанные)

Спектр образца 5, которому соответствует наибольший расход озона (7,0 ммоль/г), характеризуется существенно более высокими значениями D_{2921}/D_{2921}^0 и D_{2853}/D_{2853}^0 . Одним из возможных объяснений этого результата может быть накопление при высоких расходах озона нерастворимых в воде продуктов озонирования с алифатической углеводородной цепью. Образование подобных соединений наблюдали при делигнификации древесины под действием озона [14].

Полоса 3440 см⁻¹ относится к валентным колебаниям О-Н - групп, связанных водородной связью. Значение D_{3440}/D_{3440}^0 спектра озонированных образцов имеет тенденцию к увеличению. (Таблица 1).

Таким образом, анализ ИК- спектров показывает, что обработка озоном соломы пшеницы приводит к удалению части лигнина и увеличению содержания целлюлозы. Лигнин разрушается вследствие реакции озонлиза с образованием карбоксильных и карбонильных соединений. [15].

При высоких значениях удельного поглощения озона значительное возрастание содержания карбоксильных групп может быть связано с непосредственным окислением углеводов и алифатических структур биомассы. Кроме того, нельзя исключить и предлагаемое авторами [16], наличие взаимосвязи между процессами деструкции ароматических систем и углеводов за счет промежуточных продуктов окисления лигнина (феноксильные радикалы, ОН•- радикалы, озониды).

Даже при высоком значении поглощения озона (7,0 ммоль/г) в ИК спектрах озонированных образцов интенсивность полос поглощения, характерных для ароматического кольца лигнина, остается достаточно высокой. Это результат свидетельствует о том, что часть ароматических структур биомассы недоступна озону.

Согласно полученным результатам, на начальном этапе озонирования озон расходуется преимущественно на реакцию с лигнином. По мере удаления лигнина озон начинает взаимодействовать с менее реакционноспособными группами на доступной поверхности ЛЦМ.

Список литературы

1. Chang V.S., Holtzapple M.T. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2000. V. 84. P. 5.
2. Neely W.C. // *Biotechnol. Bioeng.* 1984. V. 26. P. 59.
3. Azzam M. J. *Environ.Sci. Health B.* 1989.V.24.I.4.p.421-433
4. Bungay H.R. *Energy: biomass option.* N.Y.1981.p.347.
5. Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodríguez S. // *Bioresour. Technol.* 2016. V.199. P. 2.
6. Ben'ko E.M., Chukhchin D.G., Lunin V.V. // *Russ. J. Phys..Chem A.* 2017. V. 91. P. 2092.
7. Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V. (2011) // *Cellulose Chem.Technol.* 2011. V. 45. P.13.
8. Kristensen J. B., Thygesen L.G, Felby C., Jørgensen H., Elder T. // *Biotechnol. Biofuels.* 2008. V. 1 P. 3.
9. Sun X.F., Xu F., Sun R.C., Fowler P., Baird M.S. // *Carbohydrate Research.* 2005. V. 340. P.97.
10. Stewart D., Wilson H.M., Hendra P.J., Morrison I.M. // *J. Agricult. Food Chem.* 1995. V. 43. P. 2219.
11. Río J.C., Rencoret J., Prinsen P., Martínez A.T., Ralph J., Gutierrez A. // *J. Agric. Food Chem.* 2012. V. 60, P. 5922.
12. Kaneko H., Hosoya S., Iiyama K., Nakano J. // *J. Wood Chem. Technol.* 1983. V. 3. P. 399.
13. Smith L. *Applied Infrared Spectroscopy. Fundamentals, techniques, and analytical problem-solving*, Wiley, John Sons. 1967.
14. Mamleeva N.A., Babayeva, N.A., Kharlanov, A.N., Lunin, V.V. (2019) // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. V.93. P. 37.
15. Bailey P.S. *Ozonation in Organic Chemistry*, 1982.V. II. Acad Press, NY.
16. Olkkonen C., Tylli Y., I., Forsskåhl I., Fuhrmann A., Hausalo T., Tamminen T., Hortling B., Janson J. // *Holzforschung.* 2000. V. 54. P. 397.

Научное издание

Наука и инновации - современные концепции

Материалы международного научного форума
(г. Москва, 18 октября 2019 г.)

Редактор А.А. Силиверстова
Корректор А.И. Николаева

Подписано в печать 22.10.2019 г. Формат 60х84/16.
Усл. печ.л. 56,9. Заказ 132. Тираж 300 экз.

Отпечатано в редакционно-издательском центре
издательства Инфинити

