

## ДИНАМИКА ДЕСТРУКЦИИ ЛИГНИНА В ДРЕВЕСИНЕ СОСНЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

© 2019 г. Н. А. Мамлеева<sup>а,\*</sup>, А. Н. Харланов<sup>а</sup>, В. В. Лунин<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия

\* e-mail: mamleevana@bk.ru

Поступила в редакцию 21.02.2019 г.

После доработки 21.02.2019 г.

Принята к публикации 09.03.2019 г.

Деструкция лигнина в древесине сосны при озонировании изучена методами ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИК–ДО) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Проведено разложение спектров ИК–ДО на компоненты Лоренца. С помощью УФ-спектроскопии (во вторых производных) проанализированы образцы диоксалигнина, полученного из древесины. На основании ИК–ДО-, КР- и УФ-спектров дана оценка удельных расходов озона ( $Q_r$ ), соответствующих окислению различных структур на поверхности древесины. В области  $Q_r \leq 1.5$  ммоль/г доминирующим процессом является деструкция ароматических колец; в интервале 1.5–3.0 ммоль/г происходит окисление окси-ароматических соединений, образовавшихся на первом этапе; при  $Q_r$  выше 2.0 ммоль/г озоном окисляются также алифатические структуры ЛГ и присутствующие на поверхности карбонильные и карбоксильные продукты окисления. Продукты играют блокирующую роль, ограничивая доступность части ЛГ для озона.

*Ключевые слова:* древесина, лигнин, озон, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, диоксанлигнин, УФ-спектроскопия

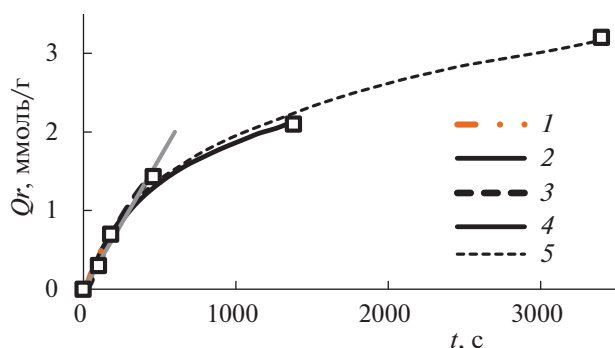
DOI: 10.1134/S0044453719120185

Озон находит широкое применение в технологиях делигнификации бумажной массы, а также в процессах очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств [1]. В работах [2, 3] изучена кинетика реакций лигнинов (ЛГ) с озоном; с целью установления основных направлений превращений ЛГ в реакциях с озоном исследованы механизмы реакций на примере различных структурных моделей ЛГ [4–6].

Исследование деструкции ЛГ в составе растительной биомассы также связано с проблемой делигнификации. В этом случае стоит задача удаления ЛГ непосредственно в структуре растительного полимера, чтобы увеличить доступность целлюлозы – материала, наиболее ценного для последующей переработки в сахара и спирты [7–11]. Среди достоинств озона как делигнифицирующего агента по отношению к биомассе отмечают отсутствие токсичных продуктов разложения, а также селективность  $O_3$  по отношению к ЛГ, тогда как другие компоненты биомассы (целлюлоза и гемицеллюлозы) относительно устойчивы к воздействию озона [7, 12].

Для проведения эффективной делигнификации биомассы озоном необходимо присутствие воды в образце, роль которой в этом процессе подробно обсуждается в работах [7, 10, 11, 13]. Показано [14], что оптимальное значение содержания воды, когда озонирование наиболее эффективно, для древесины сосны находится при 60–63%. Определение содержания ЛГ в озонированных образцах показало, что степень делигнификации древесины сосны достигает около 40% [12].

Наряду с использованием деструктивных методов анализа, для исследований конверсии биомассы принципиально важно развитие неструктивных методов, дающих информацию о путях превращений структур, составляющих природный объект. Методы ИКС и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) широко используются для изучения структуры ЛГ в составе ЛЦМ [15–22]. Среди них, – метод ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИК–ДО), рассматриваемый авторами [17, 18] как неструк-



**Рис. 1.** Кинетические кривые поглощения озона при озонировании древесины сосны. Продолжительность озонирования, с: 100 (1), 180 (2), 450 (3), 1400 (4), 3400 (5).

тивный, простой и быстрый способ анализа состава древесины.

Метод УФ-спектроскопии использовали для изучения структурных характеристик ЛГ и его моделей. В работах [23–25] делались попытки анализа и идентификации спектральных полос лигнина с помощью УФ-спектров во вторых производных ( $2nd$ -спектры). В работах К.Г. Боголицына [23, 26] с помощью  $2nd$  спектров охарактеризовано около 50 полифункциональных соединений, моделирующих структурное звено лигнинов. Использование этих данных для интерпретации  $2nd$  спектров диоксанлигнина (ДЛ), выделенного из озонированной древесины осины, позволило охарактеризовать состав ДЛ из древесины осины и основные направления его превращений [27].

Цель данной работы: охарактеризовать основные направления превращений ЛГ в древесине при озонировании и оценить области удельных расходов озона, соответствующие различным этапам деструкции ЛГ в древесине сосны. Для решения этой задачи образцы древесины, полученные при различных значениях удельного поглощения озона, охарактеризованы с помощью ИК- и КР-спектроскопии, проведено разложение ИК–ДО-спектров на компоненты Лоренца, образцы ДЛ, выделенного из древесины, проанализированы с помощью УФ-спектроскопии (во вторых производных).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого материала использовали опилки древесины сосны (*Pinus silvestris*) с размером частиц 0.315–0.63 мм с содержанием воды 60–65%. Проведена серия опытов с различной продолжительностью обработки озонном. Методики приготовления образцов, обработки древесины озонном и расчет количества поглощенного озона ( $Q_r$ , ммоль/г) подробно описаны в [12,

14, 15]. Образцы, характеризующиеся различной продолжительностью озонирования и значением  $Q_r$  (от 0 до 3 ммоль/г), промытые после обработки озонном и высушенные на воздухе исследовали методом ИК–ДО и КР.

Спектры ИК–ДО регистрировали на ИК-фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker) с приставкой диффузного отражения. В качестве эталона использовалась порошкообразная фракция KBr, просушенного при 400°C. Полученные спектры отражения преобразовывались в единицы Кубелки–Мунка, коррекция базовой линии, разделение на отдельные компоненты с формой линии Лоренца и расчет модельного спектра выполнялись с помощью программного обеспечения OPUS 6.0 (Bruker). Определение положения максимумов компонент разложения проведено на основании второй производной спектра.

КР-спектры регистрировали на приборе Bruker Equinox 55/S, оснащенный приставкой комбинационного рассеяния FRA 106/S. Длина волны возбуждающего излучения 1064 нм, диаметр пятна на образце 1 мм, мощность лазера 1400 мВт. Экспериментальные КР-спектры корректировались вычитанием фона в программе OPUS 6.0 (Bruker).

Для получения ДЛ навеску древесины кипятят (1 ч) в диоксане в присутствии каталитических количеств HCl [28]. Раствор отфильтровывали и выпаривали на воздухе, затем высушенный образец растворяли в дистиллированной воде. Регистрацию УФ-спектров водных растворов ДЛ проводили на приборе Cary 3E (Varian) в условиях накопления сигнала. (Время накопления 1с, интервал сканирования 0.5 нм, скорость сканирования 30 нм/мин. Регистрировали по пять спектров для каждого образца ДЛ с последующими стандартными процедурами усреднения и сглаживания).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические кривые удельного поглощения озона приведены на рис. 1. Точками отмечены значения удельного поглощения озона ( $Q_r$ ), соответствующие окончанию обработки озонном. Скорость поглощения озона (определяемая по наклону касательной к кривой поглощения) в области  $Q_r$  0–1.5 ммоль/г максимальна; в ходе озонирования заметно уменьшается. Уменьшение скорости поглощения озона отмечали в работах [10, 12–14] и объясняли тем, что в ходе озонирования в реакции с озонном включаются менее реакционно-способные группы.

Исследование состава функциональных групп озонированной древесины методом ИКС [10, 12, 14] показало, что основные изменения в ИК-

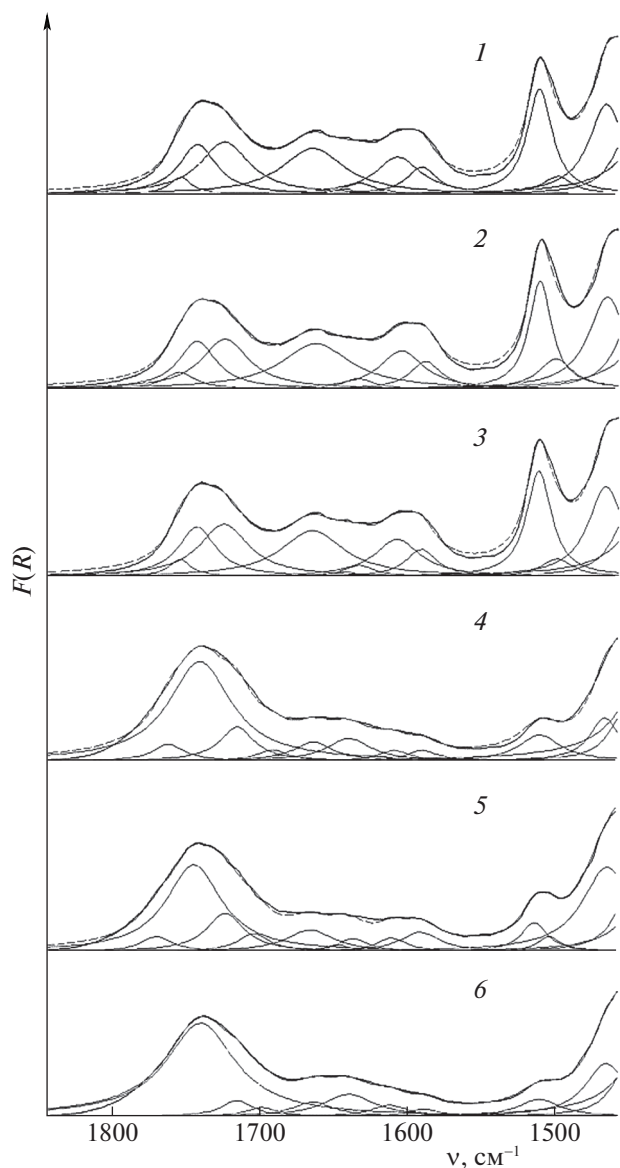


Рис. 2. Экспериментальные ИК–ДО-спектры образцов древесины и результаты моделирования компонентами Лоренца. Сплошная линия – экспериментальный спектр, пунктирная – модельный спектр;  $Qr$ , ммоль/г: 1 (0), 2 (0.3), 3 (0.7), 4 (1.5), 5 (2.0), 6 (3.0).

спектрах озонированных образцов, наблюдаются в области колебаний ароматических структур и карбоксильных групп.

ИК–ДО-спектры исходной и озонированной древесины, а также их моделирование компонентами Лоренца в интервале  $1450\text{--}1850\text{ см}^{-1}$ , приведены на рис. 2.

Спектры представлены в единицах Кубелки–Мунка ( $F(R)$ ), которые являются эквивалентом оптической плотности в спектроскопии отражения. Спектры предварительно нормированы к самой интенсивной полосе спектра ( $1128\text{ см}^{-1}$ ).

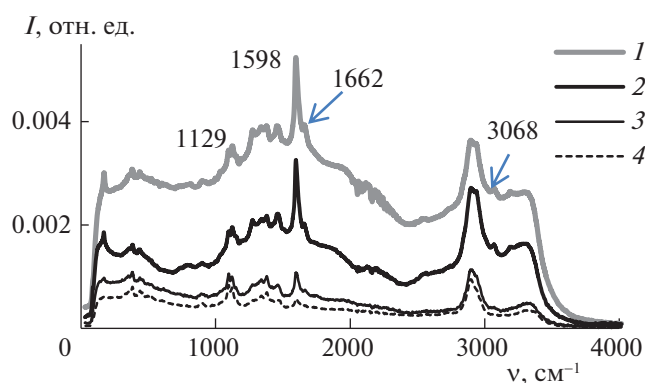


Рис. 3. Спектры КР озонированной древесины;  $Qr$ , ммоль/г: 0 (1), 0.7 (2), 1.5 (3), 3.0 (4).

Полоса при  $1511\text{ см}^{-1}$  и дуплет  $1590/1605\text{ см}^{-1}$  относятся к скелетным колебаниям ароматики [15–17]. В спектрах озонированных образцов интенсивности полос  $1511\text{ см}^{-1}$  и дуплета уменьшаются. Полоса при  $1662\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$ -связей, конъюгированных с ароматическим кольцом [16, 22]. Ряд авторов считает, что в эту полосу дают вклад и  $\text{C}=\text{C}$ -колебания [21, 22]. По мере увеличения  $Qr$ -интенсивность этой полосы заметно уменьшается; появляются полосы при  $1690\text{--}1700\text{ см}^{-1}$   $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  конъюгированных альдегидов и карбоксильных групп с ненасыщенным или ароматическим заместителем [15, 18]; их интенсивность уменьшается при дальнейшем озонировании.

Разрушение ароматики наблюдается, в основном, при  $Qr \leq 1.5$  ммоль/г; в интервале  $Qr$  от 1.5 до 3.0 ммоль/г возрастает интенсивность полос при  $1738\text{--}1740\text{ см}^{-1}$  неконъюгированных  $\text{C}=\text{O}$ -групп, появляются полосы при  $1752\text{ см}^{-1}$  и  $1765\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  в алифатических сложных эфирах с электроотрицательными заместителями [15]. Во всех спектрах видна полоса  $1630\text{--}1640\text{ см}^{-1}$  деформационных  $\text{OH}$ -колебаний адсорбированной воды.

КР-спектры древесины приведены на рис. 3. Экспериментальные КР-спектры нормированы к полосе  $1129\text{ см}^{-1}$ . Спектры типичны для КР-спектров древесины [20–22]. В спектре исходного образца на фоне флуоресценции видны полосы гваяцильного кольца при  $1598\text{ см}^{-1}$  [21, 22] и при  $1662\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ) в структурах типа кониферилового спирта [19, 22]). Относительная интенсивность этих полос, а также полосы  $3068\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}\text{--}\text{H}$  ароматического кольца) [20] при увеличении  $Qr$

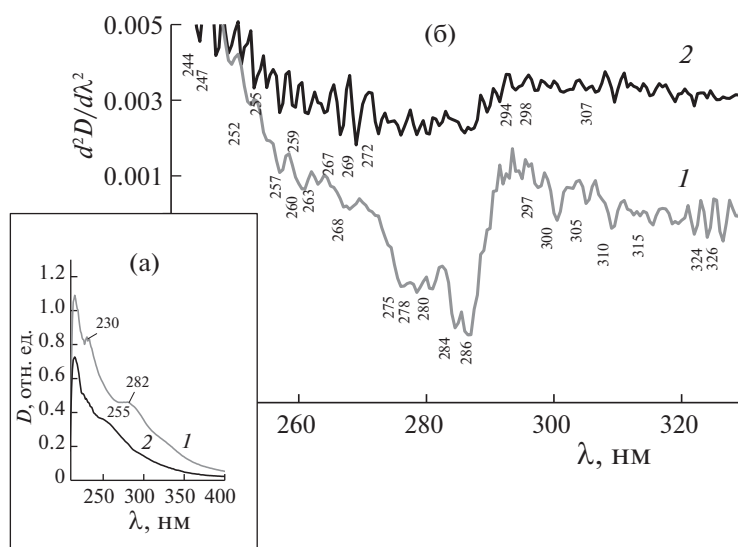


Рис. 4. УФ-спектры растворов диоксан-лигнина, выделенного из образцов озонированной древесины сосны (а), и их вторые производные (б):  $Qr$ , ммоль/г: 0 (1), 1.5 (2).

до 1.5 ммоль/г значительно уменьшается. Видно, что при поглощении последующих 1.5 ммоль/г (до 3.0 ммоль/г) интенсивность полос ароматики уменьшается менее заметно (спектры 3 и 4). Данные КР согласуются с результатами ИК–ДО-спектров.

На рис. 4а приведены УФ-спектры поглощения диоксанлигнина из исходной и озонированной древесины сосны. Спектры характерны для гваяцильного лигнина. Видно уменьшение интенсивности УФ-спектра поглощения водного раствора ДЛ из озонированного образца. Это неудивительно, так как содержание лигнина в озонированном образце уменьшилось на 10% [12]. В этом спектре ДЛ присутствует плечо при 250–255 нм, характерное для спектров поглощения ароматических кислот и некоторых альдегидов [23].

Вторые производные (2nd) спектры представлены на рис. 4б. Проведено отнесение максимумов в 2nd-спектре ДЛ к соответствующим ароматическим структурам. Согласно [23], в спектре ДЛ из исходной древесины сосны с содержанием ЛГ – 28.0% [12] видны полосы следующих структур: гваякол (244, 254, 272, 279.5), гваяцилэтан, (250, 276, 284), эвгенол (254, 268, 276, 284), изо-эвгенол (244, 252, 263, 291, 297, 309), кониферилловый спирт (256, 267, 284, 300, 310), 3,4-диметокси-коричная кислота (275, 286, 308, 324); (сирингол (264, 273, 280, фенол (254, 261, 268, 276), 5-карбоксиванилиновая кислота (276, 314, 326), 2,4-дигидроксибензойная кислота (250, 254, 290, 297)). ДЛ из озонированной древесины сосны ( $Qr = 1.5$  ммоль/г, содержание ЛГ – 17.8% [12]) характеризуется следующими хромофорами: 2,5-дигидроксибензаль-

дегид (255, 259, 274, 298), вератровый альдегид (246, 268, 297, 307), *o*-вератровый альдегид (244, 262, 309, 322, 339), ацетовератрон (244, 266.5, 294.5, 301.5), *para*-метоксифенон (258, 273, 278), 4-ацетогваякон (259, 266.5, 270, 302), 5-карбоксиванилиновая кислота, 2,4-дигидроксибензойная кислота, пирокатехин (243, 267, 282); (изо-эвгенол, гваяцилэтан)\*. (\*В скобках указаны структуры, присутствующие в небольших количествах).

Спектр 1 рис. 4а относится к ДЛ из исходной древесины сосны. Основные полосы поглощения соответствуют  $\pi$ – $\pi^*$ -переходам гваякола (3-метокси-4-гидроксифенол) с полосами поглощения при 253, 272 и 280 нм, гваяцилэтана (250, 276, 284 нм). Помимо гваяцильных (G) структур и структур G-типа с алкил-арильными связями, ДЛ из исходной древесины характеризуется наличием G-структур с сопряженными двойными связями (эвгенол, изо-эвгенол). Кроме того, видны слабые полосы ароматических структур с карбоксильными заместителями [23].

Из спектра 2 рис. 4б видно, что в целом содержание ароматических структур в ДЛ из озонированного образца ниже. В спектре обнаруживаются интенсивные полосы структур с C=O-группами, конъюгированными с ароматическим кольцом (ацетогваякон ацетовератрон, вератровый альдегид, *o*-вератровый альдегид, *para*-метоксифенон и другие оксиароматические структуры. Вератрильные и фенильные структуры, преобладают в спектре ДЛ из озонированного образца, так как характеризуются относительной

устойчивостью к действию озона по сравнению с S- и G-структурами, которые разрушаются под действием озона в первую очередь.

Образование ароматических альдегидов и кетонов наблюдали ранее в препаратах ДЛ из озонированной древесины осины [27], но в ДЛ из озонированной древесины сосны при том же удельном поглощении озона, содержание карбонил-содержащей ароматики выше. По-видимому, это связано с присутствием большого количества структур кониферилового спирта, характерных для хвойных лигнинов [29]. Образование карбонил-содержащей ароматики в ДЛ из озонированного образца согласуется с данными ИК–ДО. Образование ароматических альдегидов и кислот в реакциях озона с непредельными ароматическими соединениями отмечено С.Д. Разумовским и Г.Е. Заиковым [30], а в работах [4, 5] оксиароматические структуры наблюдали методом ВЭЖХ при окислении озоном вератрола и его производных [4], а также кониферилового спирта [5].

Таким образом, при озонировании древесины идет разрушение ароматических колец в структуре биомассы. Одновременно происходит модифицирование ароматических структур карбоксильными и карбонильными заместителями; эти структуры также разрушаются при более высоких расходах озона.

Сопоставление данных ИК–ДО-, КР- и УФ-спектров с рис. 1, позволяет отметить области значений удельного поглощения озона, соответствующие различным процессам, протекающим на поверхности ЛЦМ. В области  $Qr \leq 1.5$  ммоль/г доминирующим процессом является деструкция ароматических (гваяцильных) колец; в интервале 1.5–3.0 ммоль/г происходит окисление оксиароматических соединений, образовавшихся на первом этапе; при  $Qr > 2.0$  ммоль/г озоном окисляются также алифатические структуры ЛГ и присутствующие на поверхности карбонильные и карбоксильные соединения. Образование перечисленных выше продуктов окисления лигнина является основной причиной снижения скорости поглощения озона при озонировании биомассы. Это соображение подтверждается данными по константам скорости окисления озоном гваяцильных структур ( $k_{O_3} \sim 10^3$  л/моль с), карбонил- и карбоксилсодержащих ароматических ( $k_{O_3} \sim 10^1 - 10^2$  л/(моль с)), и алифатических соединений ( $k_{O_3} \sim 10^0 - 10^{-2}$  л/(моль с)) [2–4, 30]. Продукты окисления, менее реакционно-способные по отноше-

нию к озону, накапливаются на поверхности ЛЦМ, ограничивая доступность для реагента части ароматических групп. В результате, часть ЛГ в древесине остается неразрушенной.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боголицын К.Г.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48. № 6. С. 105.
2. *Ksenofontova M.M., Mitrofanova A.N., Mamleeva N.A. et al.* // *Ozone: Science and Engineering*, 2003. V. 25. № 6. P. 505.
3. *Митрофанова А.Н., Худошин А.Г., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 429.
4. *Худошин А.Г., Митрофанова А.Н., Лунин В.В.* // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2008. № 2. С. 276.
5. *Ferron B., Croué J.P., Dore M.* // *Ozone: Science & Engineering*. 1995. V. 17. P. 687. doi.org/<https://doi.org/10.1080/01919512.1995.10555779>
6. *Bertaud F., Croué J.P., Legube B.* // *Ozone: Science & Engineering*. 2001. V. 23. № 1. P. 139.
7. *Travaini, R., Martín-Juárez, J., Lorenzo-Hernando, A., Bolado-Rodríguez S.* // *Biores. Technol.* 2016. V. 199. № 1. P. 2.
8. *Li C., Wang L., Chen Z., Li Y. et al.* // *Biores. Technol.* 2015. V. 183. P. 240.
9. *Бенько Е.М., Чухчин Д.Г., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 7. С. 1851.
10. *Мамлеева Н.А., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В.* // *Химия растительного сырья*. 2015. № 4. С. 5.
11. *Yu Z., Jameel H., Chang H.-M., Park S.* // *Biores. Technol.* 2011. V. 102. P. 9083.
12. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Чухчин Д.Г. и др.* // *Химия растительного сырья*. 2019. № 1. С. 85. <https://doi.org/10.14258/jcprpm.2019015143>
13. *Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1402. <https://doi.org/10.1134/S0036024418090182>
14. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Бабаева Н.А., Лунин В.В.* // Там же. 2019. Т. 93. № 1. С. 32.
15. *Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H., Hinterstoisser B.* // *Vibrational Spectroscopy*. 2004. V. 36. P. 23.
16. *Derkacheva O.Yu., Sukhov D.A.* // *Modern Polymer Spectroscopy*, *Macromol. Symp.* Wiley-VCH. 2008. V. 265. P. 61.
17. *Pandey K.K., Theagarajan K.S.* // *Holz als Roh- und Werkstoff*. 1997. V. 55. P. 383.
18. *Faix O., Böttcher J.H.* // *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1992. V. 50. P. 221.
19. *Howell G M., de Oliveira Edwards, L.F.C., Nesbitt M.* // *Analyst*. 2003. V. 128. P. 82.
20. *Lupoi J.S., Singh S., Parthasarathi R. et al.* // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 49. P. 871.
21. *Proniewicz L.M., Paluszkiwicz C., Wesołucha-Birczyn'ska A. et al.* // *J. Mol. Structure*. 2002. V. 614. P. 345.

22. *Takayama M., Johjima T., Yamanaka T. et al.* // Spectrochim. Acta. A. 1997. V. 53. P. 1621.
23. *Попова Н.Р., Боголицын К.Г.* Физическая химия лигнина. ред. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Изд-во Архангельский гос. технич. ун-т, Архангельск. Россия. 2009. С. 221–256.
24. *Li S.V.* // Sv. Papperstidn. 1982. V. 85. P. 162.
25. *Götz R.* // Fresenius Z. Anal. Chem. 1979. Bd. 296. P. 406.
26. *Боголицын К.Г.* // Журн. прикл. спектр. 1987. Т. 46. № 4. С. 1024.
27. *Мамлеева Н.А., Аутлов С.А. Фионов А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. P. 860.
28. *Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.* // Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология. 1991. 320 с.
29. *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>
30. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* / Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.