

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 543.422:628.3

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНОУГЛЕВОДНОГО КОМПЛЕКСА *TRITICUM L.*
ПРИ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ОЗОНОМ

© 2022 г. Н. А. Мамлеева^{а,*}, Е. М. Бенько^а, А. Н. Харланов^а, А. В. Шумянец^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва, 119992, Россия

*e-mail: mamleevana@bk.ru

Поступила в редакцию 06.02.2022 г.

После доработки 22.03.2022 г.

Принята к публикации 04.05.2022 г.

Преобразования соломы пшеницы (*Triticum L.*) под действием озона исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и метода синхронного термогравиметрического анализа, совмещенного с масс-спектрометрическим анализом продуктов. Для образцов лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ), характеризующихся разным удельным расходом озона, получены спектры КР, проанализированы кривые ДСК, ТГ, ДТГ, а также профили выделения неконденсируемых продуктов термодеструкции в инертной атмосфере. Показано, что при озонировании происходит не только озонолитическая деструкция лигнина, но и разрушение всей лигноуглеводной матрицы с высвобождением части связанных с лигнином гемицеллюлоз; доля целлюлозы в озонированных ЛЦМ возрастает, изменения надмолекулярной структуры целлюлозы не наблюдается.

Ключевые слова: озон, солома пшеницы, лигнин, гемицеллюлозы, термогравиметрия, спектры КР

DOI: 10.31857/S004445372211019X

Одно из направлений современной биоэнергетики – разработка технологий конверсии возобновляемого растительного сырья [1]. Растительная биомасса представляет собой композиционно неоднородный биополимер, в состав которого входят целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. Переработку углеводной составляющей биомассы в сахара и, так называемый, биоэтанол можно осуществить в мягких и безопасных условиях с использованием ферментов и микроорганизмов. Основным фактором, препятствующим эффективной биоконверсии лигноцеллюлозного сырья, – присутствие лигнина. Лигнин (ЛГ) заполняет все свободное пространство между микрофибриллами целлюлозы и связующими их гликанами, и затрудняет доступ к целлюлозе (ЦЛ) гидролизующих агентов, микроорганизмов, ферментов и воды [2, 3].

Удаление лигнина – этап предварительной обработки растительного сырья в биотехнологии получения целлюлозы, моносахаридов и спиртов. Озонирование рассматривается как перспективный метод делигнификации лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) благодаря высокой активности и селективности озона по отношению к лигнину и экологической безопасности процесса [3]. Определены основные механизмы деструкции ЛГ при озонировании ЛЦМ; установлено, что предо-

работка озонм многократно увеличивает степень конверсии биомассы в сахара [3–7]. Для оптимизации метода и внедрения его в практику необходимо комплексное изучение процесса озонной делигнификации биомассы с использованием различных физико-химических методов.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и термогравиметрический анализ (ТГА) широко используются для исследования превращений растительного сырья после различных видов обработки (паровой взрыв, обработка ионными жидкостями, термическая обработка, озонирование и др.) [8–16]. Анализ литературных данных показывает, что эти методы чувствительны к изменениям состава и структуры биомассы и могут быть полезны при изучении структурных превращений ЛЦМ. С использованием этих методов нами изучены структурные превращения листовенной (осина) и хвойной (сосна) древесины при озонировании [5, 9, 12].

Данная работа продолжает серию исследований превращения растительной биомассы при озонировании с помощью КР-спектроскопии и методов термического анализа. Объект изучения – солома пшеницы, которая относится к другому типу растительной биомассы – однолетним растениям и отличается от древесины по составу и строению. В состав соломы пшеницы, в среднем,

Таблица 1. Характеристики образцов соломы пшеницы

№	1	2	3	4	5
Время озонирования, мин	0	5	10	45	120
Удельный расход озона, ммоль/г	0	1.0 ± 0.1	2.0 ± 0.2	3.0 ± 0.3	7.0 ± 0.7

входит 35–40% целлюлозы, 20–25% гемицеллюлоз, 15–20% лигнина, 5–10% зольных веществ [17].

Лигнины соломы относят к GSH-лигнинам, так как они включают структурные единицы: гваяцильного (G), сиригильного (S) и *n*-кумарового (H) типа. Относительно высокое содержание единиц H-типа в лигнинах соломы существенно отличает их от лигнинов GS- и G-типов древесины лиственных и хвойных пород. Структура гемицеллюлоз соломы представлена преимущественно ксиланом [18]. Морфологические особенности однолетних растений заключаются в том, что в отличие от древесины они обладают тонкостенной клеточной структурой, обеспечивая проникновение реагентов внутрь лигноуглеводного комплекса и облегчая делигнификацию [19, 20].

Цель данной работы – изучить структурные превращения лигноуглеводного комплекса соломы пшеницы при делигнификации в широком интервале расходов озона с помощью спектроскопии КР и метода термогравиметрии, совмещенной с масс-спектрометрическим (МС) анализом неконденсируемых продуктов пиролиза, и рассмотреть полученные данные в контексте общих закономерностей деструкции биомассы при озонировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы соломы пшеницы (*Triticum L.*), предоставленные и охарактеризованные в Алтайском государственном университете (Барнаул)¹. Состав: лигнин – 20%, целлюлоза – 40%, гемицеллюлозы – 24%, размер частиц 0.6–1.0 мм [5].

Для озонирования использовали образцы с содержанием воды ~100% (1 г H₂O на 1 г абсолютно-сухого материала (а.с.м.)) Для их получения к навеске воздушно-сухого материала добавляли необходимое количество воды и для достижения набухания материала выдерживали в течение нескольких суток в закрытой емкости. Озонирование образцов (0.5 г в расчете на а.с.м.) проводили в реакторе с неподвижным слоем в проточной установке при комнатной температуре, начальной концентрации озона ~50–60 мг/л, объемной скорости потока 10 л/ч. Воздух компрессором пода-

вался через осушительные колонки в озонатор, где в барьерном разряде при $v = 7$ кГц, $I = 40$ мА, $U = 4$ кВт проводили синтез озона. Непрореагировавший озон разлагался на выходе из установки в каталитическом патроне [21].

Концентрацию озона в газовой фазе на входе и выходе из реактора определяли по оптическому поглощению озона при 254 нм с помощью анализатора озона – спектрофотометра “Медозон-254/3”. Сигнал с анализатора озона в ходе эксперимента в непрерывном режиме передавался в компьютер в виде зависимости концентрации озона на выходе из реактора от времени. Кинетические кривые обрабатывали с помощью специальной программы для определения удельного поглощения озона в реакции (а):

$$a = \frac{w}{m} \int_0^t (c_0 - c_t) dt,$$

где w – объемная скорость газового потока (л/ч), c_0 и c_t – концентрация озона на входе и выходе из реактора, t – время озонирования; m – масса образца (в пересчете на 1 г а.с.м.). Ошибка в определении расхода озона в реакции – 10%.

Получена серия образцов ЛЦМ с различной продолжительностью озонирования. Характеристики образцов соломы приведены в табл. 1. После обработки озоном образцы промывали дистиллированной водой для удаления продуктов озонирования и сушили на воздухе. Воздушно-сухие образцы (содержание воды 7% на г а.с.м., согласно [22]) исследовали методами ТГА и спектроскопии КР.

Спектры КР регистрировали на приборе Bruker Equinox 55/S, с приставкой FRA 106/S. Длина волны возбуждающего излучения 1064 нм, мощность лазера 850 мВт, размер пятна 0.1 мм. Регистрацию спектра проводили с накоплением по 1024 сканам при разрешении 4 см⁻¹ в интервале 100–3600 см⁻¹. Спектры записывали для четырех случайно выбранных точек образца. Экспериментальные спектры КР нормировали к интенсивности полос 1096 см⁻¹, согласно [23], затем определяли средние значения интенсивности некоторых полос в спектре КР. Ошибка определения интенсивности в максимуме 5%.

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter. Анализ проводили при скорости нагрева

¹ Авторы благодарят д.х.н., профессора Алтайского государственного университета Н.Г. Базарнову за предоставленные образцы соломы пшеницы.

Таблица 2. Характеристика основных полос в спектре КР структурных компонентов биомассы

ν , см^{-1}	Компонент биомассы	Отнесение полосы	Ссылка
3068	ЛГ	$\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	[14]
2930	ЛГ	ЛГ валентные $\text{C}-\text{H}$ в CH_3 и OCH_3 (асимм)	[15]
2899	ЦЛ + ксилан + ксилан	Валентные $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}_2$	[15, 23, 24]
1660	ЛГ	Валентные колебания $\text{C}=\text{C}$, конъюгированных с ароматическим кольцом в кониферилеальдегиде	[14, 23]
1600	ЛГ	Валентные $\text{C}-\text{C}$ ароматического кольца (симм)	[14–16]
1460	ЦЛ	Деформационные колебания CH_2 , $\text{HO}-\text{C}$	[16, 25, 26]
1377	ЦЛ	Деформационные колебания CH_2 , $\text{HC}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ и $\text{HO}-\text{C}$	[25]
1267	ЛГ	Дыхательные колебания $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ в гваяцильном кольце	[25]
1230	ЛГ	Валентные $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	[25]
1125	ксилан	Дыхательные колебания глюкопиранозного кольца	[16, 23, 25]
1096	ЦЛ	Валентные колебания $\text{COC}(\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O})$	[15, 16, 25]
1045	ксилан	Валентные $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$	[26]
1149, 1120, 1050	β -D-Glucose	Валентные $\text{C}-\text{O}$	[26]
1374, 1017, 1468	Ксилоза ксилан	Валентные $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$	[26]

10 К/мин в интервале от 40 до 600°C в атмосфере аргона, скорость потока газа – 8 мл/мин, масса образца 5–6 мг. Положение максимумов на кривых ДТГ, ДСК и профилей МС продуктов определяли с точностью ± 1 К, величина потери массы определена с точностью $\pm 0.1\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры КР

На рис. 1а, 1б представлены спектры КР исследованных образцов. Спектр № 1 исходного образца соответствует литературным данным. Отнесение полос представлено в табл. 2. На рис. 1в представлены значения (I_{ν}/I_{ν}^0) интенсивности полос (I_{ν}), нормированные к значению (I_{ν}^0) интенсивности полосы ν в спектре образца № 1. В спектре КР образца № 1 присутствуют полосы валентных $\text{C}-\text{C}$ -колебаний ароматического кольца (1600 см^{-1}) и 1620 см^{-1} , которые в работе [14] относят к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп, конъюгированных с ароматическим кольцом. Видно также плечо при 1660 см^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ в структурах типа кониферилевого и сиапового спиртов [14]). У озонированных образцов интенсивность этих полос, как и полосы 3068 см^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ароматического кольца) уменьшается (рис. 1а). Особенно заметно разрушение ароматических структур у образца № 5, для которого интенсивность полосы 1600 см^{-1} падает в 5 раз по сравнению с образцом № 1 (рис. 1в). Из рис. 1а также видно, что плечо при 1714 см^{-1} валентных колеба-

ний $\text{C}=\text{O}$ -групп в ЛГ и ацетильных группах гемицеллюлоз (ГЦ) [24], постепенно уменьшается по мере увеличения удельного поглощения озона.

Полосу 1096 см^{-1} (валентные $\text{C}-\text{C}$ -, $\text{C}-\text{O}$ -колебания ЦЛ) относят к кристаллической целлюлозе [16, 23]. Интенсивность полосы 899 см^{-1} асимметричных колебаний глюкопиранозного кольца аморфной целлюлозы показательна с точки зрения относительного содержания аморфной и кристаллической целлюлозы [16, 23]. Как видно из рис. 1а, при увеличении удельного поглощения озона соотношение интенсивностей этих полос не меняется, следовательно, надмолекулярная структура ЦЛ в ходе озонирования биомассы не меняется.

Интенсивность полосы 2899 см^{-1} (валентные $\text{C}-\text{H}$ -колебания ЦЛ и ксилана) при повышении расхода озона уменьшается (образцы № 4 и № 5) (рис. 1в). Полоса 1125 см^{-1} относится к ксилану – главному нецеллюлозному компоненту клеточной стенки. Считают [15, 25, 26], что ксилан входит в состав гемицеллюлоз, обычно состоящих из остатков поликсиланов, декорированных ацетильными и арабинозильными группами, а также остатками D-глюкозилуроновой кислоты. Интенсивность этой полосы, как и полосы 1045 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$), уменьшается по мере увеличения удельного расхода озона (рис. 1а, 1в). Интенсивность полосы 2930 см^{-1} валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ в алифатических группах ЛГ и ГЦ уменьшается, что особенно заметно для образцов № 4 и № 5 (рис. 1в).

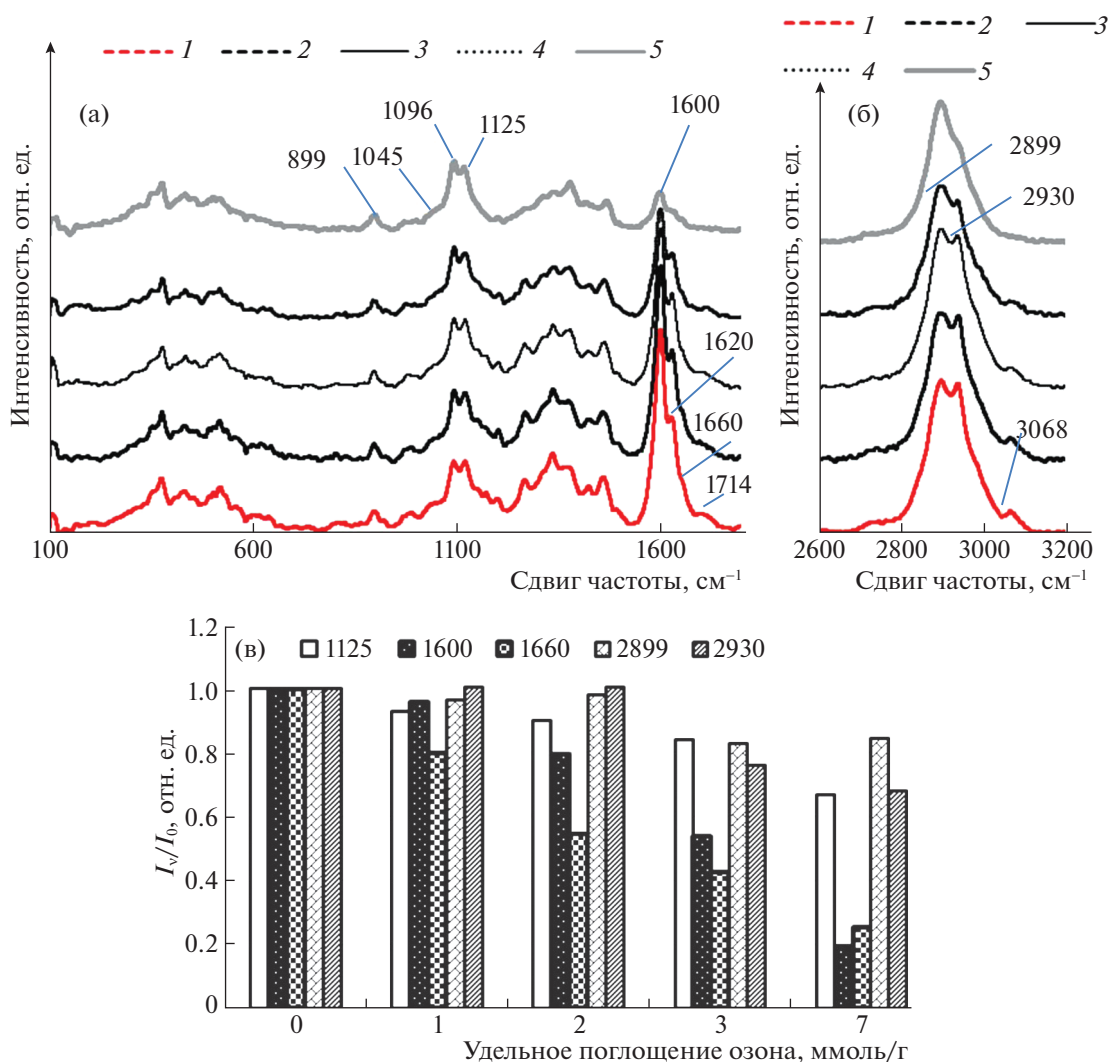


Рис. 1. Спектры КР образцов соломы в интервалах 100–1800 (а) и 2600–3200 см⁻¹ (б); удельный расход озона, ммоль/г: 0 (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 3.0 (4), 7.0 (5); относительная интенсивность полос в спектре КР в зависимости от удельного расхода озона (в).

Таким образом, анализ спектров КР показывает, что обработка соломы пшеницы озоном вызывает деструкцию ароматики, в согласии с данными [5]. Содержание остаточного лигнина в образцах озонированной соломы пшеницы при удельном расходе озона ~2 ммоль/г падает на ~50%, а при расходе озона 7 ммоль/г – на 70% [5]. Последующее удаление водорастворимых продуктов озонирования сопровождается солюбилизацией части гемицеллюлоз. Об этом свидетельствуют спектры КР, из которых видно уменьшение содержания структур ксилана в составе гемицеллюлоз, причем уменьшение содержания ксилана коррелирует с уменьшением содержания ароматических структур. Согласно данным спектров КР, аморфизации ЦЛ не наблюдается.

Термогравиметрический анализ

На рис. 2 приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) исходного (№ 1) и озонированных (№ 3 и № 5) образцов соломы пшеницы. Кривая ДСК исходного образца показывает, что экзотермические процессы, обусловленные термодеструкцией ЛГ, ГЦ и экстрактивных веществ, начинаются при ~160°C и характеризуются максимумом при ~295°C и плечом при ~305°C, что соответствует области максимумов экзоэффектов пиролиза ГЦ и ЛГ [27]. Наблюдается также экзотермический максимум пиролиза ЛГ при 400–420°C.

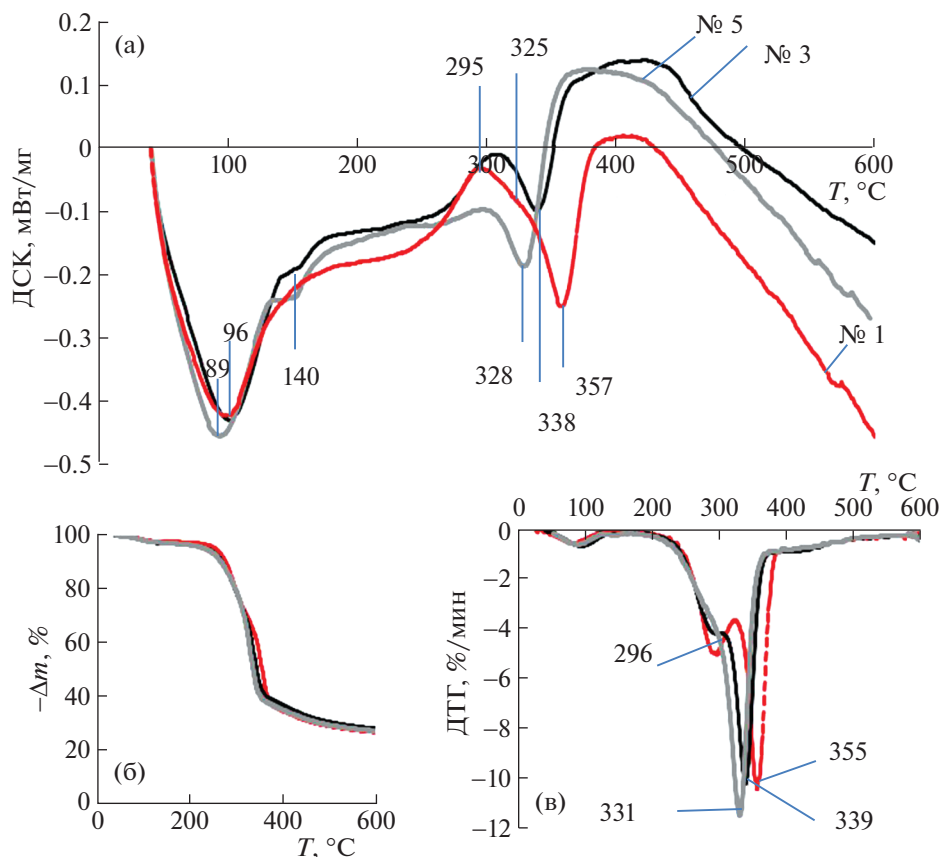


Рис. 2. Кривые ДСК (а), ТГ (б) и ДТГ (в) образцов соломы. Удельный расход озона, ммоль/г: 0 (№ 1), 2,0 (№ 3), 7,0 (№ 5). — — — № 1, — № 3, — № 5.

На фоне экзотермических процессов наблюдаются два интенсивных эндотермических пика при ~ 96 и $\sim 357^\circ\text{C}$ (рис. 2а). Первый эндотермический пик относится к удалению физически сорбированной воды, второй – обусловлен деструкцией целлюлозы [11, 27]. Как видно из рис. 2а, у озонированных образцов оба эндотермических пика на кривых ДСК смещаются в область более низких температур. Смещение эндотермического пика от 96 до 89°C , по-видимому, объясняется разрушением ГЦ у озонированных образцов, так как эти полисахариды с аморфной структурой способны эффективно связывать воду за счет водородных связей с OH , $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{OH}$, COOH и другими полярными группами, присутствующими в ГЦ.

Интенсивность экзотермических максимумов снижается, что свидетельствует об уменьшении содержания ЛГ и ГЦ [27]. Для озонированных образцов № 3, № 4, № 5 на кривых ДСК наблюдается небольшой эндотермический пик при $\sim 140^\circ\text{C}$ (рис. 2а иллюстрирует это для образцов № 3 и № 5). Наличие этого пика может быть обусловлено присутствием в порах образцов небольшого количества низкомолекулярных продуктов озона-

нолиза ЛГ (муравьиная, глиоксалева, щавелевая кислоты и др.), которые были обнаружены в водорастворимых продуктах озонирования соломы пшеницы с помощью ВЭЖХ [4].

Рисунки 2б и 2в показывают, как изменяются кривые ТГ и ДТГ озонированных образцов по мере увеличения удельного расхода озона. По сравнению с кривыми для исходного образца кривые ТГ озонированной соломы характеризуются более резким изменением ($-\Delta m$) в области $300-350^\circ\text{C}$. Вблизи 600°C все кривые ТГ совпадают. Из зависимостей скорости потери массы озонированных образцов (рис. 2в) видно, что по мере увеличения удельного расхода озона пик при $\sim 296^\circ\text{C}$ уменьшается, а затем исчезает, а положение максимума ДТГ смещается от 355 до 331°C .

В табл. 3 представлены результаты анализа данных ТГ и ДТГ всей серии образцов (№ 1–5) с разным удельным поглощением озона в трех интервалах термодеструкции. У исходного образца (№ 1) первый максимум скорости потери массы ($T_{1\text{max}}$), обусловленный удалением адсорбированной воды, наблюдается при 96°C (минимум на кривой ДТГ). Потеря массы составляет 2,3%.

Таблица 3. Температурные интервалы потери массы (ΔT , ΔT_1 , ΔT_2 , °C), значения потери массы ($-\Delta m$, $-\Delta m_1$, $-\Delta m_2$, %), температуры максимумов ДТГ (T_{\max} , $T_{1\max}$, $T_{2\max}$, °C) и остаточная масса ($m_{\text{ост}}$, %) для образцов соломы пшеницы

№ образца	a , ммоль/г	I интервал						II интервал						III интервал		$m_{\text{ост}}$, %	
		I			Ia			IIa			IIб			$(-\Delta m_1) + (-\Delta m_2)$, %	ΔT , °C		$-\Delta m$, %
		ΔT , °C	$-\Delta m$, %	$T_{1\max}$, °C	ΔT , °C	$-\Delta m$, %	$T_{1\max}$, °C	ΔT_1 , °C	$-\Delta m_1$, %	T_{\max} , °C	ΔT_2 , °C	$-\Delta m_2$, %	$T_{2\max}$, °C				
1	0	40–165	2.3	96	–	–	165–324	28.0	296	324–386	33.6	355	61.6	386–600	8.8	27.3	
2	1.0	40–164	3.2	95	–	–	164–318	25.2	294	318–390	36.4	351	61.6	390–600	8.7	26.5	
3	2.0	40–137	2.9	95	137–164	0.3	165–306	21.7	296	306–390	39.7	339	61.4	396–600	8.7	26.7	
4	3.0	40–133	2.6	90	133–164	0.5	164–306	20.9	–	306–395	40.6	338	61.5	395–600	8.6	26.8	
5	7.0	40–158	2.4	90	128–158	0.5	158–306	20.5	–	306–394	40.9	331	61.4	394–600	8.5	27.1	

В температурном интервале II термодеструкции соломы выделены два участка. В интервале IIa в области 165–324°C потеря массы 28.0%; наблюдается максимум скорости потери массы при 296°C. В интервале IIб при 324–386°C потеря массы составила 33.6%; максимум скорости потери массы $T_{2\max}$ находится при 355°C. Суммарно, потеря массы $(-\Delta m_1 + \Delta m_2)$ во II интервале составила 61.6%. В III интервале температур (386–600°C) $-\Delta m = 8.8\%$. Остаточная масса 27.3%.

Для озонированных образцов в I интервале (от 40 до 133–158°C) потеря массы составила 2.4–3.2% с максимумом при 90–95°C. По мере увеличения удельного поглощения озона наблюдается тенденция к понижению температуры максимума $T_{1\max}$ что, как и для кривых ДСК, можно связать с уменьшением содержания ГЦ.

У озонированных образцов № 3–5 наблюдается дополнительно потеря массы в 0.3–0.5% в интервале температур от 133–158 до 158–164°C. Отмеченный интервал температур соответствует области термодеструкции продуктов озонлиза, так что потерю массы можно объяснить присутствием их остаточных количеств в порах биомассы.

В III интервале потеря массы у озонированных образцов и остаточная масса ($m_{\text{ост}}$) практически не меняется (рис. 2, табл. 3).

Наиболее заметные изменения термических свойств биоматериала наблюдаются в интервале II. Для озонированных образцов наблюдается смещение интервалов IIa (ΔT_1) и IIб (ΔT_2) и положения максимума $T_{2\max}$ в область более низких температур, и для образца № 5 понижение $T_{2\max}$ составляет 24°C по сравнению с образцом № 1 (табл. 3). В интервале IIa величина потери массы ($-\Delta m_1$) для озонированных образцов по мере увеличения удельного поглощения озона закономерно уменьшается по сравнению со значением ($-\Delta m_1$) для исходного образца. Так, для образца

№ 5 разность величин ($-\Delta m_1$) составляет 7.5%; аналогично потеря массы ($-\Delta m_2$) в интервале IIб возрастает на 7.3% по сравнению с исходным образцом. Наблюдаемые явления обусловлены термическими характеристиками основных компонентов биомассы (ЦЛ, ГЦ и ЛГ) и связаны с изменением структуры лигноуглеводного комплекса (ЛУК) образцов ЛЦМ после обработки озоном.

Известно [27, 28], что в интервале от 150 до 500°C происходит термическое разложение ЛГ, термодеструкция целлюлозы наблюдается в интервале 305–380°C, а в области 190–315°C разлагаются гемицеллюлозы, которые у соломы пшеницы состоят, главным образом, из термически неустойчивых структур арабиноксилана и урновых кислот [29]. Понижение температуры максимума ДТГ от 355°C (образец № 1) до 331°C (образец № 5) объясняется делигнификацией биомассы озоном, так как, по данным [27, 28], уменьшение термической устойчивости ЛЦМ коррелирует с уменьшением содержания ЛГ – наиболее термически устойчивого компонента структуры.

Как показали спектры КР, при увеличении расхода озона содержание ЛГ и ГЦ в озонированном образце уменьшается, в согласии с уменьшением величины ($-\Delta m_1$) в интервале IIa для образцов № 2–5, а также с уменьшением и последующим исчезновением максимума деструкции ГЦ при 296°C на кривых ДТГ (рис. 2в, табл. 3).

Деструкцию ЦЛ – термически более стабильного полисахарида по сравнению с ГЦ характеризует температурный интервал IIб. Значение потери массы ($-\Delta m_2$) соответствует термодеструкции ЦЛ и термически наиболее устойчивой части ЛГ, оставшейся в ЛЦМ после обработки озоном. В этом интервале наблюдается увеличение потери массы при термодеструкции озонированных образцов, что указывает на возрастание доли ЦЛ в их составе.

Таким образом, данные ТГА показали, что обработка растительной биомассы озоном приводит к деструкции лигноуглеводного комплекса (ЛУК), которая включает в себя разрушение ГЦ и ЛГ; вследствие этого полученный после обработки озоном материал характеризуется более высоким содержанием ЦЛ. Следует отметить, что по мере увеличения расхода озона углубляется деструкция ЛЦМ; это указывает на регулируемый характер дезорганизации ЛУК, в данном случае определяющийся продолжительностью озонирования (табл. 1 и 3).

В работах [8–10, 12] при исследовании образцов озонированной древесины с помощью метода ТГА отмечены аналогичные тенденции изменения потери массы, уменьшения содержания ЛГ и ГЦ и возрастания содержания ЦЛ, снижение температуры максимума ДТГ на 20–30°C. В соломе пшеницы высокое содержание гемицеллюлоз, которые характеризуются низкой термической устойчивостью. Области термического разложения ГЦ и ЦЛ для данного вида биомассы практически не перекрываются. Антибатное изменение потери массы в этих интервалах позволило отчетливо наблюдать изменение состава ЛЦМ по мере увеличения расхода озона.

Масс-спектры неконденсируемых продуктов пиролиза

Профили выхода неконденсируемых продуктов пиролиза образцов № 1, № 2, № 3, № 5 представлены на рис. 3. Среди них метан ($m/z = 15$), вода ($m/z = 18$), CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), муравьиная кислота ($m/z = 46$) и формальдегид ($m/z = 30$). Перечисленные продукты пиролиза характерны для растительной биомассы и ее структурных компонентов [27–32]. В работе [32] многие из них обнаружены при пиролизе соломы пшеницы. При пиролизе исходного образца наблюдаются три максимума выделения воды (95, 294 и 358°C) (рис. 3а). Первый максимум относится к испарению физически сорбированной воды; его положение у всех образцов находится при близких значениях температур. Максимумы во II температурном интервале связаны с образованием воды в ходе химических реакций, сопровождающих термодеструкцию полисахаридов. Положение максимумов выделения продуктов согласуются с положением пиков на кривых ДТГ (табл. 3 и рис. 2в). Как видно из рис. 3, по сравнению с исходным образцом (№ 1) у озонированных образцов максимумы выделения продуктов смещены в область более низких температур, что согласуется с данными ДТГ.

Изучение состава продуктов пиролиза ЛГ, ГЦ и ЦЛ в работах [27–30] позволило оценить вклад этих компонентов биомассы в процессы образо-

вания CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , НСНО и других соединений при пиролизе ЛЦМ. Выделение CH_4 обусловлено термодеструкцией всех компонентов ЛЦМ – ЛГ, ГЦ и ЦЛ. Показано [27, 30], что выделение метана в интервале 350–450°C соответствует содержанию метоксигрупп в лигнинах, причем разложение ЛГ начинается с алифатических гидроксигрупп с образованием формальдегида и воды [30].

Профили выделения продуктов пиролиза исходной древесины характеризуются небольшими максимумами в высокотемпературной области (400–500°C), которые относятся ко вторичному пиролизу продуктов первичного пиролиза биомассы [27]. На профилях выделения CO_2 и CH_4 образцов № 3 и № 5 наблюдаются заметные плечи в области температур 420–480°C (рис. 3в, 3г). Возможно, их появление связано с пиролитическим разложением побочных продуктов озонирования ЛЦМ; ИК-спектры показали [7], что эти соединения содержат группы С–О и алифатические структуры, которые, как и ароматические, в [30] считают источником образования CH_4 .

Отмечают [30], что CO образуется в результате последовательной деструкции карбонильных, карбоксильных групп и простых эфиров в боковых заместителях ЛГ, а также С–О-групп ГЦ и ЦЛ.

Количество CO_2 , образующегося при пиролизе биомассы в инертной среде, согласуется с содержанием кислорода в биоматериале, а основным источником кислорода для образования CO_2 в этих условиях считают целлюлозу [31]. Образованию CO_2 способствует присутствие карбоксильных групп и С–О связей [30, 31].

На рис. 3 также приведены профили выделения формальдегида ($m/z = 30$) и муравьиной кислоты ($m/z = 46$). Для муравьиной кислоты кривые характеризуются двумя максимумами – первый при 318°C (образец № 1), 291°C (образец № 2) до 285°C (образец № 3), второй максимум смещается от 360°C (образец № 1) до 330°C (образец № 5). Аналогично, наблюдается смещение максимумов выделения НСНО . Интенсивность низкотемпературных пиков на профилях выделения $m/z = 30$ и $m/z = 46$ при увеличении расхода озона уменьшается. Для образца № 5 профиль характеризуется только одним максимумом (при 330°C), соответствующим разложению ЦЛ (рис. 3г).

Авторы работы [32] отмечают, что присутствие альдегидов и кислот в продуктах пиролиза обусловлено разложением полисахаридов, входящих в состав лигноуглеводного комплекса соломы пшеницы. Учитывая это, изменения профилей выделения $m/z = 30$ и $m/z = 46$ указывают на то, что в образце ЛЦМ, полученном при длительном озонировании (образец № 5), разрушаются термически неустойчивые ГЦ, и преобладает ЦЛ.

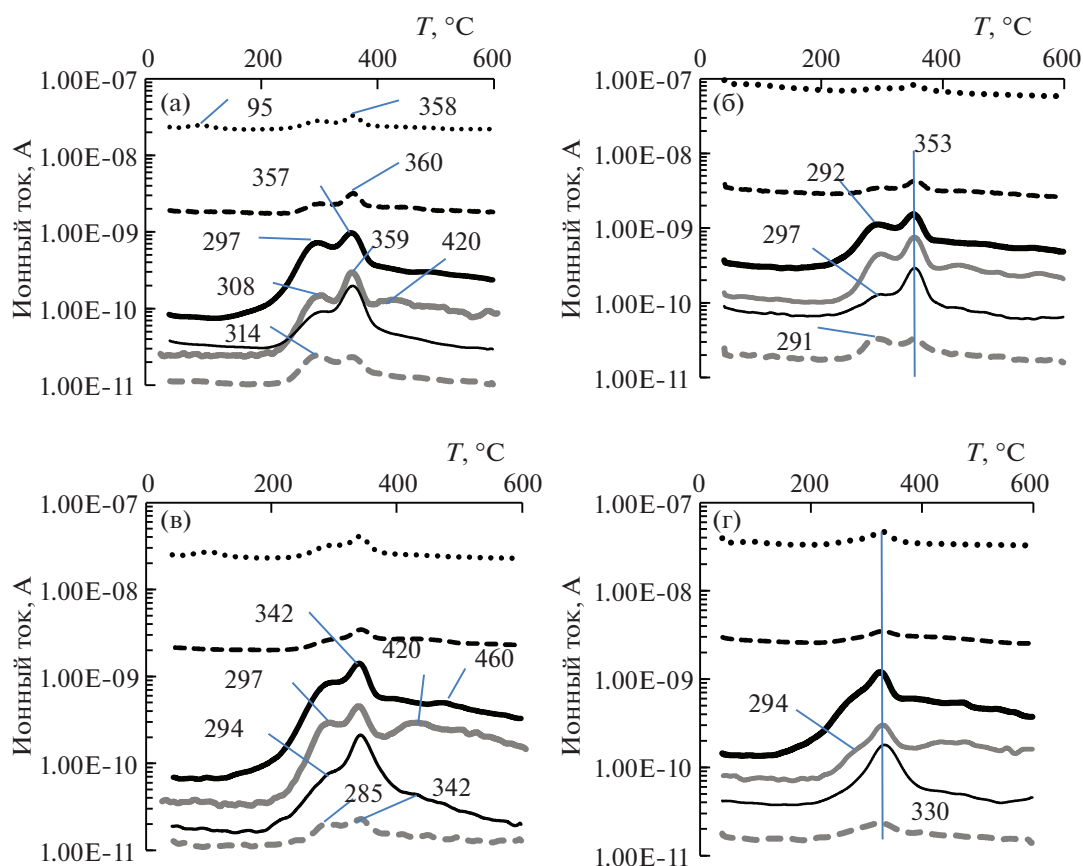


Рис. 3. Зависимости интенсивности ионного тока от температуры процесса термического разложения образцов № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в), № 5 (г). Удельный расход озона, ммоль/г: 0 (а), 1,0 (б), 2,0 (в), 7,0 (г). m/z : — 15, 18, ---- 28, —·— 30, ——— 44, - - - - 46.

При сопоставлении профилей выделения CH_4 ($m/z = 15$), источниками образования которого служат ЛГ, ГЦ и ЦЛ, с профилями выделения $m/z = 30$ и $m/z = 46$ (источники выделения – ГЦ и ЦЛ) можно увидеть, что при увеличении удельного расхода озона наблюдается уменьшение интенсивности низкотемпературного пика на профилях выделения CH_4 ; это указывает на разрушение структур лигнина.

В целом, результаты МС-анализа свидетельствуют об их полном соответствии данным ТГ/ДТГ и подтверждают, что по мере увеличения удельного расхода озона обработка соломы пшеницы приводит к уменьшению содержания ЛГ и ГЦ и возрастанию содержания ЦЛ в озонированном ЛЦМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование спектроскопии КР и термogravиметрического анализа, совмещенного с МС-спектрами, показало, что при обработке лигноцеллюлозной биомассы озоном происходит не только озонолитическая деструкция лигнина, но

и разрушение всей лигноуглеводной матрицы с высвобождением связанных с лигнином гемицеллюлоз. Отмечено наличие аналогии данных ТГА для соломы с ранее полученными результатами для древесины сосны и осины. Несмотря на существенные различия структуры ГЦ, химической природы ароматических субъединиц ЛГ, содержания и степени полимеризации ЦЛ, особенностей клеточного строения и пористой структуры этих типов растительных полимеров, отмечены общие закономерности изменения их физико-химических характеристик. Во всех случаях происходит понижение термической устойчивости озонированного материала, наблюдается разрушение ЛГ и части связанных с лигнином гемицеллюлоз, возрастает содержание целлюлозы в озонированных ЛЦМ.

Особенности состава гемицеллюлоз соломы пшеницы, в которых преобладают структуры ксилана, позволили с помощью спектров КР впервые наблюдать корреляцию между содержанием ЛГ и ГЦ в озонированных образцах, что предполагает их взаимосвязанное разрушение. Показано, что в широком интервале расходов озона надмолеку-

лярная структура целлюлозы в ЛЦМ не изменяется. Полученные результаты дают вклад в базу данных по физико-химическим свойствам озонированных растительных материалов.

Показано также, что недеструктивный метод спектроскопии КР может служить для оценки глубины делигнификации ЛЦМ. Предполагается, что сочетание методов спектроскопии КР и ТГА может быть полезным при изучении эффективности того или иного способа обработки ЛЦМ, а представленные результаты МС-анализа неконденсированных продуктов пиролиза озонированных ЛЦМ представляют интерес для исследований пиролитического разложения различных видов биомассы.

Использование озона как реагента, активно разрушающего ЛГ, приводит к дезорганизации всего лигноуглеводного комплекса биомассы, а происходящие при этом структурные изменения создают предпосылки для повышения доступности целлюлозы для реагентов на последующих этапах ферментативного гидролиза биомассы.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Нанохимия и наноматериалы” при Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках госбюджетной темы: “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ” АААА-А21-121011990019-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chang V.S., Holtzapple M.T.* // Appl. Biochem. Biotechnol. 2000. V. 84. P. 5.
2. *Sun Y., Cheng J.* // Bioresource Technology. 2002. № 83. P. 1–11.
3. *Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodríguez S.* // Bioresour. Technol. 2016. V. 199. P. 2.
4. *Ben'ko E.M., Chukhchin D.G., Lunin V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 2092.
5. *Бенько Е.М., Мамлеева Н.А., Чухчин Д.Г., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1153.
6. *Benko E.V., Chukhchin D.G., Lunin V.V.* // Holzforschung. 2020. <https://doi.org/10.1515/hf-2019-0168>
7. *Mamleeva N.A., Babayeva N.A., Kharlanov A.N., Lunin V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 37.
8. *Andersen S.L., Castoldi R., Bracht A. et al.* // Wood Sci. Technol. 2019. V. 53. Issue 1. P. 49.
9. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Купреенко С.Ю., Чухчин Д.Г.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 11. С. 2214.
10. *Perrone O.M., Colombari F.M., Rossi J.S. et al.* // Biores. Technol. 2016. V. 218. № 1. P. 69.
11. *Qu R., Tang M., Wang Y., Li D., Wang L.* // Carbohydrate Polymers. 2021. V. 255. P. 117386.
12. *Мамлеева Н.А., Шумянецов А.В., Харланов А.Н.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 534.
13. *Liu D., Sun X., Tian H. et al.* // Cellulose. 2013. V. 20. P. 2981.
14. *Kihara M., Takayama M., Wariishi H., Tanaka H.* // Spectrochim. Acta. Part A. 2002. V. 58. P. 2211.
15. *Zhe Ji, Jianfeng Ma, and Feng Xu* // Microsc. Microanal. 2014. V. 20. P. 566.
16. *Molina-Guerrero C.E., de la Rosa G., Castillo-Michel H. et al.* // Chem. Eng. Technol. 2018. V. 41. Issue 7. P. 1350.
17. *Talebnia F., Karakashev D., Angelidaki I.* // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. P. 4744.
18. *Río J.C., Rencoret J., Prinsen P. et al.* // J. Agric. Food Chem. 2012. V. 60. P. 5922.
19. *Sayed Hamidreza Ghaffar, Mizji Fan* // Biomass and Bioenergy. 2013. V. 57. P. 264.
20. *Грушников О.П., Елкин В.В.* Достижения и проблемы химии лигнина. М.: Наука, 1973. 296 с.
21. *Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С., Лунин В.В.* / Теория и практика получения и применения озона / Под ред. В.В. Лунина. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2016. 432 с.
22. *Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
23. *Agarwal U.P.* // Frontiers in Plant Science. 2014. V. 5. Article 490. <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00490>
24. *Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H., Hinterstoisser B.* // Vibr. Spectr. 2004. V 36. P. 23.
25. *Cao Y., Shen D., Lu Y., Huang Y.* // Ann. Bot. 2006. V. 97. P. 1091. <https://doi.org/10.1093/aob/mcl059>
26. *De Gelder J., De Gussem K., Vandenaabeele P., Moens L.* // J. Raman Spectrosc. 2007. V. 38. P. 1133. <https://doi.org/10.1002/jrs.1734>
27. *Yang H., Yan R., Chen H. et al.* // Fuel. 2007. V. 86. P. 1781.
28. *de Wild Paul, Reith Hans, Heeres H.J.* // Biofuels. 2011. V. 2. P. 185.
29. *Peng Y., Wu S.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2010. V. 88. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.03.006>
30. *Jakab E., Faix O., Till F.* // J. Anal. Appl. Pyrol. 1997. V. 40–41. P. 171.
31. *Wang S., Ru B., Lin H., Sun W.* // Fuel. 2015. V. 150. P. 243.
32. *Lazdovica K., Kampars V., Liepina L., Vilka M.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2017. V. 124. P. 1.