

УДК 543.42-035.2

О ВОЗМОЖНОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© *С.Г. Кострюков**, *Н.А. Малов*, *Ю.Ю. Мастерова*, *Х.Б. Матякубов*, *И.А. Конушкин*, *К.В. Саврасов*, *А.А. Пыненков*, *Н.А. Хлучина*

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, ул. Большевистская, 68, Саранск, 430005 (Россия), e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Предложен методический подход для количественного определения лигнина и целлюлозы в растительных материалах методом ИК-спектроскопии в среднем инфракрасном диапазоне с использованием метода взвесей в таблетках с KBr. Для реализации этого метода были приготовлены двойные смеси, состоящие из целлюлозы и лигнина, в различном массовом соотношении, на основании которых были построены калибровочные графики, отражающие зависимость интенсивности аналитических полос поглощения лигнина (1508–1512 см⁻¹) и целлюлозы (1059–1061 см⁻¹) от их содержания в смесях. На основе полученных зависимостей интенсивность/концентрация выведены формулы, позволяющие по интенсивности аналитических полос поглощения рассчитать содержание лигнина и целлюлозы. Предложенная методика апробирована на широком круге образцов растительной биомассы: 9 образцов древесины и 11 образцов отходов переработки сельскохозяйственной продукции. Показана хорошая пригодность предлагаемого метода для количественного определения лигнина, отклонение от литературных данных составило не более 1%. Однако в предлагаемом варианте метод оказался непригоден для определения целлюлозы, так как не учитывал вклад гемицеллюлозы и экстрактивных веществ в полосу поглощения 1059–1061 см⁻¹, следствием чего явились сильно завышенные результаты определения содержания целлюлозы.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, полоса поглощения, лигноцеллюлозная биомасса, лигнин, целлюлоза, гемицеллюлоза.

Введение

ИК-Фурье спектроскопия – полезный аналитический метод исследования древесины, отличающийся простотой подготовки образцов, экспрессностью регистрации спектра и требующий для получения результатов очень небольших количеств материала [1–4]. В настоящее время ИК-Фурье спектроскопию исполь-

Кострюков Сергей Геннадьевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой органической химии, e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Малов Никита Александрович – студент, e-mail: nik.malov.2020@bk.ru

Мастерова Юлия Юрьевна – кандидат химических наук, преподаватель, e-mail: masterova.yu@gmail.com

Матякубов Хусаин Бахрамович – аспирант, e-mail: husin_518@mail.ru

Конушкин Иван Александрович – студент, e-mail: konushkinivan71@gmail.com

Саврасов Константин Викторович – кандидат физико-математических наук, доцент, e-mail: ksav@inbox.ru

Пыненков Александр Алексеевич – младший научный сотрудник, e-mail: aleksryn@yandex.ru

Хлучина Наталья Александровна – ведущий инженер, e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

зуют для исследования структуры и природы лигноцеллюлозных материалов, определения их качественного и количественного состава, получения информации о количестве функциональных групп и других специфических структурных особенностях [5–8]. Лигноцеллюлозная биомасса представляет важный возобновляемый углеродсодержащий ресурс, переработка которого в ближайшей перспективе приведет к новой технологической парадигме [9–12]. В этом контексте знание исходного состава растительной биомассы имеет решающее значение для прогнозирования эффективности любого процесса переработки [13, 14]. Кроме конвер-

* Автор, с которым следует вести переписку.

сии в биотопливо, растительная биомасса используется еще как сырье для получения целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Например, высокая практическая ценность целлюлозы и ее производных, в частности простых и сложных эфиров, определяет необходимость исследования альтернативных источников сырья для ее получения [15]. Основное применение гемицеллюлоз состоит в получении из них биополимеров, которые могут использоваться в их естественных или модифицированных формах в различных областях, включая продукты питания и непивные приложения [16, 17]. Кроме того, в результате химической переработки из гемицеллюлозы получают фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, левулиновую кислоту и другие ценные соединения [18]. Лигнин также находит широкое применение [19, 20], например, его можно использовать в качестве недорогого сырья для производства химических веществ, как добавку к полимерным материалам для механического армирования, улучшения антиоксидантной и антимикробной активности, защиты от ультрафиолета, а также в биомедицинских целях [19–21].

Основная проблема любой переработки растительной биомассы состоит в наличии химических связей между углеводными фракциями и лигнином [8–14, 22]. Знание исходного содержания лигнина и углеводов в растительных материалах имеет первостепенное значение как для выбора способа переработки, так и для определения продукта, который выгоднее получать из того или иного растительного сырья [20–24]. Большинство аналитических методов определения содержания лигнина и углеводов деструктивны, трудоемки, требуют значительного количества материала, генерируют большое количество химических отходов и не всегда дают достоверные результаты [20, 25, 26]. Следовательно, крайне желательно разработать простые и быстрые спектроскопические методы определения содержания этих компонентов, среди которых ИК-спектроскопия представляет наиболее доступный и привлекательный метод [27].

Следует сказать, что применение ИК-спектроскопии для анализа древесины и ее основных компонентов началось еще во второй половине XX века [28] и по настоящее время активно используется. В нашей стране подобные исследования выполнены под руководством О.Ю. Деркачевой, в частности, разработан способ определения содержания лигнина в бумаге [29], в сульфатной целлюлозе [30], а также с помощью ИК-спектроскопии была выполнена оценка конденсации и осаждения лигнина, происходящих при варке сульфатной целлюлозы [31–33]. За рубежом интерес к данной тематике также высок, что обусловлено в первую очередь доступностью метода и простой пробоподготовки [34–39] по сравнению, например, с твердотельной ЯМР ^{13}C -спектроскопией, которая требует более дорогостоящего оборудования [40]. Используя ИК-спектроскопию в средней области, можно быстро получить качественные и количественные данные с минимальной пробоподготовкой через анализ соответствующих полос поглощения. Так, в работе [34] проведено отнесение полос поглощения для компонентов древесины хвойных и лиственных пород древесины. Описано применение ИК-Фурье спектроскопии для сравнения целлюлозных волокон различных растений [37]. ИК-спектроскопия широко используется для исследования археологических древесных материалов [2, 7]. Экспрессность ИК-спектроскопии позволит использовать для анализа широкий набор образцов, результаты, исследования которых удобно обрабатывать математическими методами [39].

Цель настоящей работы – разработка и апробация методов определения лигнина и целлюлозы с помощью ИК-Фурье спектроскопии с использованием стандартного метода взвесей в таблетках КВг. В качестве объектов исследования были использованы различные образцы древесины и сельскохозяйственные отходы – в общей сложности 22 образца. Содержание лигнина и целлюлозы, полученное методом ИК-спектроскопии, сравнивали с литературными данными [32].

Экспериментальная часть

Методология анализа включала этап построения калибровочных графиков, отражающих зависимость аналитических полос поглощения от содержания лигнина и целлюлозы. В качестве стандартов были использованы микрокристаллическая целлюлоза (Sigma-Aldrich, 435236) и крафт-лигнин (Sigma-Aldrich, 471003). В качестве объектов исследования были использованы несколько образцов древесины и различные сельскохозяйственные отходы, всего 22 различных образца.

Сбор образцов древесины осуществляли с живых деревьев, произрастающих в лесопарковой зоне г. Саранска. Предпочтение отдавалось деревьям возраста 40–60 лет. Для взятия образцов древесины использовались возрастные буры Naglof ($d=5.15$ мм, $l=100$ мм), при помощи которых высверливались радиальные керны. Образцы древесины высверливали перпендикулярно продольной оси ствола на высоте примерно 1 м от поверхности земли. Сельскохозяйственные отходы, в частности, ячменная солома (сорт Казанский 6/4),

пшеничная солома (сорт Саратовская 36), овсяная солома (сорт Победа), солома, стебли и початки кукурузы (сорт Стерлинг), стебли подсолнечника (сорт Енисей) были предоставлена местными сельскохозяйственными производителями. Скорлупа грецкого ореха (сорт Чандлер), арахиса (сорт Вирджиния), фисташки (сорт Узун), фундука (сорт Кубань), миндаля (сорт Монтерей) и кедрового ореха взята с орехов, приобретенных на рынке. Предварительное измельчение материалов до фракции 0.5 мм проводили на роторно-ножевой мельнице РМ-120 (фирма «Вибротехник») и модернизированном измельчителе ИЗ-14М (ООО «Урал-спецмаш»). Перед всеми исследованиями образцы были высушены до постоянной массы в сушильном шкафу при 100 ± 3 °С в течение 4 ч.

ИК-спектры образцов в виде таблеток КВг снимали на ИК-Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08» в диапазоне $400\text{--}4000$ см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} , с использованием аподизации Бесселева, с временем накопления 60 с и количеством сканов 93 при температуре окружающей среды $+20$ °С, нормальном атмосферном давлении, влажности воздуха 55%. ИК-спектры обрабатывались при помощи программного обеспечения СпектраЛЮМ, версия 2.0.1.295.

Обсуждение результатов

Для ИК-исследований брали точные навески 10 мг образца лигноцеллюлозной биомассы и 1000 мг КВг, полученную смесь дополнительно измельчали и перемешивали с помощью полуавтоматической вибрационной мельницы Herzog HP-M 100 в размольном контейнере из карбида вольфрама в течение 30 с. Тщательное измельчение необходимо, так как при обычном истирании в ступке размер частиц для данных образцов оказывается больше длины волны ИК-излучения. Затем из порошков прессовали таблетки массой 200 мг, для которых снимали ИК-спектры. Массовое содержание образца в таблетке КВг составляло 0.99%. Прессование осуществлялось на прессе «Lab Tools» при давлении до 20 МПа. Для сравнения ниже приведены ИК-спектры, полученные для таблеток образцов с КВг, приготовленных с использованием вибрационной мельницы и обычного растирания в агатовой ступке (рис. 1). Отчетливо видно, что ручное растирание дает спектры с более низкой интенсивностью полос и худшего разрешения.

В качестве аналитической полосы для определения содержания лигнина была использована полоса поглощения $1512\text{--}1508$ см^{-1} , относящаяся к скелетным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец гваяцильного и сирингильного фрагментов (интенсивность определялась по максимуму в данном диапазоне). Преимущество использования данной полосы поглощения состоит в том, в ИК-спектре целлюлозы в этой области спектра нет полос поглощения. Для определения содержания целлюлозы была выбрана наиболее интенсивная полоса поглощения $1059\text{--}1061$ см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$ (интенсивность определялась по максимуму в данном диапазоне). Для построения калибровочных графиков были приготовлены искусственные смеси, имитирующие лигноцеллюлозный материал, состоящие из микрокристаллической целлюлозы и крафт-лигнина. Состав смесей приведен в таблице 1. Общая масса смеси составляла 10 мг, а масса КВг – 1000 мг, подготовка образца осуществлялась точно так же, как и для природных материалов. В таблице 1 приведены массовые проценты лигнина и целлюлозы, а также интенсивности аналитических полос поглощения. Приведенное значение интенсивности является средним арифметическим из трех независимых определений. При определении интенсивности полос поглощения в спектрах предварительно проводили коррекцию базовой линии по точкам 1834 см^{-1} и 836 см^{-1} .

Как следует из таблицы 1, при увеличении доли лигнина в смеси интенсивность полосы поглощения $1508\text{--}1512$ см^{-1} увеличивается, а интенсивность полосы $1059\text{--}1061$ см^{-1} – уменьшается. На основании полученных данных были построены графики, отражающие зависимость интенсивности полосы поглощения $1508\text{--}1512$ см^{-1} от содержания лигнина (рис. 2) и полосы $1059\text{--}1061$ см^{-1} – от содержания целлюлозы в модельных образцах (рис. 3).

На основании графиков получены градуировочные функции и выведены формулы, позволяющие по интенсивности аналитических полос определить содержание лигнина (1) и целлюлозы (2):

$$C_{\text{лигнина}} = 143.11 \cdot I_{1508-1512} - 18.087 \quad (1)$$

$$C_{\text{целлюлозы}} = 97.378 \cdot I_{1059-1061} - 90.061 \quad (2)$$

ИК-спектры растительных материалов для каждого образца лигноцеллюлозной биомассы были записаны для трех таблеток КВг. В таблице 2 приведен перечень растительных материалов, значение интенсивности аналитических полос поглощения, вычисленное на основании формул (1) и (2) содержание лигнина и целлюлозы, а также для сравнения литературные данные.

На рисунке 4 представлены ИК-спектры некоторых лигноцеллюлозных материалов.

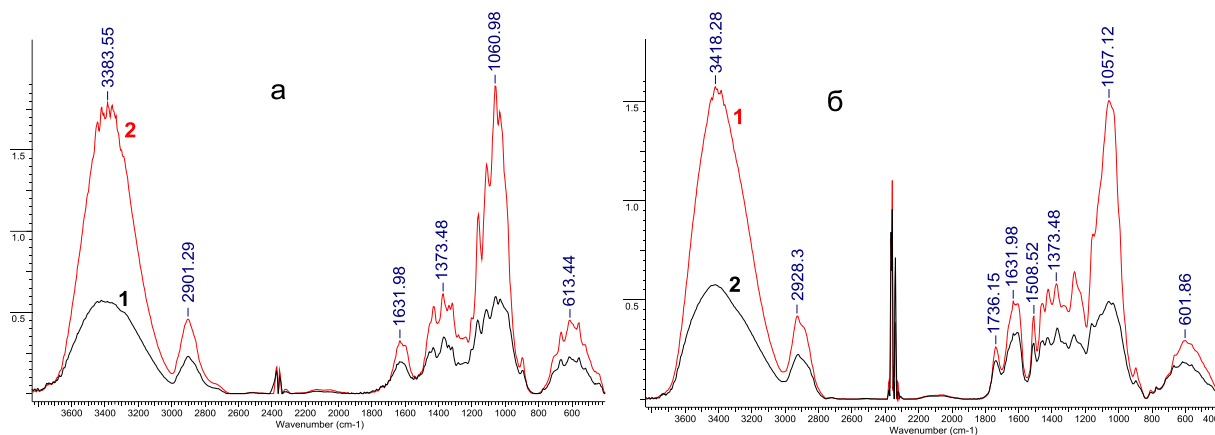


Рис. 1. ИК-спектры целлюлозы (а) и древесины лиственницы (б): 1 – ИК-спектр с использованием вибрационной мельницы; 2 – ИК-спектр с использованием ручного растирания в ступке

Таблица 1. Состав калибровочных смесей и интенсивности аналитических полос поглощения

№ образца	Лигнин, %	Целлюлоза, %	I _{1508–1512}	I _{1059–1061}
1	0	100	0.1402±0.009	1.9828±0.019
2	10	90	0.2197±0.009	1.8571±0.018
3	20	80	0.2636±0.009	1.7281±0.018
4	30	70	0.3194±0.010	1.6107±0.017
5	40	60	0.4151±0.013	1.5213±0.016
6	50	50	0.4596±0.011	1.4476±0.016
7	60	40	0.5307±0.012	1.3251±0.015
8	70	30	0.6017±0.013	1.2414±0.016
9	80	20	0.6594±0.014	1.1486±0.015
10	90	10	0.7715±0.015	1.0397±0.014
11	100	0	0.8526±0.015	0.9192±0.0014

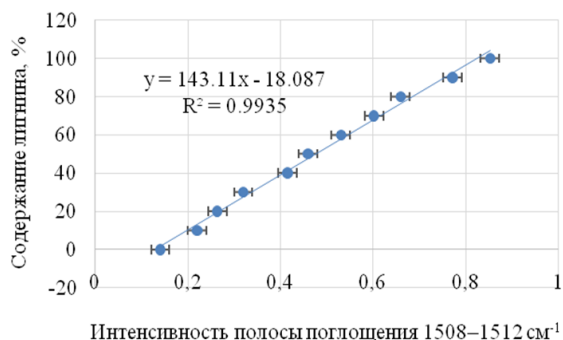


Рис. 2. График зависимости интенсивности полосы поглощения 1508–1512 см⁻¹ от содержания лигнина в таблетки КВг

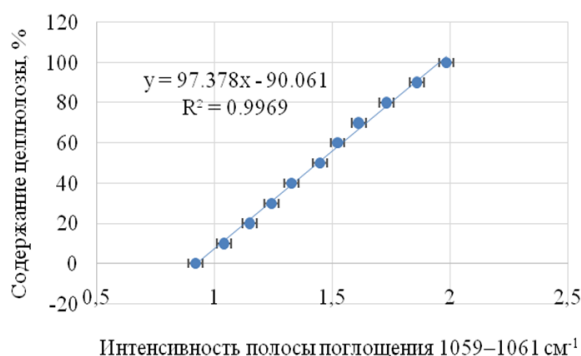


Рис. 3. График зависимости интенсивности полосы поглощения 1059–1061 см⁻¹ от содержания целлюлозы в таблетки КВг

Таблица 2. Перечень образцов лигноцеллюлозной биомассы, интенсивности полос поглощения и вычисленное содержание лигнина и целлюлозы

Образец	$I_{1508-1512}$	$I_{1059-1061}$	Содержание, %			
			лигнина		целлюлозы	
			ИК	[41]	ИК	[41]
Древесина ели <i>Picea abies</i> (1)	0.3227±0.0065	1.3945±0.0084	28.1±0.92	27.9	46.6±0.82	45.5
Древесина сосны <i>Pinus sylvestris</i> L. (2)	0.2655±0.0062	1.4165±0.0089	19.9±0.90	20.0	48.7±0.87	42.0–50.0
Древесина лиственницы <i>Larix sibirica</i> (3)	0.3228±0.0061	1.5153±0.0093	28.1±0.88	28.5	59.4±0.90	47.5
Древесина осины <i>Populus tremula</i> (4)	0.2606±0.0065	1.5377±0.0067	19.2±0.94	19.5	61.3±0.63	52.7
Древесина тополя <i>Populus nigra</i> (5)	0.3297±0.0059	1.4541±0.0078	29.1±0.84	29.1	53.25±0.80	39.8
Древесина бука <i>Fagus sylvatica</i> (6)	0.2795±0.0062	1.5447±0.0084	21.9±0.90	21.0	60.4±0.78	40.0
Древесина дуба <i>Quercus robur</i> (7)	0.3737±0.0056	1.4478±0.0079	35.4±0.79	35.4	50.9±0.79	43.2
Древесина ивы <i>Salix alba</i> (8)	0.2562±0.0054	1.4945±0.0078	18.6±0.75	16.9–18.9	55.5±0.73	42.4–45.3
Древесина вишни <i>Prunus cerasus</i> (9)	0.2529±0.0057	1.5131±0.0069	18.1±0.82	18.0	57.3±0.65	46.0
Ячменная солома <i>Hordeum vulgare</i> (10)	0.2072±0.0058	1.6481±0.0081	11.6±0.80	6.3–13.1	70.4±0.82	36.0–43.0
Пшеничная солома <i>Triticum aestivum</i> (11)	0.2242±0.0068	1.7569±0.0088	14.0±0.97	12.0–16.0	81.9±0.86	35.0–39.0
Овсяная солома <i>Avena sativa</i> (12)	0.2168±0.0062	1.6157±0.0081	12.9±0.93	10.0–15.0	67.3±0.76	31.0–35.0
Стебли кукурузы <i>Zea mays</i> (13)	0.2322±0.0059	1.5557±0.0079	15.1±0.89	7.0–18.4	61.4±0.80	35.0–39.6
Сердцевины початков кукурузы <i>Zea mays</i> (14)	0.2212±0.0061	1.6249±0.0079	13.6±0.84	6.1–15.9	68.2±0.74	33.7–41.2
Кукурузная солома <i>Zea mays</i> (15)	0.2536±0.0059	1.6389±0.0075	18.2±0.85	16.7–21.8	69.5±0.76	30.6–43.9
Стебли подсолнечника <i>Helianthus annuus</i> (16)	0.2182±0.0062	1.7166±0.0083	13.1±0.93	7.72–13.4	77.9±0.81	34.1–42.1
Скорлупа грецкого ореха <i>Juglans regia</i> (17)	0.4828±0.0058	1.2528±0.0073	51.0±0.84	53.5	32.6±0.71	23.3
Скорлупа арахиса <i>Arachis hypogaea</i> (18)	0.3227±0.0054	1.5755±0.0094	28.1±0.77	28.0	63.4±0.87	37.0
Скорлупа фисташки <i>Pistacia vera</i> (19)	0.3307±0.0058	1.4837±0.0089	29.2±0.87	29.4	54.4±0.89	15.2
Скорлупа фундука <i>Corylus maxima</i> (20)	0.3929±0.0057	1.5032±0.0075	38.1±0.86	38.0	56.3±0.75	30.0
Скорлупа миндаля <i>Amygdalus communis</i> (21)	0.3798±0.0053	1.2943±0.0082	36.3±0.72	36.0	36.8±0.80	27.0
Скорлупа кедрового ореха <i>Pinus sibirica</i> (22)	0.3933±0.0057	1.5032±0.0088	38.2±0.81	38.0	56.3±0.87	31.0

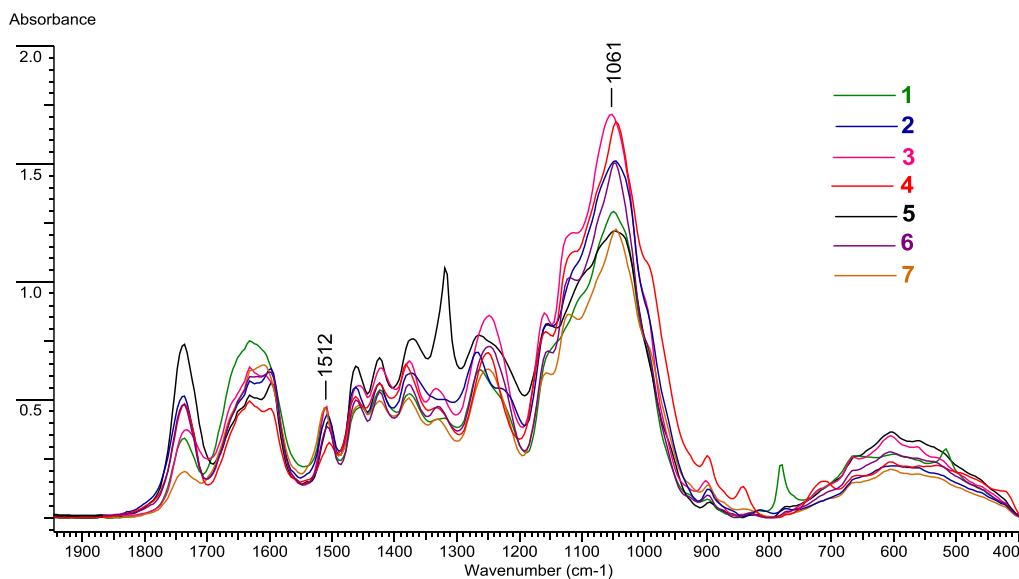


Рис. 4. ИК-спектры некоторых лигноцеллюлозных материалов: 1 – древесина ели (1), 2 – древесина лиственницы (3), 3 – пшеничная солома (11), 4 – стебли подсолнечника (16), 5 – скорлупа грецкого ореха (17), 6 – скорлупа фундука (20), 5 – скорлупа миндаля (21)

При сравнении литературных данных и результатов, полученных на основании ИК-спектров (табл. 2), видно хорошее согласие результатов, полученных для лигнина практически для всех образцов, отклонение от литературных значений составляет менее 1%. Ошибка определения не превышает 0.94%. Однако результаты определения целлюлозы отличаются в некоторых случаях достаточно сильно. В частности, полученные из ИК спектров данные по содержанию целлюлозы для ячменной (**10**), пшеничной (**11**), овсяной (**12**), кукурузной (**15**) соломы и стеблей подсолнечника (**16**) сильно завышены, что, на наш взгляд, обусловлено высоким содержанием полисахаридов с небольшой молекулярной массой, в результате чего использование в качестве стандарта целлюлозы оказывается неэффективно.

Выводы

1. Разработана методика определения лигнина и целлюлозы с помощью ИК-Фурье спектроскопии с использованием стандартного метода взвесей в таблетках КВг.

2. Показано, что предлагаемый нами метод количественного определения содержания лигнина в растительных материалах с помощью ИК-Фурье спектроскопии по полосе поглощения 1508–1512 см⁻¹ является достаточно надежным, что подтверждено апробацией на широком круге образцов лигноцеллюлозной биомассы, ошибка определения не превышает 0.94%.

3. Количественное определение целлюлозы без предварительного удаления экстрактивных веществ и гемицеллюлозы, по-видимому, данным методом невозможно, так как эти вещества вносят дополнительный вклад в полосу поглощения 1059–1061 см⁻¹, следствием чего являются сильно завышенные результаты определения целлюлозы.

Список литературы

1. Moore A.K., Owen N.L. Infrared spectroscopic studies of solid wood // *Applied Spectroscopy Reviews*. 2001. Vol. 36. N1. Pp. 65–86. DOI: 10.1081/ASR-100103090.
2. Pozhidaev V.M., Sergeeva Y.E., Malakhov S.N., Yatsishina E.B. Identification of Archaeological Wood Species by IR Spectroscopy // *Journal of Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 76. N5. Pp. 573–577. DOI: 10.1134/S1061934821050142.
3. Zhao P., Li Z.-Y., Wang C.-K. Wood Species Recognition Based on Visible and Near-Infrared Spectral Analysis Using Fuzzy Reasoning and Decision-Level Fusion // *Journal of Spectroscopy*. 2021. 6088435. DOI: 10.1155/2021/6088435.
4. Traoré M., Kaal J., Martínez Cortizas A. Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR // *Wood Science and Technology*. 2018. Vol. 52. N2. Pp. 487–504. DOI: 10.1007/s00226-017-0967-9.
5. Ozgenc O., Durmaz S., Hakki Boyaci I., Eksi-Kocak H. ATR-FTIR spectroscopic analysis of thermally modified wood degraded by rot fungi // *Drewno*. 2018. Vol. 61. N201. Pp. 91–105. DOI: 10.12841/wood.1644-3985.247.02.
6. Derkacheva O., Sukhov D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy // *Macromolecular Symposia*. 2008. Vol. 265. N1. Pp. 61–68. DOI: 10.1002/masy.200850507.
7. Traoré M., Kaal J., Martínez Cortizas A. Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood // *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. N153. Pp. 63–70. DOI: 10.1016/j.saa.2015.07.108.
8. Fougere D., Nanda S., Clarke K., Kozinski J.A., Li K. Effect of acidic pretreatment on the chemistry and distribution of lignin in aspen wood and wheat straw substrates // *Biomass and Bioenergy*. 2016. N91. Pp. 56–68. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.03.027.
9. Somerville C., Youngs H., Taylor C., Davis S.C., Long S.P. Feedstocks for lignocellulosic biofuels // *Science*. 2010. Vol. 329. N 5993. Pp. 790–792. DOI: 10.1126/science.1189268.
10. Wang H., Pu Y., Ragauskas A., Yang B. From lignin to valuable products – strategies, challenges, and prospects // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 217. Pp. 449–461. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.09.072.
11. Long H., Li X., Wang H., Jia J. Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. N26. Pp. 344–352. DOI: 10.1016/j.rser.2013.05.035.
12. Limayem A., Ricke S.C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012. Vol. 38. N4. Pp. 449–467. DOI: 10.1016/j.pecs.2012.03.002.
13. Nanda S., Mohammad J., Reddy S.N., Kozinski J.A., Dalai A.K. Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2013. Vol. 4. N2. Pp. 157–191. DOI: 10.1007/s13399-013-0097-z.
14. Volynets B., Ein-Mozaffari F., Dahman Y. Biomass processing into ethanol: Pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing // *Green Processing and Synthesis*. 2017. Vol. 6. N1. Pp. 1–22. DOI: 10.1515/gps-2016-0017.

15. Vallejo M., Cordeiro R., Dias P.A.N., Moura C., Henriques M., Seabra I.J., Malça C.M., Morouço P. Recovery and evaluation of cellulose from agroindustrial residues of corn, grape, pomegranate, strawberry-tree fruit and fava // *Bio-resources and Bioprocessing*. 2021. Vol. 8. N1. 25. DOI: 10.1186/s40643-021-00377-3.
16. Spiridon I., Popa V.I. Hemicelluloses: Major sources, properties and applications // *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 2008. Pp. 289–304. DOI: 10.1016/B978-0-08-045316-3.00013-2.
17. Qaseem M.F., Shaheen H., Wu A.-M. Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 144. N7. 110996. DOI: 10.1016/j.rser.2021.110996.
18. Kabbour M., Luque R. Furfural as a platform chemical: From production to applications // *Biomass, Biofuels, Biochemicals*. Elsevier, 2020. Pp. 283–297. DOI: 10.1016/B978-0-444-64307-0.00010-X.
19. Zobiolo L.H.S., dos Santos W.D., Bonini E., Ferrarese-Filho O., Kremer R.J., de Oliveira R.S., Constantin J. Lignin: from nature to industry // *Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy*. Nova Science, 2012. Pp. 419–435.
20. Tian X., Fang Z., Smith R.L., Wu Z., Liu M. Properties, chemical characteristics and application of lignin and its derivatives // *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin*. Springer, 2016. Pp. 3–34. DOI: 10.1007/978-981-10-1965-4_1.
21. Kai D., Tan M.J., Chee P.L., Chua Y.K., Yap Y.L., Loh X.J. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world // *Green Chemistry*. 2016. Vol. 18. N5. Pp. 1175–1200. DOI: 10.1039/c5gc02616d.
22. Wagle A., Angove M.J., Mahara A., Wagle A., Mainali B., Martins M., Goldbeck R., Raj Paudel S. Multi-stage pre-treatment of lignocellulosic biomass for multi-product biorefinery: A review // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2022. Vol. 49. 101702. DOI: 10.1016/j.seta.2021.101702.
23. Garlapati V.K., Chandel A.K., Kumar S.P.J., Sharma S., Sevdá S., Ingle A.P., Pant D. Circular economy aspects of lignin: Towards a lignocellulose biorefinery // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. Vol. 130. 109977. DOI: 10.1016/j.rser.2020.109977.
24. Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C.A., Frederick Jr.W.J., Hallett J.P., Leak D.J., Liotta C.L., Mielenz J.R., Murphy R., Templer R., Tschaplinski T. The path forward for biofuels and biomaterials // *Science*. 2006. Vol. 311. Pp. 484–489. DOI: 10.1126/science.1114736.
25. T222 Om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. TAPPI Test Methods, 2006. 14 p.
26. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
27. Castillo R.P., Peña-Farfal C., Neira Y., Freer J. Advances in analytical methodologies based on infrared spectroscopy for analysis of lignocellulosic materials: From classic characterization of functional groups to FT-IR imaging and micro-quantification // *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR): Methods, Analysis and Research Insights*. Nova Science, 2016. Pp. 33–66.
28. Karklin' V.B. IR spectroscopy of wood and its main components. XVIII. IR spectra of preparations of lignosulfonic acids from the wood of coniferous and broad-leaved species // *Chemistry of Natural Compounds*. 1981. Vol. 17. N6. Pp. 566–570. DOI: 10.1007/BF00574378.
29. Derkacheva O.Y., Tsympkin D.O. Lignin Content in Paper Fibers Assessed Using IR Reflectance Spectroscopy // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2018. Vol. 84. N6. Pp. 1066–1071. DOI: 10.1007/s10812-018-0588-6.
30. Afanas'ev N.I., Lichutina T.F., Gusakova M.A., Prokshin G.F., Vishnyakova A.P., Sukhov D.A., Derkacheva O.Y. Estimation of the content and assessment of structural transformations of residual lignin and resin in deciduous kraft pulp by Fourier IR spectroscopy // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2006. Vol. 79. N10. Pp. 1686–1689. DOI: 10.1134/S1070427206100260.
31. Fiskari J., Derkacheva O., Kulomaa T., Sukhov D. Quick non-destructive analysis of lignin condensation and precipitation by FTIR // *Cellulose Chemistry and Technology*. 2016. Vol. 50. N2. Pp. 213–217.
32. Деркачева О.Ю., Сухов Д.А., Федоров А.В. Оценка состояния лигнина в сульфатных волокнах по данным ИК спектроскопии // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. 2017. №1. С. 64-71.
33. Fiskari J., Derkacheva O., Kulomaa T. Quick non-destructive analysis of condensed lignin by ftir. Part 2. Pulp samples from acid sulfite cooking // *Cellulose Chemistry and Technology*. 2021. Vol. 55. N3-4. Pp. 263–270. DOI: 10.35812/CELLULOSECHEMTECHNOL.2021.55.26.
34. Pandey K.K. A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 71. N12. Pp. 1969–1975. DOI: 10.1002/(sici)1097-4628(19990321)71:12<1969::aid-app6>3.0.co;2-d.
35. Xu F., Yu J., Tesso T., Dowell F., Wang D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review // *Applied Energy*. 2013. Vol. 104. Pp. 801–809. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.12.019.
36. Sills D.L., Gossett J.M. Using FTIR to predict saccharification from enzymatic hydrolysis of alkali-pretreated biomasses // *Biotechnology and Bioengineering*. 2012. Vol. 109. N2. Pp. 353–362. DOI: 10.1002/bit.23314.
37. Raspolli Galletti A.M., D'Alessio A., Licursi D., Antonetti C., Valentini G., Galia A., Nassi O Di Nasso N. Midinfrared FT-IR as a tool for monitoring herbaceous biomass composition and its conversion to furfural // *Journal of Spectroscopy*. 2015. 719042. DOI: 10.1155/2015/719042.
38. Vârban R., Crişan I., Vârban D., Ona A., Olar L., Stoie A., Ştefan R. Comparative FT-IR prospecting for cellulose in stems of some fiber plants: Flax, velvet leaf, hemp and jute // *Applied Sciences*. 2021. Vol. 11. N18. ID 8570. DOI: 10.3390/app11188570.

39. Rammal A., Perrin E., Vrabie V., Bertrand I., Chabbert B. Classification of lignocellulosic biomass by weighted-co-variance factor fuzzy C-means clustering of mid-infrared and near-infrared spectra // Journal of Chemometrics. 2017. Vol. 31. N2. e2865. DOI: 10.1002/cem.2865.
40. Kostryukov S.G., Petrov P.S., Kalyazin V.A., Masterova Y.Y., Tezikova V.S., Khluchina N.A., Labzina L.Y., Alalvan D.K. Determination of Lignin Content in Plant Materials Using Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy // Polymer Science – Series B. 2021. Vol. 63. N5. Pp. 544–552. DOI: 10.1134/S1560090421050067.
41. Kumar B., Bhardwaj N., Agrawal K., Chaturvedi V., Verma P. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept // Fuel Processing Technology. 2020. Vol. 199. 106244. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.106244.

Поступила в редакцию 2 декабря 2021 г.

После переработки 25 февраля 2022 г.

Принята к публикации 26 февраля 2022 г.

Для цитирования: Кострюков С.Г., Малов Н.А., Мастерова Ю.Ю., Матякубов Х.Б., Конушкин И.А., Саврасов К.В., Пыненков А.А., Хлучина Н.А. О возможности количественного определения лигнина и целлюлозы в растительных материалах с помощью ИК-спектроскопии // Химия растительного сырья. 2022. №3. С. 71–80. DOI: 10.14258/jcrpm.20220310665.

*Kostryukov S.G.**, Malov N.A., Masterova Yu.Yu., Matyakubov Kh.B., Konushkin I.A., Savrasov K.V., Pynenkov A.A., Khluchina N.A. ABOUT THE POSSIBILITY OF QUANTITATIVE DETERMINATION OF LIGNIN AND CELLULOSE IN PLANT MATERIALS USING IR SPECTROSCOPY

National Research Mordovia State University, ul. Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005 (Russia)

e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

A methodical approach for quantitative determination of lignin and cellulose in plant materials by midinfrared FT-IR spectroscopy using the suspension method in tablets with KBr was proposed. For the prepared model binary mixtures of pure cellulose and lignin a direct correlation was achieved between the concentration and intensity of the analytical absorption bands of lignin ($1508\text{--}1512\text{ cm}^{-1}$) and cellulose ($1059\text{--}1061\text{ cm}^{-1}$). Based on the obtained intensity / concentration dependences formulas were derived that allow calculating the content of lignin and cellulose. The proposed method was tested on a wide range of plant biomass samples: 9 wood samples and 11 samples of agro-processing wastes. A good suitability of the proposed method for the quantitative determination of lignin was shown; the deviation from the literature data was no more than 1%. However, the proposed method was not suitable for the determination of cellulose since it didn't take into account the contribution of hemicellulose and extractive substances in the absorption band of $1059\text{--}1061\text{ cm}^{-1}$, which resulted in greatly overestimated results of cellulose content determination.

Keywords: IR spectroscopy, absorption band, lignocellulosic biomass, lignin, cellulose, hemicellulose.

* Corresponding author.

References

1. Moore A.K., Owen N.L. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2001, vol. 36, no. 1, pp. 65–86. DOI: 10.1081/ASR-100103090.
2. Pozhidaev V.M., Sergeeva Y.E., Malakhov S.N., Yatsishina E.B. *Journal of Analytical Chemistry*, 2021, vol. 76, no. 5, pp. 573–577. DOI: 10.1134/S1061934821050142.
3. Zhao P., Li Z.-Y., Wang C.-K. *Journal of Spectroscopy*, 2021, 6088435. DOI: 10.1155/2021/6088435.
4. Traoré M., Kaal J., Martínez Cortizas A. *Wood Science and Technology*, 2018, vol. 52, no. 2, pp. 487–504. DOI: 10.1007/s00226-017-0967-9.
5. Ozgenç O., Durmaz S., Hakki Boyacı I., Eksi-Kocak H. *Drewno*, 2018, vol. 61, no. 201, pp. 91–105. DOI: 10.12841/wood.1644-3985.247.02.
6. Derkacheva O., Sukhov D. *Macromolecular Symposia*, 2008, vol. 265, no. 1, pp. 61–68. DOI: 10.1002/masy.200850507.
7. Traoré M., Kaal J., Martínez Cortizas A. *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, no. 153, pp. 63–70. DOI: 10.1016/j.saa.2015.07.108.
8. Fougere D., Nanda S., Clarke K., Kozinski J.A., Li K. *Biomass and Bioenergy*, 2016, no. 91, pp. 56–68. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.03.027.
9. Somerville C., Youngs H., Taylor C., Davis S.C., Long S.P. *Science*, 2010, vol. 329, no. 5993, pp. 790–792. DOI: 10.1126/science.1189268.
10. Wang H., Pu Y., Ragauskas A., Yang B. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 217, pp. 449–461. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.09.072.
11. Long H., Li X., Wang H., Jia J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, no. 26, pp. 344–352. DOI: 10.1016/j.rser.2013.05.035.
12. Limayem A., Ricke S.C. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, vol. 38, no. 4, pp. 449–467. DOI: 10.1016/j.peccs.2012.03.002.
13. Nanda S., Mohammad J., Reddy S.N., Kozinski J.A., Dalai A.K. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2013, vol. 4, no. 2, pp. 157–191. DOI: 10.1007/s13399-013-0097-z.
14. Volynets B., Ein-Mozaffari F., Dahman Y. *Green Processing and Synthesis*, 2017, vol. 6, no. 1, pp. 1–22. DOI: 10.1515/gps-2016-0017.
15. Vallejo M., Cordeiro R., Dias P.A.N., Moura C., Henriques M., Seabra I.J., Malça C.M., Morouço P. *Bioresources and Bioprocessing*, 2021, vol. 8, no. 1, 25. DOI: 10.1186/s40643-021-00377-3.
16. Spiridon I., Popa V.I. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, 2008, pp. 289–304. DOI: 10.1016/B978-0-08-045316-3.00013-2.
17. Qaseem M.F., Shaheen H., Wu A.-M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, vol. 144, no. 7, 110996. DOI: 10.1016/j.rser.2021.110996.
18. Kabbour M., Luque R. *Biomass, Biofuels, Biochemicals*. Elsevier, 2020, pp. 283–297. DOI: 10.1016/B978-0-444-64307-0.00010-X.
19. Zobiolo L.H.S., dos Santos W.D., Bonini E., Ferrarese-Filho O., Kremer R.J., de Oliveira R.S., Constantin J. *Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy*. Nova Science, 2012, pp. 419–435.
20. Tian X., Fang Z., Smith R.L., Wu Z., Liu M. *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin*. Springer, 2016, pp. 3–34. DOI: 10.1007/978-981-10-1965-4_1.
21. Kai D., Tan M.J., Chee P.L., Chua Y.K., Yap Y.L., Loh X.J. *Green Chemistry*, 2016, vol. 18, no. 5, pp. 1175–1200. DOI: 10.1039/c5gc02616d.
22. Wagle A., Angove M.J., Mahara A., Wagle A., Mainali B., Martins M., Goldbeck R., Raj Paudel S. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2022, vol. 49, 101702. DOI: 10.1016/j.seta.2021.101702.
23. Garlapati V.K., Chandel A.K., Kumar S.P.J., Sharma S., Sevda S., Ingle A.P., Pant D. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, vol. 130, 109977. DOI: 10.1016/j.rser.2020.109977.
24. Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C.A., Frederick Jr.W.J., Hallett J.P., Leak D.J., Liotta C.L., Mielenz J.R., Murphy R., Templer R., Tschaplinski T. *Science*, 2006, vol. 311, pp. 484–489. DOI: 10.1126/science.1114736.
25. T222 Om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. TAPPI Test Methods, 2006, 14 p.
26. Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
27. Castillo R.P., Peña-Farfal C., Neira Y., Freer J. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR): Methods, Analysis and Research Insights*. Nova Science, 2016, pp. 33–66.
28. Karklin' V.B. *Chemistry of Natural Compounds*, 1981, vol. 17, no. 6, pp. 566–570. DOI: 10.1007/BF00574378.
29. Derkacheva O.Y., Tsyppin D.O. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2018, vol. 84, no. 6, pp. 1066–1071. DOI: 10.1007/s10812-018-0588-6.
30. Afanas'ev N.I., Lichutina T.F., Gusakova M.A., Prokshin G.F., Vishnyakova A.P., Sukhov D.A., Derkacheva O.Y. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol. 79, no. 10, pp. 1686–1689. DOI: 10.1134/S1070427206100260.
31. Fiskari J., Derkacheva O., Kulomaa T., Sukhov D. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2016, vol. 50, no. 2, pp. 213–217.

32. Derkacheva O.Y., Sukhov D.A., Fedorov A.V. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya*, 2017, no 1, pp. 64–71. (in Russ.).
33. Fiskari J., Derkacheva O., Kulomaa T. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2021, vol. 55, no. 3-4, pp. 263–270. DOI: 10.35812/CELLULOSECHEMTECHNOL.2021.55.26
34. Pandey K.K. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, vol. 71, no. 12, pp. 1969–1975. DOI: 10.1002/(sici)1097-4628(19990321)71:12<1969::aid-app6>3.0.co;2-d.
35. Xu F., Yu J., Tesso T., Dowell F., Wang D. *Applied Energy*, 2013, vol. 104, pp. 801–809. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.12.019.
36. Sills D.L., Gossett J.M. *Biotechnology and Bioengineering*, 2012, vol. 109, no. 2, pp. 353–362. DOI: 10.1002/bit.23314.
37. Raspolli Galletti A.M., D'Alessio A., Licursi D., Antonetti C., Valentini G., Galia A., Nassi O Di Nasso N. *Journal of Spectroscopy*, 2015, 719042. DOI: 10.1155/2015/719042.
38. Vârban R., Crişan I., Vârban D., Ona A., Olar L., Stoie A., Ştefan R. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, no. 18, 8570. DOI: 10.3390/app11188570.
39. Rammal A., Perrin E., Vrabie V., Bertrand I., Chabbert B. *Journal of Chemometrics*, 2017, vol. 31, no. 2, e2865. DOI: 10.1002/cem.2865.
40. Kostryukov S.G., Petrov P.S., Kalyazin V.A., Masterova Y.Y., Tezikova V.S., Khluchina N.A., Labzina L.Y., Alalvan D.K. *Polymer Science – Series B*, 2021, vol. 63, no. 5, pp. 544–552. DOI: 10.1134/S1560090421050067.
41. Kumar B., Bhardwaj N., Agrawal K., Chaturvedi V., Verma P. *Fuel Processing Technology*, 2020, vol. 199, 106244. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.106244.

Received December 2, 2021

Revised February 25, 2022

Accepted February 26, 2022

For citing: Kostryukov S.G., Malov N.A., Masterova Yu.Yu., Matyakubov Kh.B., Konushkin I.A., Savrasov K.V., Pynenkov A.A., Khluchina N.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 3, pp. 71–80. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220310665.