

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 543.422:628.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОЗОНИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

© 2023 г. Н. А. Мамлеева^{a,*}, А. Н. Харланов^a, М. В. Кузнецова^b, Д. С. Косяков^b

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

^bСеверный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, 163002 Россия

*e-mail: mamleevana@bk.ru

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

Методами УФ-спектроскопии диффузного отражения (УФДО), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и флуоресцентной спектроскопии исследованы лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ), полученные после обработки озоном древесины сосны. По данным спектров КР установлено, что при озонировании происходит деструкция лигнина и гемицеллюлоз, уменьшается содержание аморфной целлюлозы. Впервые проведена деконволюция спектров КР озонированных ЛЦМ на индивидуальные компоненты. На основании результатов анализа спектров КР и УФДО сделан вывод о преимущественном разрушении ароматических структур биомассы с сопряженными связями $—C=C—$ и $>C=O$; делигнификация озоном сопровождается многократным возрастанием интенсивности флуоресценции ЛЦМ. Показано, что спектрально-люминесцентные свойства ЛЦМ контролируются процессом поглощения озона; это позволило выделить области расходов озона, соответствующих преимущественной деструкции лигнина и полисахаридов биоматериала.

Ключевые слова: древесина, лигнин, озон, КР-спектроскопия, УФ-спектроскопия, флуоресцентная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453723040222, **EDN:** TGEQDM

В настоящее время особое внимание уделяется разработке инновационных технологий, удовлетворяющих требованиям со стороны экологии. Озон рассматривают как экологически чистый реагент, так как единственным продуктом разложения озона является кислород; реакции с его участием идут при температуре окружающей среды и атмосферном давлении. Прогресс в области синтеза озона, достигнутый в последние годы, привел к существенному снижению стоимости озона и закономерно к возрастанию интереса к озону и расширению области его применения [1]. Озон — сильный окислитель, который активно взаимодействует с ароматическими и непредельными соединениями, что используется для очистки сточных вод ЦБП от фенольных соединений (производных лигнина), а также в ряде других производств [1, 2].

К настоящему времени в мире накоплен значительный экспериментальный материал по взаимодействию растительной биомассы с озоном. Показана перспективность применения озона для удаления лигнина из растительного сырья, отмечена экономическая целесообразность озонирования для последующего получения целлю-

лозы, моносахаридов и биоэтанола [3, 4]. Среди достоинств озона как делигнифицирующего агента по отношению к биомассе отмечают селективность озона по отношению к лигнину (ЛГ), тогда как целлюлоза (ЦЛ) и гемицеллюлозы (ГЦ) относительно устойчивы к воздействию озона [4–11].

Изучение эффективности делигнификации биомассы при различных условиях проведения озонирования позволило установить оптимальные условия для ее проведения [5–8]. Показано, что для древесины сосны озонирование наиболее эффективно при содержании воды в образце 60–65%, когда, согласно результатам определения содержания ЛГ в озонированных образцах, степень делигнификации древесины может достигать 40% [7, 9]. Методом ВЭЖХ показано, что продуктами озонирования являются алифатические кислоты (муравьиная, щавелевая, глиоксальная и др.), которые окисляются далее при длительной обработке озоном [7, 9].

ЛЦМ из озонированной древесины сосны исследовали рядом физико-химических методов (ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинаци-

онного рассеяния (КР), УФ-спектроскопия диффузного отражения (УФДО), рентгеновская диффракция, термический анализ) [6–11]. Показано [7], что процесс делигнификации озоном сопровождается разрушением гемицеллюлоз и аморфной части целлюлозы. Отмечено уменьшение степени полимеризации целлюлозы ЛЦМ при увеличении продолжительности озонирования.

В [11–13] для изучения физико-химических свойств целлюлозосодержащих материалов использовали метод флуоресцентной спектроскопии. В работе [11] впервые показано, что делигнификация лиственной древесины озоном позволяет получить материал, который характеризуется высокой интенсивностью флуоресценции в видимой области. Отмечено, что флуоресцентная спектроскопия может рассматриваться как один из наиболее чувствительных методов контроля озонолитической делигнификации древесины.

Данная работа продолжает цикл исследований физико-химических свойств ЛЦМ из озонированной биомассы. Она посвящена изучению превращений древесины сосны, относящейся к самому распространенному на планете виду древесины. Древесина хвойных пород отличается от лиственной древесины клеточным строением, структурой гемицеллюлоз, а также высокой степенью полимеризации целлюлозы и ее более высоким содержанием. Строение хвойного лигнина также существенно отличается от ЛГ лиственных пород древесины [14, 15]. С практической точки зрения, интерес к изучению превращений хвойной древесины обусловлен и огромным количеством производственных отходов, которые могут служить сырьем для дальнейшей химической переработки [15].

Цель работы – с помощью методов спектроскопии КР, УФДО и флуоресцентной спектроскопии изучить превращения древесины сосны на различных этапах озонирования и оценить возможности этих неdestructивных методов с точки зрения их информативности для анализа динамики деструкции лигнина и других компонентов биомассы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого материала использовали опилки древесины сосны (*Pinus sylvestris*) с размером частиц 0.315–0.63 мм. Содержание воды в образце (moisture content –МС) составило 60–65% относительно массы абсолютно-сухой древесины (а.с.д.), $МС = (m_{H_2O}/m_{a.c.d.}) \times 100\%$. Для приготовления образцов к навеске 0.30–0.35 г воздушно-сухой древесины (МС = 8%/г а.с.д., определена по методике [16]), добавляли 0.15–0.20 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 5–7 суток при $t = 20^\circ\text{C}$ в закрытой ем-

кости для достижения набухания древесины. Конечное содержание воды контролировали гравиметрически.

Проведена серия опытов с различной продолжительностью обработки озоном образцов древесины сосны массой 0.45–0.50 г. Озонирование проводили в проточной установке в термостатированном (25°C) реакторе с неподвижным слоем. Установка состояла из озонатора (Медозон 03/05), фотометра определения концентрации озона (Медозон 254/3) и каталитического патрона для разложения непрореагировавшего озона, описанного в [1]. Озон-кислородную смесь с концентрацией озона 60 ± 2 мг/л пропускали через реактор при скорости потока 1×10^{-3} л/с. Линейная скорость потока 1 см/с. Постоянство объема образцов позволяло проводить эксперимент при постоянном времени контакта реагента (0.8 ± 0.05 с) в реакционной зоне.

Количество поглощенного озона $Q_r(t)$ в момент времени t рассчитывали из кинетических кривых зависимости концентрации озона, согласно уравнению:

$$Q_r(t) = \frac{U}{m} \int_0^t (C_i^* - C_i) dt, \quad (1)$$

где U – скорость потока газовой смеси (л/с), C_i^* и C_i – текущие значения концентрации озона (моль/л) на входе и выходе из реактора с исследуемым образцом, соответственно, m – масса а.с.д.; $Q_r(t)$ (ммоль/г) рассчитывали на г а.с.д. древесины. Ошибка определения $Q_r(t)$ – 10%.

Озонированные образцы ЛЦМ промывали дистиллированной водой для удаления водорастворимых продуктов. Воздушно-сухой исходный образец (№ 1) и озонированные ЛЦМ с различной продолжительностью озонирования (О1–О6) исследовали методами спектроскопии КР, УФ-спектроскопии диффузного отражения и флуоресцентной спектроскопии.

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 $100\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$. Спектры записывали для пяти случайно выбранных точек образца. Экспериментальные спектры КР нормировали к полосе 1096 см^{-1} , согласно [17], затем определяли средние значения интенсивности некоторых полос в спектре КР. Ошибка определения интенсивности в максимуме 5%.

Деконволюцию спектра исходного образца индивидуальными компонентами осуществляли методом Левенберга–Марквардта с помощью

программного обеспечения OPUS 6.0 (Bruker, Германия). Проводили деконволюцию спектров на пять индивидуальных компонент. Выбор количества модельных полос и положение их максимумов осуществляли на основании литературных данных по спектрам КР лигноцеллюлозных материалов [17–20]. Варьирование формы линии компоненты показало, что оптимальной формой линии являются: для компонент ##1–4 – форма 90%Гаусс + 10%Лорентц и для компоненты #5–75%Гаусс + 25%Лорентц. Для озонированных образцов в качестве первичного приближения использовали модельный спектр исходного образца. На первом этапе оптимизировали интенсивности модельных полос, ширину линии и положение максимума фиксировали. На втором этапе оптимизировали ширину линий, значения интенсивности фиксировали. На третьем этапе уточняли положения максимумов и ширину отдельных полос. Среднеквадратичная ошибка отклонения модельного спектра от экспериментального 10%.

УФ-спектры диффузного отражения (УФДО) образцов древесины (100 мг) регистрировали на приборе Specord M-40 (Carl Zeiss Jena, Германия) с интегрирующей сферой в диапазоне 220–820 нм. При регистрации спектров УФДО в качестве эталона использовали образец BaSO_4 (его отражение принимается за 100%). Обработку спектров проводили с помощью функции Кубелки–Мунка ($F(R)$), которая представляет собой отношение коэффициента поглощения к коэффициенту рассеяния среды $F(R) = k/s = (1 - R)^2/2R$, что позволяет оценить поглощение бесконечно толстого слоя образца при данной длине волны. Ошибка определения $F(R)$ составляет 10%.

Спектры возбуждения и эмиссии регистрировали при температуре $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, на флуоресцентном спектрометре Fluorolog-3 (Horiba, Франция), оснащенный двойными монохроматорами в каналах возбуждения и эмиссии и ксеноновой лампой высокого давления мощностью 450 Вт в качестве источника возбуждения. Для регистрации сигнала использовали детектор FL-1073 на основе фотоумножителя R928P, работающий в режиме счета единичных фотонов при комнатной температуре. Перед регистрацией спектров воздушно-сухие образцы прессовали в таблетку массой 150 мг. Образец размещали в держателе под углом 35° по отношению к возбуждающему лучу, чтобы избежать влияния отраженного света. Спектральная ширина щелей монохроматоров возбуждения и эмиссии составляла 2 нм. Спектры флуоресценции образцов древесины получены для $\lambda_{\text{возб}} = 360$ и 400 нм. Интегрирование спектров проводили с помощью программного обеспечения Opus 6.0 (Bruker, Германия).

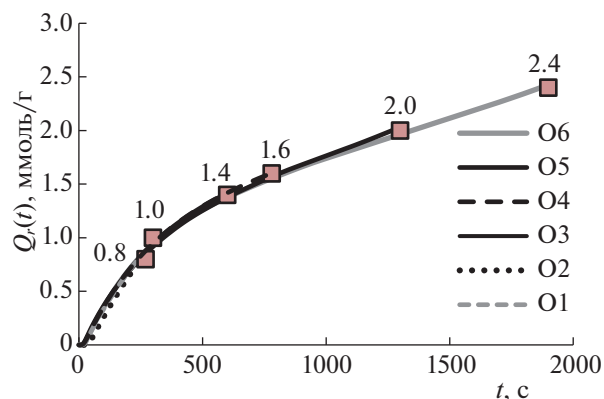


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения озона древесиной сосны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Озонирование

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения озона, соответствующие различной продолжительности обработки. Кривые ложатся на одну кинетическую зависимость, характерную для поглощения озона при данных условиях обработки, которые приняты в работах [7, 8] как оптимальные для делигнификации древесины сосны. На рисунке указаны значения удельного поглощения озона (Q_r , ммоль/г), которые для маркированных образцов соответствуют окончанию озонирования. Из рис. 1 видно, что скорость поглощения падает при увеличении продолжительности озонирования. Из компонентов древесины наиболее активно с озоном взаимодействует лигнин, поэтому для начального участка кинетической кривой и образцов O1 ($Q_r = 0.8$ ммоль/г) и O2 ($Q_r = 1.0$ ммоль/г), которые получены в условиях наибольшей скорости поглощения озона (определяемой по наклону кривой), можно ожидать и наиболее эффективной делигнификации. При более высоких значениях Q_r скорость поглощения озона уменьшается. Как показано в [7, 9], на этом этапе озонирования в реакциях с озоном участвуют продукты реакции, присутствующие на поверхности.

Спектры КР

На рис. 2 представлены спектры КР исследованных образцов в области $800\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (рис. 2а) и в области валентных колебаний C–H-связей (рис. 2б). Спектры соответствуют известным из литературы спектрам КР хвойной древесины [17–20]. Полоса 1374 см^{-1} ($\delta\text{C-H}$ в R_3CH в ЦЛ и глюкоманнана [18], 1330 см^{-1} (деформационные $\text{C}_{\text{ар}}\text{-OH}$ или $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O-CH}_3$), 1267 см^{-1} ($\text{C}_{\text{ар}}\text{-O-CH}_3$ и $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}$ гваяцильного кольца с C=O -группами

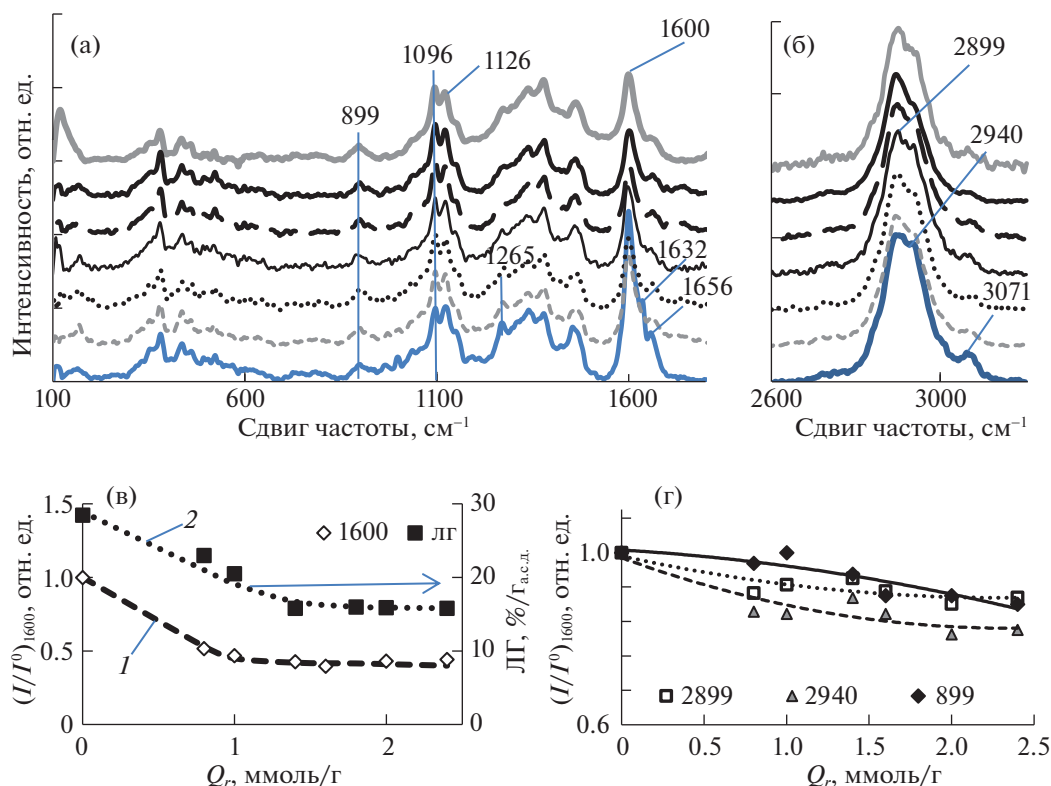


Рис. 2. Спектры КР ЛЦМ из озонированной древесины сосны в интервале 100–1800 см⁻¹ (а) и 2600–3200 см⁻¹ (б); — 1, ---- О1, О2, — О3, - - О4, — О5, — О6; параметры (I/I^0) при 1600 (в), 2899, 2940 и 899 см⁻¹ (г), а также содержание ЛГ Класона (в) [9] в ЛЦМ в зависимости от удельного поглощения озона.

[18], 1126 (валентные колебания С–С, С–О в ЦЛ, глюкоманнана), 1096 см⁻¹ (ν С–С, ν С–О в ГЦ и ЦЛ) [19, 20], 899 см⁻¹ (валентные колебания С–О–С атома С1 и четырех окружающих его атомов в β -гликозидных структурах [21]). В спектре исходного образца (№ 1) присутствуют интенсивные полосы скелетных С–С-колебаний ароматических колец (1600 см⁻¹), а также полосы 1632 см⁻¹ (С=С-колебания в кониферилловом альдегиде), 1656 см⁻¹, (С=С-колебания в кониферилловом спирте) [20].

На рис. 2б представлены спектры КР в области валентных С–Н-колебаний: полоса 3071 см⁻¹ относится к ν С–Н ароматического кольца, полоса 2899 см⁻¹ соответствует валентным С–Н-колебаниям целлюлозы, 2940 см⁻¹ – валентные С–Н-колебания в СН₃- и ОСН₃-группах ЛГ и ГЦ [18, 20]. По сравнению со спектром КР исходного образца (№ 1), в спектрах всех озонированных образцов по мере увеличения Q_r уменьшается интенсивность полос 1600, 1632, 1660, 3071, 1267 см⁻¹, относящихся к ЛГ; уменьшается интенсивность полосы 1126 см⁻¹, относящейся к глюкоманнану. Уменьшается интенсивность полосы 2940 см⁻¹

валентных С–Н-колебаний в метоксигруппах ЛГ и ГЦ (рис. 2).

На рис. 2в приведены значения $(I/I^0)_{1600}$ (интенсивность I в максимуме 1600 см⁻¹ озонированного ЛЦМ, приведенная к значению интенсивности I^0 в спектре исходного образца), в зависимости от удельного расхода озона (кривая 1). На рисунке также приведена аналогичная зависимость содержания лигнина Класона (кривая 2), полученная в [7]. Из рис. 2в видно, что $(I/I^0)_{1600}$ падает по мере увеличения Q_r , что указывает на деструкцию ароматики. Наиболее заметно уменьшение при $Q_r \leq 1.0$ ммоль/г. При более высоких значениях Q_r величина $(I/I^0)_{1600}$ практически постоянна и составляет 40–42% от исходного значения. Из кривой 2 также следует вывод о деструкции лигнина в озонированных ЛЦМ, содержание ЛГ в исходном образце – 28.5%, а при $Q_r = 1.0$ ммоль/г содержание ЛГ составляет 14.8%. Из сопоставления с данными спектров КР видно, что эффект разрушения ароматики более заметен из спектров КР. Это неудивительно, так как метод спектроскопии КР дает информацию непосредственно с той части поверхности образцов, которая делигнифицирована при обработке озо-

ном, в отличие от содержания ЛГ на 1 г_{а.с.д.}, представляющее собой среднее значение ЛГ в объеме образца.

На рис. 2г приведены значения $(I/I^0)_{2899}$ и $(I/I^0)_{2940}$ в зависимости от Q_r . Видно, что по мере увеличения Q_r интенсивность полос 2899 и 2940 см⁻¹ изменяется симбатно, так как они накладываются друг на друга; контур спектра на рис. 1б у озонированных образцов сохраняется.

Полосу 1096 см⁻¹ (валентные С–С-, С–О-колебания ЦЛ) относят к кристаллической целлюлозе [17, 22]. Интенсивность полосы 899 см⁻¹ асимметричных колебаний глюкопиранозного кольца целлюлозы характеризует относительное содержание аморфной и кристаллической целлюлозы [21, 22]. Как видно из рис. 2г, значение $(I/I^0)_{899}$ уменьшается при расходах озона 1.4–2.4 ммоль/г, т.е. в интервале расходов озона, где деструкция ароматики озонном наименее эффективна (рис. 2в). Уменьшение $(I/I^0)_{899}$ свидетельствует о разрушении аморфной части ЦЛ при озонировании. Следует отметить, что такой же вывод был сделан ранее в работе [7] на основании данных рентгеновской дифракции при изучении ЛЦМ из озонированной древесины сосны.

Деконволюция спектров КР

Для области 1500–1700 см⁻¹ проведена деконволюция спектров КР на пять индивидуальных компонент с максимумами при 1580 и 1599 см⁻¹ (скелетные колебания ароматического кольца) – компоненты #1 и #2, 1620 см⁻¹ (валентные колебания С=О, конъюгированных с ароматическим кольцом) – компонента #3, 1632–1636 см⁻¹ и 1656 см⁻¹ (компоненты #4 и #5, относящиеся к валентным С=C-колебаниям в кониферилловом альдегиде и спирте, соответственно). Выбор полос обусловлен присутствием соответствующих им структур в лигнине хвойной древесины [17, 20]. Положение максимумов компонент разложения #1, #2, #3 и #5 для разных образцов постоянно, а для компоненты #4 варьируется от 1632 до 1636 см⁻¹.

На рис. 3а в качестве примера приведены спектры КР образцов № 1, О1, О4, О6 в области 1500–1700 см⁻¹ и разложение их на компоненты. Видно, что проведенное моделирование позволяет достигнуть удовлетворительного соответствия экспериментального (голубой) и модельного (красный) спектров.

На рис. 3б представлена зависимость интегральной интенсивности спектра (A), (определяемой как площадь под контуром спектра), нормированной к интегральной интенсивности (A^0) спектра исходного образца (кривая 1). По мере

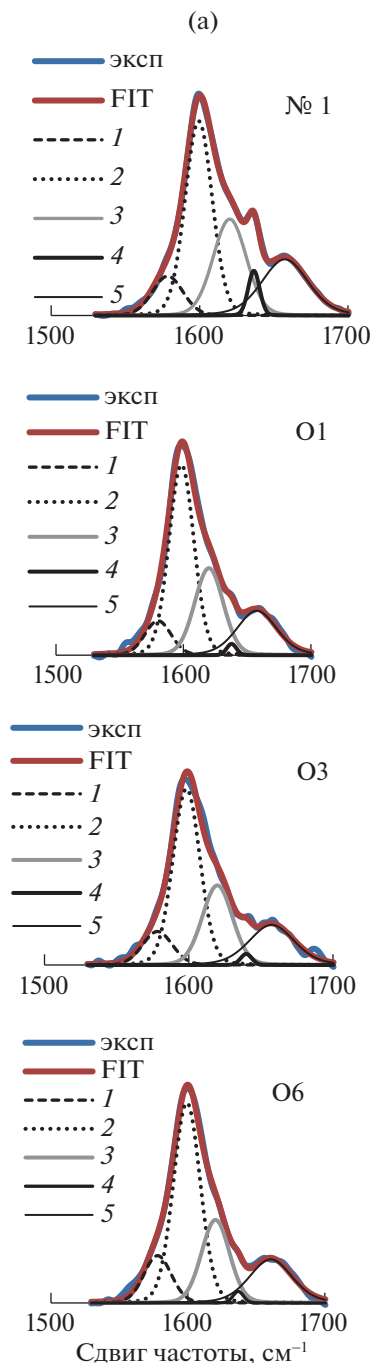


Рис. 3. (а) Деконволюция спектров КР на компоненты (образцы № 1, О1, О3, О6); (б) интегральная интенсивность спектра КР (A/A^0) при 1500–1700 см⁻¹ и относительные интенсивности (A_c/A_c^0) компонент разложения с максимумами 1580 (1), 1599 (2), 1620 (3), 1632–1636 (4), 1656 см⁻¹ (5) в зависимости от удельного поглощения озона; (в) вклад компонент разложения (A_{c1}/A , A_{c2}/A , A_{c3}/A , A_{c4}/A , A_{c5}/A и $A_{c3,4,5}/A$) в интегральную интенсивность спектра при различных значениях удельного поглощения озона. Зависимости A_{c2}/A (1) и $A_{c3,4,5}/A$ (2) от удельного поглощения озона (Q_r).

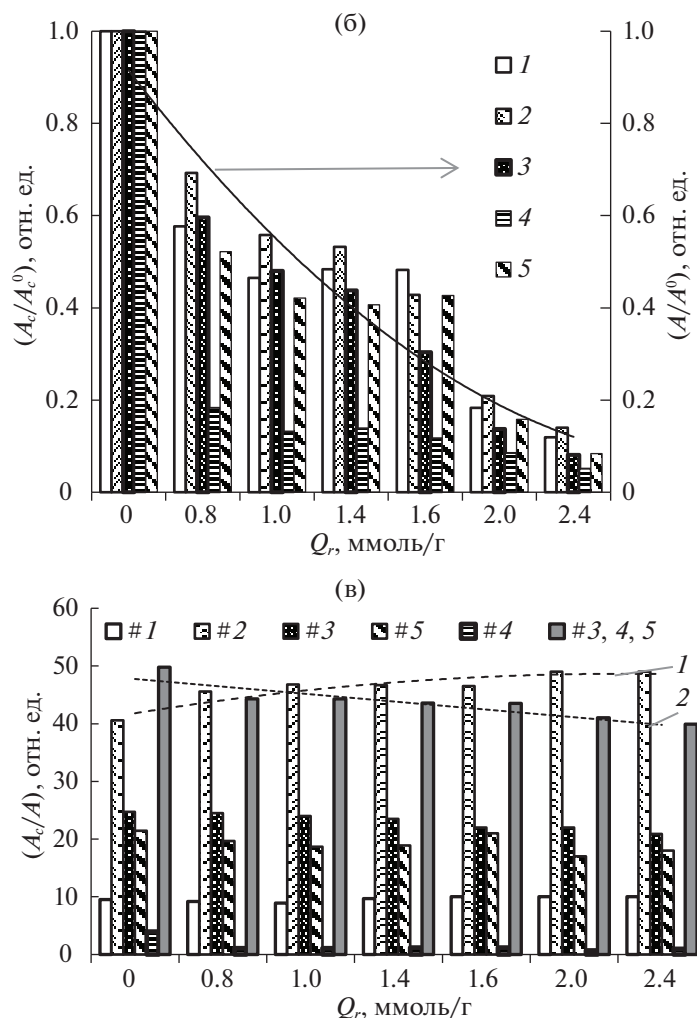


Рис. 3. Окончание

увеличения удельного расхода озона значение A/A^0 падает в ~ 10 раз вследствие деструкции ароматических систем. На рис. 3б также приведены значения относительной интенсивности компонент разложения (A_c/A_c^0) для компонент разложения 1–5 в зависимости от удельного поглощения озона. Из рис. 3б видно уменьшение интенсивности каждой из компонент разложения с увеличением Q_r , причем это наиболее заметно для компоненты 4 с максимумом при 1632–1636 см^{-1} . Следует отметить, что наиболее заметное уменьшение интенсивности всех компонент разложения соответствует области расходов озона ≤ 1 ммоль/г, что согласуется с данными рис. 1 и 2в.

На рис. 3в приведены значения вклада компонент разложения в интегральный спектр для всех исследованных образцов. Для исходного образца вклад компоненты #1 (A_{c1}/A^0) (1580 см^{-1}) составил 10%, а вклад A_{c2}/A составляет 40%; $\sim 50\%$ при-

ходится на значение $A_{c3,4,5}/A$ — характеристику спектра, представляющую собой суммарный вклад компонент с максимумами 1620, 1632–1636 и 1656 см^{-1} ароматических структур, сопряженных с двойными ($-\text{C}=\text{C}-$, $>\text{C}=\text{O}$) связями. Зависимости A_{c2}/A^0 и $A_{c3,4,5}/A$ от удельного поглощения озона (Q_r) представлены кривыми 1 и 2.

По мере увеличения расхода озона вклад компонент меняется. Так, вклад компоненты с максимумом 1599 см^{-1} (A_{c2}/A) в интегральный спектр по мере увеличения Q_r постепенно возрастает, и для образца О6 — увеличивается на 9%. Эта тенденция проиллюстрирована с помощью кривой 1. Доля компоненты #1 практически постоянна (9–10%). Суммарный вклад компонент #3, #4, #5 в интегральную интенсивность немного уменьшается; так, значение $A_{c3,4,5}/A$ компонент с максимумами 1620, 1632–1636, 1656 см^{-1} при $Q_r = 2.4$ ммоль/г (образец О6) уменьшается на 9%

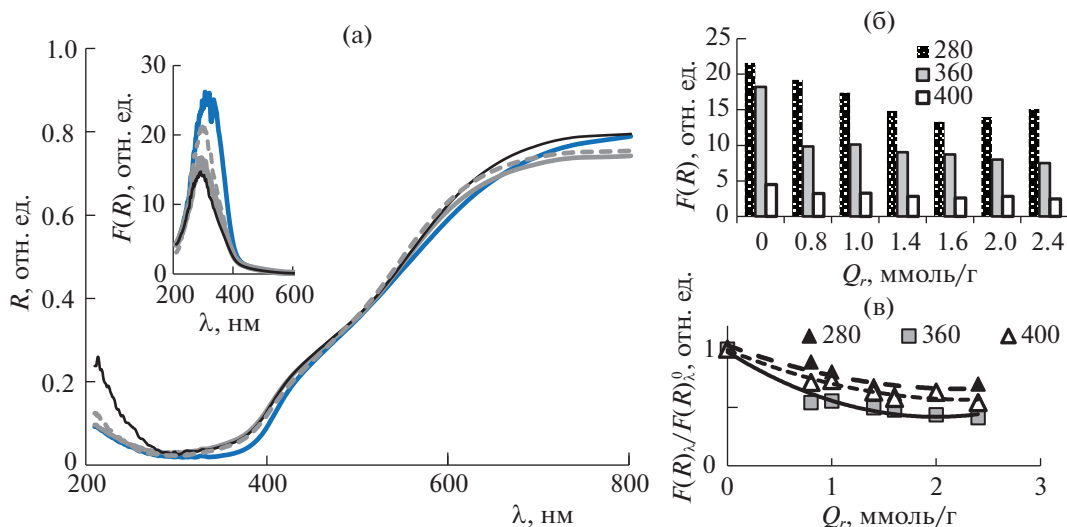


Рис. 4. (а) Спектры УФДО образцов: № 1, O1, O3, O6); на вставке – УФДО-спектры в единицах Кубелки–Мунка; зависимости $F(R)$ (б) и $F(R)/F(R)^0$ (в) при $\lambda = 280, 360$ и 400 нм от Q_r , — 1, ---- O1, O2, — O3, - - O4, — O5, — O6.

по сравнению с исходным образцом (кривая 2 рис. 3в).

Отмеченные тенденции свидетельствуют о том, что при делигнификации озоном преобладает деструкция ароматики, включенной в сопряжение с С=С-связями, а также разрушение α -карбонильных ароматических структур. Этот вывод следует из того, что доля этих структур в спектре КР озонированных ЛЦМ с ростом удельного расхода озона уменьшается. Согласно результатам деконволюции, образования новых ароматических структур при обработке ЛЦМ озоном не происходит.

Данные спектров КР показывают, что, наряду с ароматическими структурами ЛГ, в озонированных образцах частично разрушены гемицеллюлозы; отмечено уменьшение доли аморфной целлюлозы.

УФ-спектры диффузного отражения

На рис. 4а представлены УФ-спектры диффузного отражения (ДО) для исходного образца и некоторых озонированных образцов. На вставке они приведены в единицах Кубелки–Мунка ($F(R)$). Исследованные ЛЦМ поглощают в широкой области спектра и характеризуются максимумом при 280 нм, характерным для ароматических соединений с кислородсодержащими заместителями (прежде всего, фенолов). Спектр представляет совокупность многочисленных перекрывающихся полос поглощения, относящихся к разным структурам [23–25]. Несопределенные фенольные (сирингильные, гваяцильные) струк-

туры поглощают при 250, 295–300 нм. Поглощение в области 300–400 нм связывают с наличием в структуре более обширных сопряженных систем, прежде всего включающих гваяцильное ядро, карбонильный кислород и двойную связь в пропановой цепи [24, 25]. Типичные примеры таких структур – феруловая кислота ($\lambda_{\max} = 321$ нм) и кониферил альдегид ($\lambda_{\max} = 342$ нм) [26]. Еще более длинноволновое поглощение характерно для присутствующих в лигнине в незначительных количествах *o*-хинонных структур и стабильных феноксильных радикалов, а поглощение хинонметидов, образованных стильбеновыми структурами, может простирается до 500 нм и далее в длинноволновую область спектра [24, 26, 27].

Обработка древесины озоном приводит к снижению поглощения во всей области спектра (рис. 4а), что особенно видно на вставке рис. 4а. С увеличением Q_r значения $F(R)$ для длин волн 280, 360 и 400 нм уменьшаются, выходя на плато (рис. 4б), причем это наиболее заметно для $F(R)_{360}$.

Сравнение значений $F(R)$, нормированных к значению $F(R)^0$ для исходного образца, позволяют сопоставить эффективность озонной обработки по отношению к ароматическим структурам, поглощающим в разной области спектра. Из рис. 4в видно, что, например, при $Q_r = 2.0$ ммоль/г значения $F(R)_{360}/F(R)^0_{360}$ составляет ~45% от исходного. Для полос поглощения 280 и 400 нм кривые зависимости $F(R)/F(R)^0$ от Q_r близки, при $Q_r = 2.0$ – 2.4 ммоль/г значения $F(R)_{280}/F(R)^0_{280}$ и $F(R)_{400}/F(R)^0_{400}$, составляют 65–70 и 50–55% от-

носителем исходной величины. Это значит, что хромофоры, поглощающие в указанных областях УФ-спектра, менее эффективно разрушаются озоном. Таким образом, с помощью УФДО-спектров показано преимущественное разрушение озоном хромофоров с поглощением вблизи 360 нм (структуры с двойной α - β -связью и сопряженной карбонильной группой, стильбеновые структуры). Этот вывод соответствует широко известной селективности действия озона на двойные связи и полностью согласуется с данными по деконволюции спектров КР, которые показали, что при озонировании происходит преимущественная деструкция ароматических структур, включенных в сопряжение с $C=C$ - и $C=O$ -связями.

При изучении УФДО-спектров озонированной древесины осины в работе [11] также наблюдали преимущественное разрушение хромофоров с поглощением при $\lambda_{\text{полгл}} = 360$ нм, а структуры с поглощением при 280 и 400 нм составили 30–35 и 40% от исходного значения, соответственно. Если, условно, составить ряд уменьшения эффекта обработки озоном, то для древесины осины получим: 360 $\rightarrow$ 280 $\rightarrow$ 400 нм, а для древесины сосны: 360 $\rightarrow$ 400 $\rightarrow$ 280 нм. Таким образом, видно, что несопряженные фенольные структуры с $\lambda_{\text{полгл}} = 280$ нм в древесине сосны более устойчивы к озону по сравнению с несопряженными фенольными структурами в древесине осины. Это различие объясняется различным строением хвойного (гваяцильного) и лиственного (сирингил – гваяцильного) лигнина.

Спектры флуоресценции

Спектры возбуждения флуоресценции (ФЛ) серии образцов древесины сосны (рис. 5а) характеризуются максимумом при 400 нм и идентичны для всех образцов, отличаясь лишь интенсивностью. Для всех образцов наблюдаются плечи при 430, 460 и 520 нм, указывающие на присутствие различных типов фуорофоров. Очевидное отличие спектров рис. 5а от спектров поглощения рис. 4а, с максимумом вблизи 280 нм обусловлено неоднородностью химической структуры лигнина и относительно низким квантовым выходом флуоресценции несопряженных фенольных структур, поглощающих в указанной области спектра. В качестве другой причины несовпадения положения максимумов в спектрах поглощения и возбуждения флуоресценции можно рассматривать так называемый “эффект внутреннего фильтра”, связанный с подавлением флуоресценции за счет высокой оптической плотности образца, которая максимальна в диапазоне 260–300 нм. Наиболее интенсивная флуоресценция характерна для бифенильных групп, некоторых фенилкумарановых и стильбеновых структур [28], а также хинонметидных группировок. Последние поглощают

вблизи 500 нм и, по-видимому, отвечают за наличие у спектров возбуждения рис. 4 небольших плеч в области 500–550 нм [27].

Спектры флуоресценции образцов ЛЦМ, приведенные на рис. 5б, характеризуются максимумом эмиссии при 452–453 ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм) и 470–475 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм). Зависимость положения полосы флуоресценции древесины от энергии квантов падающего на ее поверхность излучения характерна для растительных субстратов. Этот эффект был отмечен в работе [29] при изучении структуры хвойной и лиственной древесины, а также при изучении спектров флуоресценции ЛЦМ из озонированной древесины осины [11].

В этом отношении флуоресцентные свойства ЛЦМ отличаются от препаратов лигнина, которые ведут себя как единый флуорофор, в котором энергия электронного возбуждения переносится по механизму Ферстера к структурам – акцепторам энергии с более низко расположенными синглетными уровнями; излучательный переход с этих уровней конкурирует с интеркомбинационной конверсией в триплетные уровни энергии [25–31]. Такой механизм переноса энергии между флуорофорами частично присущ и исследуемому ЛЦМ, что подтверждается весьма значительной разницей в энергиях возбуждения и эмиссии флуоресценции. При этом можно предположить, что максимум ФЛ при ~ 450 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм) относится к структурам, которые активируются за счет вторичного поглощения излучения, испускаемого флуорофорами с $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм.

Как видно из рис. 5б, спектры ФЛ озонированных образцов характеризуются более высокой интенсивностью, причем увеличение интенсивности не сопровождается изменением положения максимума или контура спектра. Это согласуется с результатами спектров КР, которые показали, что новые ароматические структуры при озонировании ЛЦМ не возникают.

Интенсивность ФЛ зависит от интенсивности поглощения возбуждающего излучения, поэтому далее рассматриваются приведенные значения ($I_{\text{пр}}$) в зависимости от удельного поглощения озона ($I_{\text{пр}}$ – интенсивность ФЛ, отнесенная к величине $(F(R))$ при $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм ($I_{\text{пр}} = I/(F(R))_{360}$) и $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм ($I_{\text{пр}} = I/(F(R))_{400}$). Зависимости $I_{\text{пр}}$ от Q_r представлены на рис. 5в. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что значения $I_{\text{пр}}$ для $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм выше для всей области Q_r , что согласуется со спектрами возбуждения, которые показали максимум при $\lambda_{\text{полгл}} = 400$ нм.

Значения $I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$ ($I_{\text{пр}}^0$ – интенсивность ФЛ исходного образца) позволяют оценить влияние обработки озоном на интенсивность ФЛ ЛЦМ. Как показывает рис. 5г, с увеличением Q_r значение

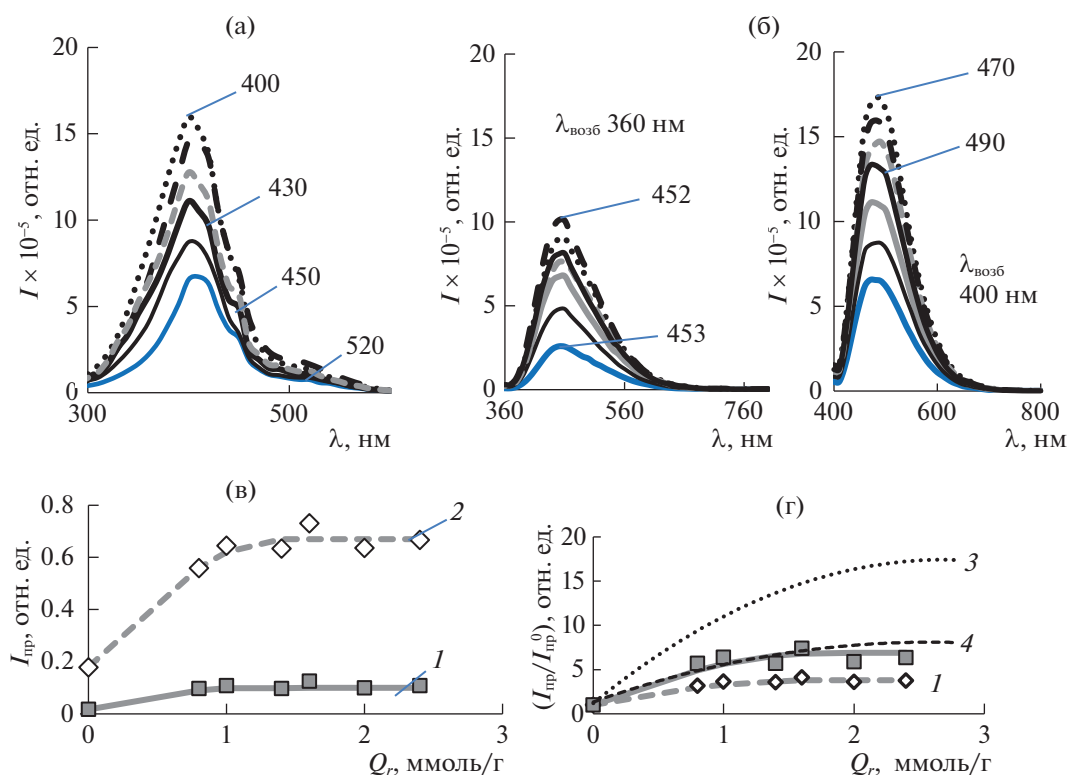


Рис. 5. Спектры возбуждения флуоресценции образцов ЛЦМ (а), спектры флуоресценции образцов ЛЦМ ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ и 400 нм) из древесины сосны (б) и зависимости интенсивности флуоресценции $I_{\text{пр}}$ (в) и относительной интенсивности флуоресценции ($I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$) (г) от Q_r ; $\lambda_{\text{возб}} = 360$ (1) и 400 нм (2); данные [11]: $\lambda_{\text{возб}} = 360$ (3) и 400 нм (4), — 1, — — — О1, О2, — — — О3, — — — О4, — — — О5, — — — О6.

$I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$ по сравнению с исходным образцом возрастает в 3–4 раза для $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм, и в 6–7 раз для $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм, постепенно выходя на насыщение. Более заметное возрастание $(I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0)_{360}$ закономерно, объясняются данными УФ-спектров, которые показали, что структуры ЛЦМ с поглощением при 360 нм в наибольшей степени подверглись деструкции озонном.

Из рис. 5в и 5г видно, что для расходов озона ≤ 1 ммоль/г интенсивность флуоресценции заметно возрастает. Эта область расходов озона соответствует линейному участку кривой поглощения озона на рис. 1. Скорость поглощения озона на этом участке кривой максимальна, так как озон реагирует преимущественно с лигнином, и этой области Q_r соответствует наиболее эффективное уменьшение содержания ЛГ в ЛЦМ (рис. 2в). В области $Q_r = 1.4\text{--}2.4$ ммоль/г, где содержание ароматических структур практически не меняется (рис. 2в), а идет частичная деструкция полисахаридов (рис. 2г) интенсивность ФЛ практически постоянна (рис. 5в, 5г). На этом участке кривой рис. 1 скорость поглощения озона также уменьшается. Отмеченные корреляции между зависи-

мостью интенсивности ФЛ и кинетической кривой поглощения озона свидетельствуют о возможности регулировать люминесцентные свойства ЛЦМ, варьируя условия обработки ЛЦМ озонном.

Многokратное увеличение интенсивности ФЛ образца ЛЦМ после обработки озонном было отмечено нами в работе [11] при изучении озонированной древесины осины, представленное на рис. 5г (кривые 3 и 4). Учитывая, что флуоресценция обусловлена присутствием лигнина — компонента, наиболее эффективно разрушающегося озонном, а образования новых ароматических структур, устойчивых к действию O_3 , не отмечено, то в качестве объяснения усиления флуоресценции было предложено изменение свойств лигнинсодержащего материала, образовавшегося после обработки озонном.

Рассматривая в этом ракурсе данные по озонированию древесины сосны, следует отметить, что происходящее при озонировании разрушение лигнина и лигнин-углеводных ковалентных связей, а также внутри- и межмолекулярных водородных связей, отмеченное в [7, 9, 10], препятствует безызлучательным механизмам потери

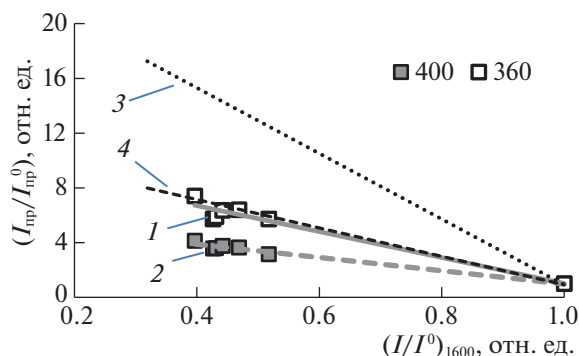


Рис. 6. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции ($I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$) ЛЦМ от $(I/I^0)_{1600}$ полосы 1600 см^{-1} в спектрах КР; $\lambda_{\text{возб}} = 360$ (1) и 400 нм (2); кривые 3 и 4 — данные [11], $\lambda_{\text{возб}} = 360$ (3) и 400 нм (4).

энергии в форме колебаний и способствует усилению эмиссии электромагнитного излучения. Интенсивность флуоресценции конкретного флуорофора определяется соотношением вероятностей излучательной и безызлучательной диссипации энергии электронного возбуждения [29, 30], поэтому важным фактором является окружение флуорофора. Методом ИКС показано [7, 9], что делигнификация древесины озонном сопровождается образованием многочисленных алифатических карбоксильных соединений. Связанное с этим понижение pH среды может играть важную роль в изменении интенсивности эмиссии, вследствие смещения протолитических равновесий в направлении образования неионизированных форм фенольных структур лигнина.

Кроме того, рост интенсивности ФЛ у озонированных ЛЦМ может быть связан со снижением уже упомянутого эффекта внутреннего фильтра по мере удаления лигнина, способного активно поглощать испускаемое излучение и тушить флуоресценцию по аналогии с концентрированными растворами флуорофоров. В пользу этой версии свидетельствуют данные работ [12, 13], где отмечено возрастание интенсивности ФЛ при уменьшении содержания лигнина в ЛЦМ.

Возможно, имеет значение и уменьшение концентрации структур с низким выходом флуоресценции вследствие их деструкции озонном, что может способствовать возрастанию интенсивности ФЛ. На роль последних могут претендовать $\text{C}=\text{O}$ -группы, сопряженные с ароматическим кольцом, так как в работах [13, 30] отмечено, что уменьшение содержания арил-карбонильных групп в препаратах лигнина, приводит к усилению флуоресценции. Это соображение подкрепляется и данными деконволюции КР-спектров, которые указали на их деструкцию озонном. Очевидно, что надежное установление роли отмечен-

ных механизмов изменения интенсивности ФЛ в наблюдаемом эффекте при обработке озонном требует более глубокого изучения с применением современных физических и физико-химических методов исследования структуры лигнинов в ЛЦМ и находится за рамками настоящей работы.

На рис. 6 представлена зависимость интенсивности ФЛ ($I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$) от интенсивности $(I/I^0)_{1600}$ полосы 1600 см^{-1} в спектре КР ЛЦМ. Так как значение $(I/I^0)_{1600}$ характеризует содержание ЛГ, то данные рис. 6 характеризуют зависимость интенсивности ФЛ от содержания ЛГ в ЛЦМ. Для исходного образца $(I/I^0)_{1600} = 1$ и $(I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0) = 1$, для озонированных ЛЦМ по мере уменьшения $(I/I^0)_{1600}$ интенсивность ФЛ возрастает в несколько раз, причем для $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм это возрастание вдвое больше, чем для $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм (кривые 1 и 2).

Из рис. 6 также следует, что в сравнении с ЛЦМ из озонированной древесины сосны (кривые 3, 4 из работы [11]) для одной и той же области значений $(I/I^0)_{1600}$ возрастание флуоресценции ЛЦМ из озонированной сосны вдвое меньше. С формальной точки зрения, эти различия достаточно просто объяснить рассмотренными выше изменениями УФ-спектров ЛЦМ из озонированной древесины сосны и сосны.

Согласно данным [9], содержание ЛГ в древесине сосны на $\sim 5\%$ выше, чем в древесине сосны. Приблизительно такое же различие в содержании ЛГ сохраняется и у озонированных образцов. Более высокое содержание ЛГ у озонированных образцов древесины сосны способствует проявлению отмеченного выше “эффекта внутреннего фильтра” и может служить объяснением более низкой ФЛ ЛЦМ из древесины сосны на рис. 6.

Озонолитическая делигнификация древесины

Изучение закономерностей поглощения озона различными видами биомассы показало [6–10], что реакции озона осуществляются на поверхности пористой структуры биоматериала, доступной молекулам озона. В данной работе обработка озонном проводится в условиях, оптимальных для делигнификации биомассы, когда с лигнином преимущественно взаимодействует молекулярный озон, растворенный в воде, присутствующей в пористой структуре биомассы [5, 6, 8]. Молекулярный озон вступает в реакции электрофильного циклоприсоединения с последующим раскрытием ароматического кольца и образованием продуктов — алифатических кислот [9–11]. С молекулярным озонном взаимодействуют преимущественно функциональные группы с высокой электронной плотностью [32]. Сопоставление активности органических соединений в реакциях с озонном показало, что наиболее активны непре-

дельные структуры и стильбены; в ряду активности далее идут сиригильные, — гваяцильные структуры, — карбонилсодержащие и полиароматические соединения [33, 34]. Относительно медленно окисляются озоном алифатические связи в углеводородах и углеводах [32, 33].

Исследованная серия озонированных образцов различается значениями Q_r , достигнутыми при различной продолжительности озонирования, что позволило рассмотреть последовательно деструкцию биоматериала. Взаимодействие озона с древесиной протекает в аморфных областях лигноуглеводного комплекса, в основном, состоящего из полисахаридов и лигнина [7]. Доступные реагенту ароматические структуры — наиболее реакционноспособная часть структурной организации, поэтому разрушаются в первую очередь, что подтверждено данными спектров КР, УФ и флуоресценции. Показана преимущественная деструкция сопряженных ароматических структур, что свидетельствует об избирательном действии озона на функциональные группы лигнина в древесине.

Сопоставление этих результатов с данными работы [11] по изучению спектрально-люминесцентных свойств ЛЦМ из озонированной древесины осины также указывает на избирательное действие озона по отношению к разным ароматическим структурам ЛГ. Лигнин лиственной древесины содержит гваяцильные и сиригильные структурные субъединицы (соотношение (1 : 1)), лигнин хвойной древесины на ~90% состоит из гваяцильных структур [35]. Известно, что для гваякола и 2,6-диметоксифенола, моделирующих, соответственно, гваяцильные и сиригильные остатки, константы скорости реакции с озоном различаются на несколько порядков (10^5 и $>10^7$ л/(моль с) — для гваякола и сиригола соответственно) [34]. Таким образом, более эффективное воздействие озона на лиственную древесину и модифицирование физико-химических свойств ЛЦМ предопределено структурой нативного ЛГ.

Преобладание гваяцильных структурных единиц и, как следствие, более низкое содержание метоксильных групп, а также большая склонность к конденсации за счет свободного положения 5 в ароматическом кольце гваяцилпропанового звена играют существенную роль при радикальных процессах с участием феноксильных радикалов [24, 25]. Феноксильные радикалы возникают и в реакциях озона с фенольными соединениями [32]. В рассматриваемом случае озонирования хвойной древесины, проведенного в условиях, благоприятных для делигнификации с участием молекулярного озона, роль радикальных процессов минимизирована [7–9].

В работе использованы методы УФ-, КР- и флуоресцентной спектроскопии, с помощью которых получена информация о свойствах поверхности ЛЦМ, часть которой модифицирована озоном. Это позволило наблюдать деструкцию ароматических структур лигнина и отметить избирательный характер этого процесса под воздействием сильного окислителя — озона. Делигнификация сопровождается значительным возрастанием интенсивности флуоресценции материала. Разрушение ЛГ озоном приводит и к удалению из ЛЦМ глюкоманнана — одной из структур гемицеллюлоз хвойной древесины, ковалентно связанных с ЛГ.

При более высоких значениях Q_r озон расходуется не только на деструкцию доступной ароматики, но и на реакции с продуктами делигнификации и деструкцию полисахаридов. Наблюдается окисление аморфной ЦЛ. Отмеченные закономерности изменения физико-химических свойств ЛЦМ соответствуют активности озона в ряду органических соединений.

Таким образом, с помощью неdestructивных методов исследования в работе рассмотрены закономерности декомпозиции структуры биомассы при озонолитической делигнификации. Показано, что спектрально-люминесцентные свойства ЛЦМ контролируются процессом поглощения озона, который определяет области расходов озона, соответствующих преимущественной деструкции ЛГ и полисахаридов биоматериала. Отмечено, что особенности модифицирования физико-химических свойств ЛЦМ при озонировании предопределяются, главным образом, структурой нативного лигнина.

Можно предположить, что использованная в работе комбинация методов изучения превращений древесины под воздействием озона перспективна и для исследования делигнификации растительной биомассы другими способами.

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” ААА-А21-121011990019-4 (Озонолитическая делигнификация ЛЦМ, УФ, спектроскопия КР) и Центра коллективного пользования научным оборудованием “Арктика” Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова в рамках проекта государственного задания № FSRU-2021-0009 (Изучение люминесцентных характеристик компонентов древесины).

Авторы благодарят профессора Алтайского государственного университета Н.Г. Базарнову за предоставленные образцы древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С., Лунин В.В. / Теория и практика получения и применения озона. Ред. В.В. Лунин. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2016. 432 с.
2. Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Лунин В.В. / Методы обезвреживания сточных вод, газовых выбросов и отходов производства и потребления. Ред. В.В. Лунин. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2019. 359 с.
3. Perrone O.M., Colombari F., Rossi J. et al. // Bioresour. Technol. 2016. V. 218. P. 69.
4. García-Cubero M.T., Palacín L.G., González-Benito G. et al. // Ibid. 2012. V. 107. P. 229.
5. Li C., Wang L., Chen Z., Li Y. et al. // Ibid. 2015. V. 183. P. 240.
6. Benko E.V., Chukhchin D.G., Lunin V.V. // Holzfor-schung, 2020. V. 74. № 12. P. 1157.
7. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Чухчин Д.Г. и др. // Химия растительного сырья. 2019. № 1. С. 85.
8. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Купреенко С.Ю., Чухчин Д.Г. // Журн. физ. химии, 2021. Т. 95. № 11. С. 1658.
9. Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Шумянцева А.В. и др. // Там же. 2021. Т. 95. № 3. С. 577.
10. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В. // Там же. 2019. Т. 93. № 12. С. 1901
11. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Кузнецова М.В., Ко-сяков Д.С. <https://istina.msu.ru/workers/418035/> Там же. 2022. Т. 96. № 9. С. 2043.
12. Billa E., Koutsoula E., Koukios E.G. // Biores. Technol. 67 (1999). С. 25.
13. Заказов А.Н., Чунка Э.И. // Химия древесины. 1983. № 2. С. 52.
14. Papadopoulos A.N., Hill C.A.S., Gkaraveli A. // Holz als Roh- und Werlag. 2003. V. 61. P. 453.
15. Азаров В.И. / Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. 629 с.
16. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. / Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
17. Agarwal U.P. // Frontiers in Plant Science. 2014. V. 5. Article 490. <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00490>
18. Zhe Ji, Jianfeng Ma, and Feng Xu // Microsc. Microanal. 2014. V. 20. P. 566.
19. Kihara M., Takayama M., Wariishi H., Tanaka H. // Spectrochim. Acta. Part A. 2002. V. 58. P. 2211.
20. Lupoi J.S., Singh S., Parthasarathi R. et al. // Renew-able and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 49. P. 871.
21. Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V. // Cellulose Chem. Technol. 2011. V. 45. № 1–2. P. 13.
22. Molina-Guerrero C.E., de la Rosa G., Castillo-Michel H. et al. // Chem. Eng. Technol. 2018. V. 41. Is. 7. P. 1350.
23. Физическая химия лигнина / Под ред. К.Г. Бого-лищнына, В.В. Лунина. Архангельск: Арханг. гос. технич. ун-т, 2009. 489 с.
24. Sadeghifar H., Ragauskas A. // Polymers. 2020. V. 12. P. 1134. <https://doi.org/10.3390/polym12051134>
25. Paulsson M., Parkås J. // BioResources. 2012. V. 7 (4). P. 5995.
26. Косяков Д.С., Горбова Н.С., Боголищын К.Г., Гусаков Л.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1227.
27. Чунка Э.И., Бурлаков В.М. // Химия древесины. 1984. № 2. С. 31.
28. Albinsson B., Li S., Lundquist K., Stomberg R. // J. Mol. Struct. 1999. V. 508. P. 19.
29. Donaldson L. / International Association of Wood Anatomists (IAWA), 2013. Published by Koninklijke Brill NV, Leiden <https://doi.org/10.1163/22941932000000002>
30. Panfilova M.V., Kosyakov D.S., Bogoltsin K.G. / Europe Workshop on Lignocelulosics and Pulp. EWLP. P. 627, 2014. June 24–27. 2014. Seville. Spain.
31. Кузнецова М.В., Косяков Д.С., Горбова Н.С., Боголищын К.Г. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1185.
32. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. / Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. С. 219.
33. Olkkonen C., Tylli Y., Forsskåhl I. et al. // Holzfor-schung. 2000. V. 54. P. 397.
34. Kaneko H., Hosoya S., Iiyama K., Nakano J. // J. Wood Chem. Technol. 1983. V. 3. P. 399.
35. Holladay J.E., Bozell J.J., White J.F., Johnson D. / Top Value-Added Chemicals from Biomass. V. II. 2007. USA. <http://www.ntis.gov/ordering.htm>