

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ *POPULUS TREMULA* ПРИ ОБРАБОТКЕ ОЗОНОМ

© 2022 г. Н. А. Мамлеева^{а,*}, А. Н. Харланов^а, М. В. Кузнецова^б, Д. С. Косяков^б

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

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

*e-mail: mamleevana@bk.ru

Поступила в редакцию 15.01.2022 г.

После доработки 25.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Методами УФ-спектроскопии диффузного отражения, спектроскопии комбинационного рассеяния и флуоресцентной спектроскопии исследованы лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ), полученные после обработки озонем древесины осины. Показано, что деструкция лигнина (ЛГ) наиболее эффективна в области удельных расходов озона ≤ 1.5 ммоль/г при степени превращения озона $\geq 50\%$. Отмечена высокая эффективность деструкции озонем сирингильных, стильбеновых структур и других систем сопряженных двойных связей ЛГ. Делигнификация ЛЦМ сопровождается многократным возрастанием интенсивности флуоресценции (ФЛ). Отмечена взаимосвязь между интенсивностью ФЛ и долей ЛГ, разрушенного озонем. Показано, что обработка древесины озонем позволяет варьировать спектрально-люминесцентные характеристики ЛЦМ, а флуоресцентная спектроскопия может рассматриваться как один из наиболее чувствительных методов контроля озонолитической делигнификации древесины.

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

DOI: 10.31857/S0044453722090229

Озон находит применение в технологиях делигнификации бумажной массы, а также в процессах очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств [1–4]. В этой связи в работах [5, 6] изучена кинетика реакций озона с лигнином (ЛГ); с целью установления основных направлений деструкции ЛГ в реакциях с озонем исследованы кинетика и механизмы реакций на примере ряда структурных моделей ЛГ [5–8].

Озонирование биомассы известно как этап предобработки в многостадийных процессах получения полисахаридов, моносахаридов и биоэтанола. Делигнификация позволяет повысить доступность целлюлозы для реагентов на последующих этапах обработки материала [9–11]. 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 целлюлоза (ЦЛ) и гемицеллюлозы (ГЦ) относительно устойчивы к воздействию озона [9–15].

Изучение эффективности делигнификации биомассы при различных условиях проведения озонирования позволило установить наиболее оптимальные условия делигнификации биомассы [9, 10, 13–15]. Показано, что для древесины осины озонирование наиболее эффективно при содержании воды в образце 55–60%, когда, согласно результатам определения содержания ЛГ в озонированных образцах, степень делигнификации (СД) древесины достигает 60% [16, 17]. Анализ стехиометрии количества поглощенного озона, СД и количества образовавшихся водорастворимых продуктов позволил сделать вывод о том, что деструкция ЛГ в лигноцеллюлозном материале (ЛЦМ) осуществляется, в основном, вследствие реакции озонлиза [9–12, 14]. Продуктами озонлиза лигнина являются алифатические кислоты (муравьиная, щавелевая, глиоксалева и др.), которые окисляются далее при длительной обработке озонем [14, 17].

Наряду с использованием деструктивных методов анализа, информацию о физико-химических свойствах ЛЦМ можно получить и с помощью неструктивных методов исследования.

Так, метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) широко используется для изучения структуры ЛГ в составе ЛЦМ [18–23]. В работе [18] с помощью метода УФ-спектроскопии диффузного отражения (УФ-ДО) исследовали динамику превращений ЛГ в древесине сосны при делигнификации озоном, а в [24, 25], для изучения целлюлозосодержащих материалов использовали метод флуоресцентной спектроскопии. Этот метод применяется также для изучения распределения ЛГ в растительной клетке, в исследованиях препаратов лигнина и его структурных моделей [26–31].

Цель работы: охарактеризовать физико-химические свойства ЛЦМ, полученных на разных этапах обработки древесины озоном, и оценить возможности неструктивных методов при изучении делигнификации биомассы. Для решения этой задачи образцы ЛЦМ, полученные при озонировании древесины осины, изучены с помощью методов УФ- и КР-спектроскопии. Впервые ЛЦМ, полученные обработкой биомассы озоном, исследованы с помощью метода флуоресцентной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого материала использовали опилки древесины осины (*Populus Tremula*) с размером частиц 0.315–0.63 мм и содержанием воды (moisture content – МС) 57–60% 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% на г а.с.д., определенной, по методике [32]), добавляли 0.15–0.20 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 5–7 суток при $t = 20^\circ\text{C}$ в закрытой емкости для достижения набухания древесины. Конечное содержание воды контролировали гравиметрически.

Проведена серия опытов с различной продолжительностью обработки озоном образцов древесины массой 0.40–0.45 г. Озонирование проводили в проточной установке в термостатированном (25°C) реакторе с неподвижным слоем. Установка состояла из озонатора (Медозон 03/05), озонметра (Медозон 254/3) и каталитического патрона для разложения непрореагировавшего озона, описанного в [3].

Озон-кислородную смесь с концентрацией озона 90 ± 5 мг/л пропускали через реактор при объемной скорости потока 4 л/ч. Количество поглощенного озона $Q_r(t)$ в момент времени t рас-

считывали 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. Ошибка определения $Q_r(t)$ – 10%. Степень превращения озона (α , %) в момент времени t рассчитывали по уравнению

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t C_i dt}{\int_0^t C_i^* dt} \times 100, \%. \quad (2)$$

Озонированные образцы ЛЦМ промывали дистиллированной водой для удаления водорастворимых продуктов озонирования; в зависимости от расхода озона их количество составило 10–30% на г а.с.д.; из них до 7–8% продуктов озонлиза ЛГ, остальное – часть ГЦ, ковалентно-связанных с ЛГ в лигноуглеводном комплексе и солюбилизованных в водную фазу [14]. Затем образцы ЛЦМ кондиционировались на воздухе при 20°C в течение 5 суток. Воздушно-сухие образцы 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. Спектры регистрировали с четырех разных случайно выбранных точек образца. Экспериментальные КР-спектры нормировали к интенсивности полосы 1096 см^{-1} , затем определяли средние значения интенсивности некоторых полос в спектре КР. Дальнейшие операции производились с этими нормированными и усредненными спектрами.

УФ-спектры диффузного отражения (УФ-ДО) образцов древесины (100 мг) регистрировали на приборе Spexord M-40 (Carl Zeiss Jena, Германия) с интегрирующей сферой в диапазоне 220–820 нм. При регистрации спектров УФ-ДО в качестве эталона использовали образец BaSO_4 (его отражение принимается за 100%).

Спектры возбуждения и эмиссии флуоресценции образцов древесины регистрировали при температуре $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, на флуоресцентном спектрометре Fluorolog-3 (Horiba, Франция), осна-

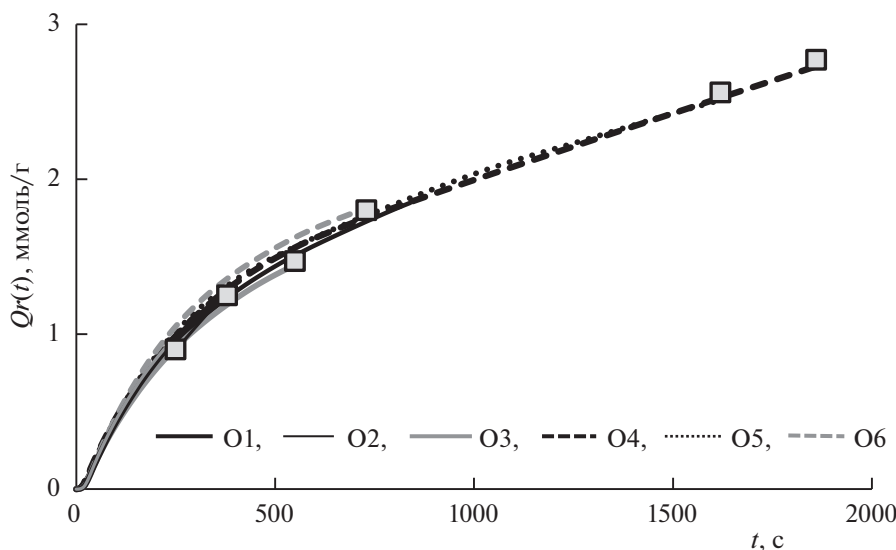


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости удельного поглощения озона древесиной осины. Характеристики образцов приведены в табл. 1.

щенном 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 фотумножителя R928P, работающий в режиме счета единичных фотонов при комнатной температуре. Перед регистрацией 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 осины получены для $\lambda_{\text{возб}}$ 360 нм и 400 нм. Интегрирование спектров проводили с помощью программного обеспечения Opus 6.0 (Bruker).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Озонирование. На рис. 1а приведена серия кинетических кривых удельного поглощения озона при обработке древесины осины. Из рисунка видно, что, по существу, кривые соответствуют разным участкам одной кинетической кривой, описывающей процесс поглощения озона. Эта особенность характерна для кинетических кривых поглощения озона при озонировании биомассы в оптимальном содержании воды [10, 14, 16, 17]. Точками отмечены значения удельного 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, так как в реакцию постепенно включаются менее реакционно-способные группы.

В табл. 1 приведены значения Q_r и степени превращения озона для образцов, полученных при разной продолжительности озонирования. Степень превращения реагента (озона), соответствующая окончанию обработки, постепенно уменьшается от 70% (образец O1) до 20% (образец O6). Образцам O1 и O2 соответствует практически линейный участок кривых удельного поглощения озона рисунка 1 (продолжительность озонирования несколько минут), и, как показывают значения α , для них процесс озонирования наиболее эффективен. Образцам O5 и O6 соответствует область наименее эффективного поглощения озона.

Спектры КР. На рис. 2 представлены спектры КР исследованных образцов в области $200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (рис. 2а) и в области валентных колебаний С–Н-связей (рис. 2б). Интенсивность экспериментальных спектров нормирована к интенсивности полосы 1096 см^{-1} , как предлагает автор работы [20]. Спектры соответствуют известным из литературы данным по спектроскопии КР растительных материалов [20–23]. Полоса 1375 см^{-1} ($\delta\text{C-H}$ в R_3CH в ЦЛ [21], 1330 см^{-1} (деформационные $\text{C}_{\text{ар}}\text{-OH}$ или $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O-CH}_3$ [21] в ЛГ, 1260 см^{-1} ($\text{C}_{\text{ар}}\text{-O-CH}_3$ и $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}$ ароматического кольца с С–О-группами, валентные С–О-колебания),

Таблица 1. Удельное поглощение озона (Q_r) и степень превращения озона (α) в зависимости от продолжительности озонирования (t) древесины осины

Образец	t , с	Q_r , ммоль/г	α , %
O1	250	0.9	70
O2	350	1.2	60
O3	500	1.5	50
O4	850	1.7	35
O5	1650	2.6	30
O6	1900	2.8	20

1096 см^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$, $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ в ГЦ и ЦЛ), 920 см^{-1} (δ_{CH} , $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ плоскостные валентные, деформационные колебания кольца [22, 23]). В спектре исходного образца (№ 1) присутствуют полосы скелетных колебаний ароматических колец (1600 см^{-1}) и 1662 см^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ в структурах типа кониферилового спирта [22, 23]). У образцов №№ O2–O6 интенсивности этих полос заметно уменьшаются (рис. 2а.), что наглядно демонстрирует разрушение ароматических ядер под действием озона.

По данным [20] для широкого круга видов биомассы значение I_{1600} , нормированное к интенсивности полосы 1096 см^{-1} (I_{1600}/I_{1096}) коррелирует с содержанием ЛГ, определенным по методу Класона, поэтому изменение значения (I_{1600}/I_{1096}) можно рассматривать как характеристику изменения содержания ЛГ. На рис 2в приведены значения (I/I^0)₁₆₀₀.

У озонированных образцов (I/I^0)₁₆₀₀ уменьшается с увеличением Q_r , причем наиболее заметно уменьшение при $Q_r < 1.5$ ммоль/г (рис. 2в). На рисунке приведена также кривая содержания ЛГ в озонированной древесине осины из работы [17]. Содержание ЛГ уменьшается от 25.3% (исходный образец) до 10% на $\Gamma_{\text{а.с.д}}$ при $Q_r \sim 2.6$ ммоль/г. Представленные зависимости указывают на то, что основной областью деструкции ЛГ является начальный участок кривой поглощения озона, где $Q_r \leq 1.5$ ммоль/г, а значение $\alpha \geq 50\%$ (табл. 1, рис. 1).

На рис. 2г приведены значения доли деструктурированного озонотом лигнина (ДЛГ*) в процентах ($\text{ДЛГ}^* = (1 - (I/I^0)_{1600}) \times 100$), определенное по интенсивности полосы 1600 см^{-1} в спектре КР. Значение ДЛГ* возрастает, как и степень делигнификации (СД, %) – отношение количества деструктурированного лигнина к количеству ЛГ в исходном образце). Видно, что при одинаковых

значениях удельного расхода озона СД возрастает до 55–60%, а значение ДЛГ* – до 58–65%. Причиной расхождения значений ДЛГ* и значений СД является тот факт, что методом спектроскопии КР информация получена непосредственно с поверхности частиц образца, где происходила деструкция ЛГ озонотом, а степень делигнификации рассчитана из средних значений содержания ЛГ в образцах, полученных деструктивным методом [17].

На вставке рис. 2а приведены спектры КР некоторых образцов в области 1550–1700 см^{-1} . Видно, что, помимо полосы 1600 см^{-1} , у образцов O1 и O3 уменьшается интенсивность полосы 1620 см^{-1} , которую авторы работы [22] считают маркером колебаний $\text{C}=\text{O}$ -групп, конъюгированных с ароматическим кольцом. Полоса 1662 см^{-1} , которая является маркером на α -, β -ненасыщенные связи в сопряжении с ароматическим кольцом [22], также уменьшается.

На рисунке 2б представлены спектры КР в области 2600–3200 см^{-1} , а на рис. 2в значения (I/I^0)₂₈₉₉ и (I/I^0)₂₉₃₇, нормированные к интенсивности полосы в спектре исходной древесины по аналогии с (I/I^0)₁₆₀₀, представлены в зависимости от Q_r . Из рисунка 2б видно, что интенсивность полосы 3070 см^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ароматического кольца), как и полосы 2937 см^{-1} (валентные $\text{C}-\text{H}$ -колебания в CH_3 и OCH_3 [21, 23] группах ЛГ и ГЦ), у озонированных образцов уменьшается. Интенсивность полосы 2899 см^{-1} (валентные $\text{C}-\text{H}$ -колебания целлюлозы) и полосы 2937 см^{-1} по мере увеличения Q_r изменяется симбатно. Это наблюдается в той области значений Q_r , где интенсивность полос колебаний ароматических $\text{C}-\text{C}$ -связей практически неизменна (рис. 2в).

Данные спектров КР показывают, что в области $Q_r < 1.5$ ммоль/г основной процесс – разрушение ароматических ядер, которое сопровождается деструкцией ГЦ, что было отмечено ранее при термическом анализе озонированной древесины осины [16]. По данным спектров КР деструкции ЦЛ не наблюдается.

УФ-спектры диффузного отражения. На рис. 3а представлены УФ-спектры диффузного отражения (ДО) для исходного образца (№ 1) и некоторых озонированных образцов, а на рисунке 3б эти же спектры приведены в единицах Кубелки–Мунка ($F(R)$). Функция Кубелки–Мунка представляет собой отношение коэффициента поглощения к коэффициенту рассеяния среды $F(R) = k/s = (1 - R)^2/(2R)$.

Функция ($F(R)$) позволяет оценить поглощение бесконечно-толстого слоя образца при данной длине волны.

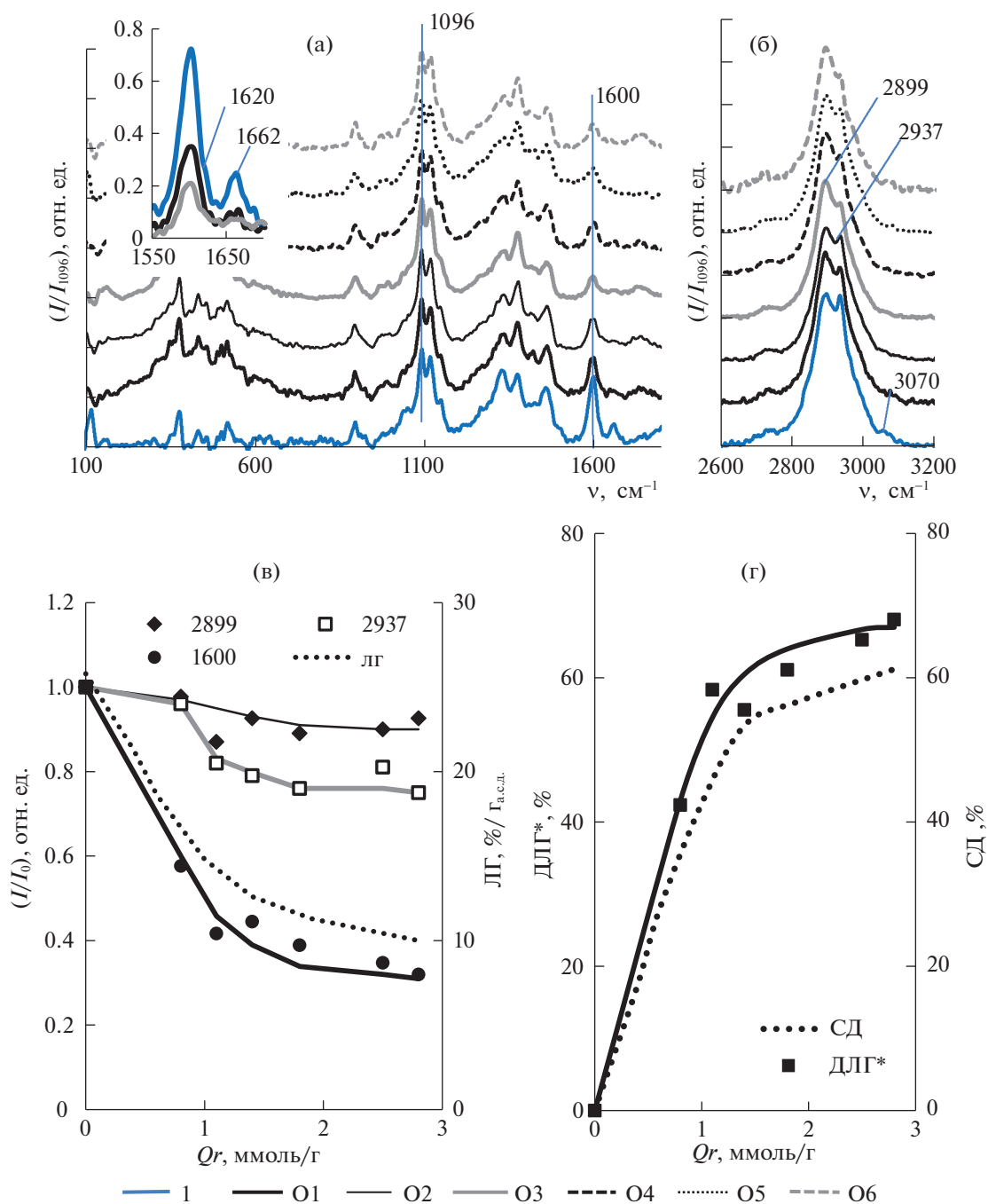


Рис. 2. Спектры КР образцов древесины осины в интервале 100–1800 cm^{-1} (а) и 2600–3200 cm^{-1} (б); параметры $(I/I^0)_{1600}$, $(I/I^0)_{2899}$ и $(I/I^0)_{2937}$ и содержания ЛГ [17] в зависимости от удельного поглощения озона (в), зависимость доли деструктурированного лигнина (ДЛГ*) и степень делигнификации (СД) [17] от удельного поглощения озона (г). На вставке: спектры КР образцов №№ 1, O1, O3 в области 1550–1700 cm^{-1} .

Из рисунков видно, что все исследованные ЛЦМ поглощают в широкой области спектра и характеризуются максимумом 280 нм. Спектр представляет совокупность многочисленных пе-

рекрывающихся полос поглощения, относящихся к разным структурам [3, 29]. Анализ УФ-спектров лигнинов и их структурных моделей, представленный в монографии [2], показал, что

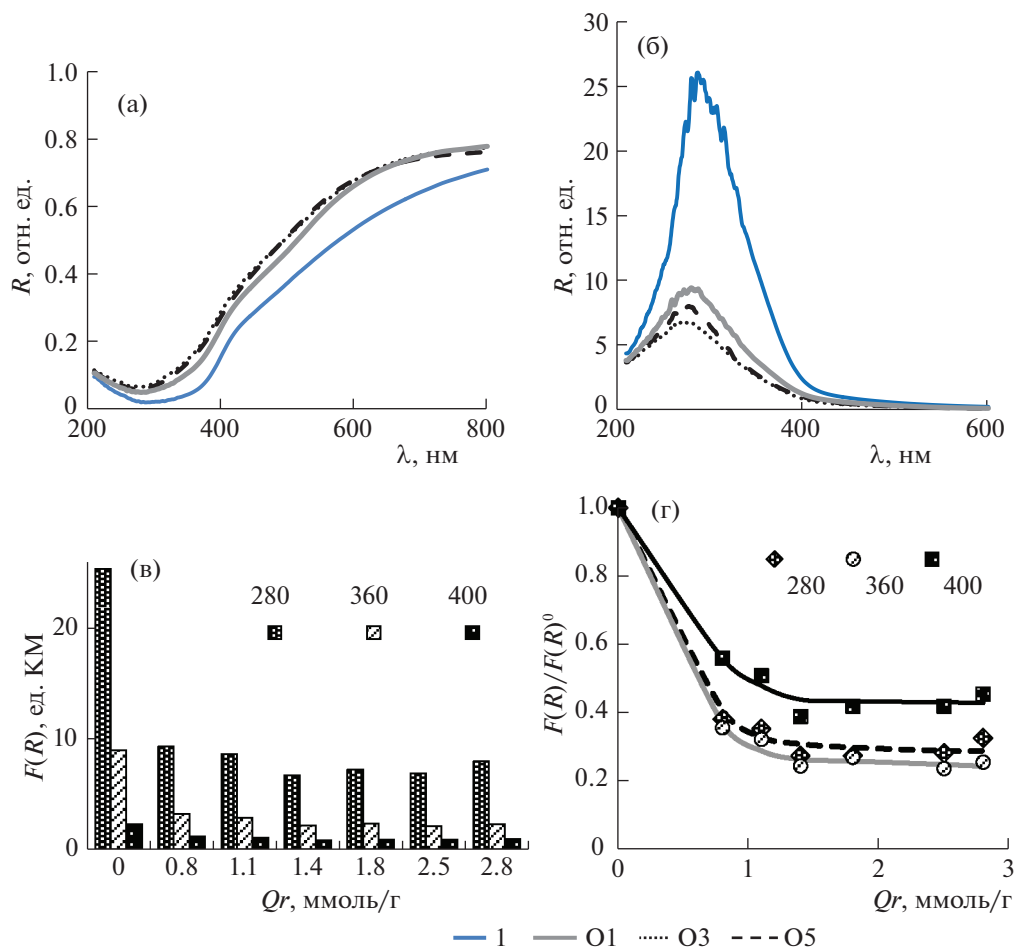


Рис. 3. УФ-спектры диффузного отражения образцов древесины осины в единицах отражения (а) и в единицах Кубелки–Мунка (КМ) (б). Зависимость $F(R)$ (в) и $F(R)/F(R)^0$ (г) при длине волны 280, 360 и 400 нм от удельного поглощения озона.

несопряженные фенольные (сирингильные, гваяцильные) структуры поглощают при 250, 295–300 нм; в области 295–305 нм и 350–360 нм поглощают α - β -двойные связи и α -карбонильные группы, сопряженные с фенольной структурой; в области 350–380 нм наблюдается поглощение стильбеновых структур [28]. Системы сопряжения кониферилового альдегида поглощают при 380–400 нм, а хиноидные и хинон-метидные структуры – в области 450–580 нм [2, 27].

Обработка озоном приводит к возрастанию отражения во всей области спектра, происходит “обесцвечивание” образца, интенсивность поглощения падает (рис. 3 а, б). На рис. 3в приведены значения $F(R)$ для длин волн 280, 360 и 400 нм в спектре УФ-ДО ЛЦМ в зависимости от удельного поглощения озона. Значения $F(R)$ при всех отмеченных длинах волн с увеличением Q_r уменьшаются, выходя на плато.

На рис. 3г приведены значения $F(R)$, нормированные к значению $F(R)^0$ для исходного образца (№ 1) при той же длине волны. Видно, что для полос поглощения 280 и 360 нм кривые зависимости $F(R)/F(R)^0$ от Q_r близки, а значения $F(R)/F(R)^0$ для озонированных образцов в области плато составляют 27–30% от исходного. Для полосы 400 нм значения $F(R)_{400}/F(R)^0_{400}$ у озонированных образцов составляет ~40% от исходного значения. Приведенные данные показывают, что структуры, поглощающие в УФ-области спектра (при 280 и 360 нм), подверглись деструкции озоном в наибольшей степени.

Спектры флуоресценции. Спектры возбуждения флуоресценции (ФЛ) образцов древесины осины (рис. 4) характеризуются максимумом при 400 нм и идентичны для всех образцов, отличаясь лишь интенсивностью испускаемого излучения. Их очевидное отличие от спектров поглощения,

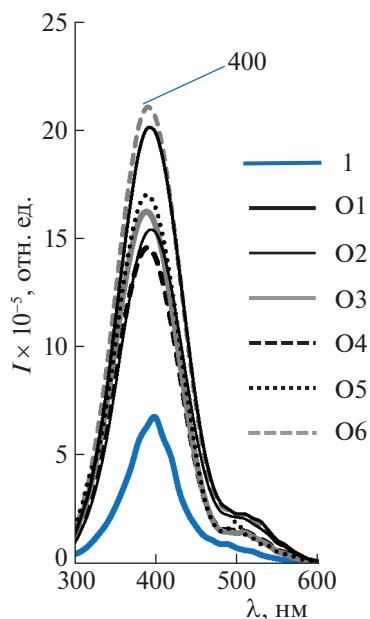


Рис. 4. Спектры возбуждения флуоресценции образцов ЛЦМ.

имеющих характерный для замещенных фенолов максимум вблизи 280 нм (рис. 3б), обусловлено неоднородностью химической структуры лигнина. Наиболее интенсивная флуоресценция характерна для минорных структурных фрагментов макромолекулы, поглощающих электромагнит-

ное излучение за счет присутствия значительных систем сопряженных двойных связей. К таким структурам можно отнести бифенильные группировки, некоторые фенолкупрановые и стильбеновые структуры [28], а также хинонметидные группировки. Последние дают поглощение в видимой области вблизи 500 нм и отвечают, по-видимому, за наличие небольшого плеча в области 490–550 нм [27].

Спектры флуоресценции образцов древесины рис. 5 практически полностью попадают в видимую область и характеризуются максимумом эмиссии при 444–452 и 476–481 нм при длинах волн возбуждающего излучения 360 и 400 нм, соответственно. Наблюдаемая зависимость положения полосы флуоресценции древесины от энергии падающего на ее поверхность излучения свидетельствует о наличии различных типов флуорофоров, селективно возбуждаемых излучением той или иной длины волны.

Подобный эффект, отмеченный в работе [26] при изучении структуры древесины тополя, противоречит концепциям, рассматривающим лигнин древесины как единый флуорофор, в котором энергия электронного возбуждения переносится по механизму Ферстера к структурам — акцепторам энергии с низко расположенными синглетными уровнями, переход с которых конкурирует с интеркомбинационной конверсией в триплетные уровни энергии [27–30].

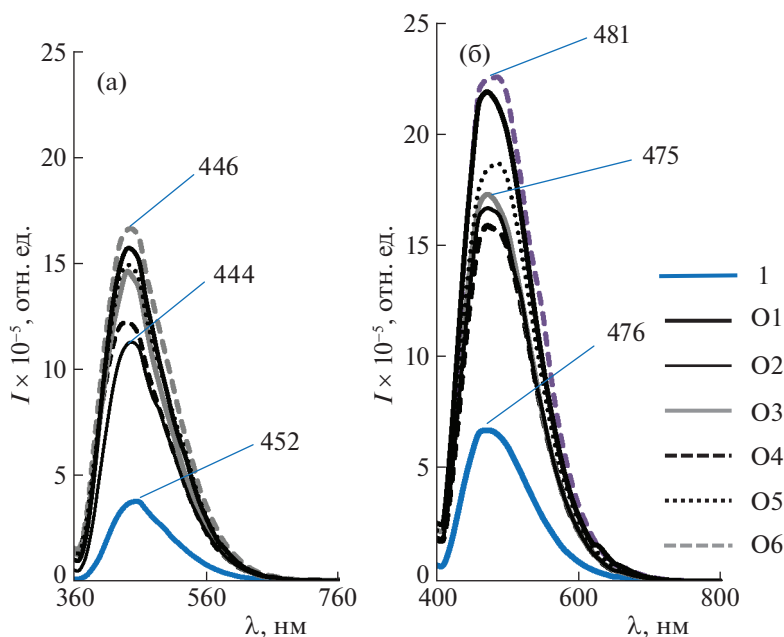


Рис. 5. Спектры флуоресценции образцов древесины осины при $\lambda_{\text{возб}}$ 360 нм (а) и 400 нм (б).

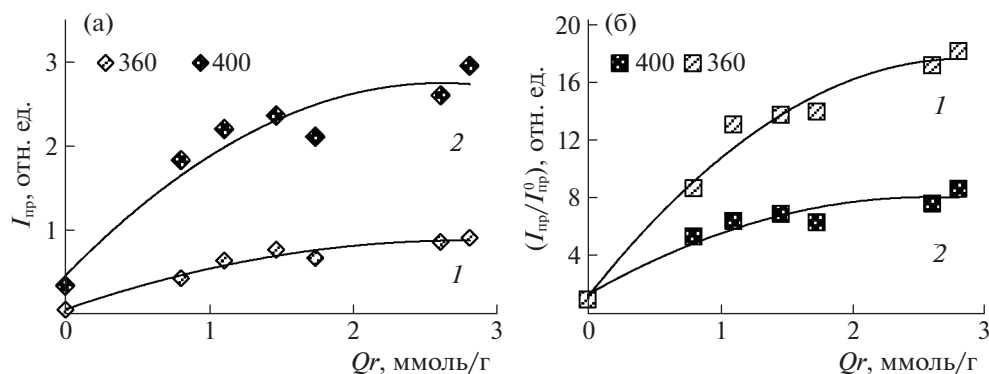


Рис. 6. Зависимость интенсивности флуоресценции $I_{\text{пр}}$ (а) и относительной интенсивности флуоресценции $(I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0)$ (б) от удельного поглощения озона. $\lambda_{\text{возб}}$: 360 нм (1) и 400 нм (2).

Интенсивность ФЛ зависит от интенсивности поглощения возбуждающего излучения, поэтому нами получены приведенные значения ($I_{\text{пр}}$) интенсивности эмиссии, отнесенной 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 удельного поглощения озона представлены на рис. 6а. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что значения $I_{\text{пр}}$ для $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм выше для всей области Q_r .

Значения $I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$ ($I_{\text{пр}}$, нормированные к $I_{\text{пр}}^0$ исходного образца № 1) позволяют адекватно оценить влияние обработки озном на интенсивность флуоресценции ЛЦМ. Как показывает рис. 6, по сравнению с исходным образцом с увеличением Q_r $I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$ возрастает почти в 9 раз для $\lambda_{\text{возб}} 400$ нм, и более, чем в 18 раз, возрастает для $\lambda_{\text{возб}} 360$ нм, постепенно выходя на плато (рис. 6б). Более заметное возрастание $(I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0)_{360}$, очевидно, вытекает из данных УФ-спектров, которые показали, что структуры с поглощением при 360 нм в большей степени подверглись деструкции озном.

Возрастание интенсивности эмиссии образца древесины после обработки озном является важнейшим наблюдаемым в наших экспериментах фактом. Учитывая, что флуоресценция связана с лигнинной составляющей древесины, наиболее подверженной воздействию озона, этот результат представляется несколько неожиданным. Он мог бы быть объяснен накоплением в структуре лигнина специфических флуорофоров, однако, каких-либо данных, свидетельствующих об образовании новых ароматических структур, устойчи-

вых к действию O_3 , не было получено. Таким образом, объяснение многократного усиления флуоресценции следует искать в свойствах лигнина, сохранившегося после обработки озном.

Следует отметить, что при озонировании древесины образуется большое количество алифатических карбонильных и карбоксильных структур, отмеченных методом ИКС [17, 19]. Связанное с этим подкисление среды является важным фактором с точки зрения изменения интенсивности эмиссии вследствие смещения протолитических равновесий с участием фенольных структур лигнина в сторону неионизированных молекул. Поскольку интенсивность флуоресценции конкретного флуорофора определяется соотношением вероятностей излучательной и безызлучательной диссипации энергии электронного возбуждения, значительную роль играет окружение его молекулы [30, 31]. Разрушение лигноуглеводных ковалентных связей, а также и внутри- и межмолекулярных водородных связей в ходе озонирования, отмеченное в [14, 17–19], препятствует безызлучательной потере энергии в форме колебаний и усилению эмиссии электромагнитного излучения.

Альтернативным объяснением роста интенсивности ФЛ является снижение эффекта внутреннего фильтра со стороны удаляемого лигнина древесины, способного активно поглощать испускаемое излучение и, тем самым, по аналогии с концентрированными растворами флуорофоров, тушить флуоресценцию. В пользу последнего предположения свидетельствуют данные работ [24, 25], в которых отмечено возрастание интенсивности ФЛ при уменьшении содержания лигнина в ЛЦМ.

В любом случае, надежное установление роли отмеченных механизмов изменения интенсивности ФЛ в наблюдаемый брутто-эффект озонной

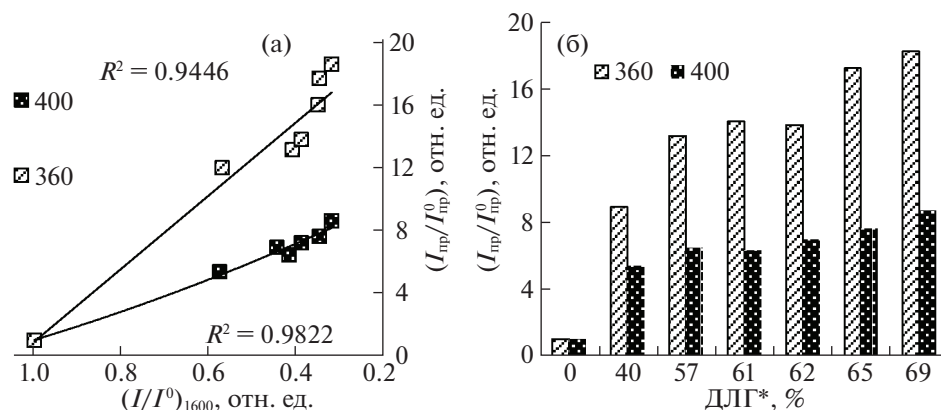


Рис. 7. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции ($I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$) озонированных ЛЦМ от $(I/I^0)_{1600}$ полосы 1600 см^{-1} в спектрах КР (а) и от доли разрушенных озоном ароматических структур (ДЛГ*) (б).

обработки требует дальнейших исследований с применением современных методов исследования структуры лигнинов и находится за рамками настоящей работы. С практической точки зрения, изменения интенсивности ФЛ могут рассматриваться как важный параметр, характеризующий степень воздействия озона на ЛЦМ.

На рис. 7а 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 рисунок 7а представляет собой зависимость интенсивности ФЛ от содержания ЛГ в ЛЦМ. Для исходного образца $(I/I^0)_{1600}$ и $(I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0)$ равны 1, по мере уменьшения $(I/I^0)_{1600}$ интенсивность ФЛ возрастает в несколько раз, причем для $\lambda_{\text{возб}} 360 \text{ нм}$ это возрастание втрое больше, чем для $\lambda_{\text{возб}} 400 \text{ нм}$.

Значение ДЛГ* характеризует степень делигнификации ЛЦМ, поэтому зависимость рисунка 7б иллюстрирует связь между интенсивностью ФЛ и долей удаленного озоном лигнина (ДЛГ*). Интенсивность ФЛ возрастет в 9 раз ($\lambda_{\text{возб}} 360 \text{ нм}$) и в 5 раз ($\lambda_{\text{возб}} 400 \text{ нм}$), когда 40% лигнина разрушено. Это свидетельствует о том, что флуоресцентная спектроскопия может рассматриваться как один из наиболее чувствительных методов контроля озонолитической делигнификации древесины на ее начальных стадиях.

Результаты изучения процесса озонирования различными ЛЦМ, закономерности поглощения озона в зависимости от условий обработки озоном, от содержания воды в образце биомассы, определяющего размер доступной реагенту поверхности, — привели к выводу о том, что процесс контролируется внешне- и внутридиффузионны-

ми факторами [10, 15, 17]. Реакции озона осуществляются на поверхности пористой структуры ЛЦМ, доступной молекулам озона. В условиях, оптимальных для делигнификации древесины, в реакциях с лигнином биомассы, преимущественно, принимает участие молекулярный озон, растворенный в воде, присутствующей в пористой структуре биомассы [9, 10, 13, 17]. Молекулярный озон вступает в реакции электрофильного циклоприсоединения с последующим раскрытием ароматического кольца и образованием продуктов — алифатических кислот. Этот механизм (озонолиз) описан для модельных структур ЛГ; считают, что он реализуется при взаимодействии O_3 с ЛГ в структуре биомассы [9–15].

Озон является электрофильным агентом и взаимодействует преимущественно с функциональными группами и связями, характеризующимися высокой электронной плотностью [33]. Сопоставление активности органических соединений в реакциях с озоном, изучение кинетики реакций для некоторых из них, позволило установить, что наиболее активны непредельные структуры и стильбены; в ряду активности далее идут сирингильные, — гваяцильные структуры, — карбонилсодержащие и полиароматические соединения [3–8, 33]. Относительно медленно окисляются озоном алифатические связи [33].

В этой связи следует отметить, что данные работы, указывающие на преимущественное разрушение озоном структур ЛГ с поглощением в УФ-области, характерным для соединений, наиболее активных в реакциях с озоном, — ожидаемы, так

как полностью соответствуют известным закономерностям активности органических соединений в реакциях с озоном.

Исследованные образцы ЛЦМ различаются значением Q_p , достигнутым при разной продолжительности озонирования, что позволяет рассмотреть поэтапную деструкцию биоматериала при обработке озоном. Данные работы показывают, что основные изменения в структуре ЛЦМ наблюдаются при поглощении первых ~ 1.5 ммоль/г. Процесс поглощения озона идет с наибольшей скоростью, а степень превращения озона достаточно высока. Как показали спектры КР, на этом этапе происходит эффективное разрушение ЛГ, которое сопровождается и деструкцией гемицеллюлоз; окисление ЦЛ в этой области расходов озона не наблюдается. Поглощение озона на последующих этапах менее эффективно.

Для изучения превращений ЛЦМ в работе использованы недеструктивные методы исследования, дающие информацию о свойствах поверхности материала, часть которой модифицирована озоном. Отмечена высокая эффективность деструкции озоном сиригильных, фенилкумарановых, стильбеновых структур и других систем сопряженных двойных связей. Результаты изучения физико-химических свойств озонированных ЛЦМ с помощью методов спектроскопии комбинационного рассеяния, УФ- и флуоресцентной спектроскопии свидетельствуют о том, что обработка древесины озоном позволяет варьировать спектрально-люминесцентные характеристики ЛЦМ. Впервые показано, что флуоресцентная спектроскопия может рассматриваться как один из наиболее чувствительных методов контроля озонолитической делигнификации растительной биомассы.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Нанохимия и наноматериалы” при Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках госбюджетной темы: “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ” АААА-А21-121011990019-4 (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 № 121112300066-3 (Изучение люминесцентных характеристик древесины).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г. // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2004. Т. 48. № 6. С. 105.
2. Физическая химия лигнина / 2009. Ред. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Архангельск. Арханг. гос. технич. ун-т. 489 с.
3. Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С., Лунин В.В. / Теория и практика получения и применения озона. Ред. Лунин В.В. Изд-во Моск. ун-та Москва, 2016. 432 с.
4. Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Лунин В.В. / Методы обезвреживания сточных вод, газовых выбросов и отходов производства и потребления. Ред. Лунин В.В. Изд-во Моск. ун-та Москва, 2019. 359 с.
5. Ksenofontova M.M., Mitrofanova A.N., Mamleeva N.A., Pryakhin A.N., Lunin V.V. // Ozone: Science and Engineering, 2003. V. 25. № 6. P. 505.
6. Eriksson T., Gierer J. // Int. Symp. Wood and Pulping Chemistry (Jap. TAPPI). 1983. V. 4. С. 94.
7. Худощин А.Г. / Кинетика и механизм окисления лигнина и его модельных соединений озоном в присутствии ионов Mn (II). Дисс. канд. хим. наук., М.: МГУ, 2008.
8. Ferron B., Croué J.P., Dore M. // Ozone: Science & Engineering. 1995. 17. P.687. doi.org/
<https://doi.org/10.1080/01919512.1995.10555779>
9. Li C., Wang L., Chen Z., Li Y. et al. // Biores. Technol. 2015. V. 183. P. 240.
10. Benko E.V., Chukhchin D.G., Lunin V.V. // Holzfor-schung. 2020.
<https://doi.org/10.1515/hf-2019-0168>
11. Rosen Y., Mamane H., Gerchman Y. // Bioenergy Research. 2019. V. 12. P. 292.
<https://doi.org/10.1007/s12155-019-9962-3>
12. Olkkonen C., Tylli Y., Forsskahl I. et al. // Holzfor-schung. 2000. V. 54. P. 397.
13. Мамлеева Н.А., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. // Химия растительного сырья. 2015. № 4. С. 5.
14. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Чухчин Д.Г., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. // Там же. 2019. № 1. С. 85.
15. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Купреенко С.Ю., Чухчин Д.Г. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95, № 11. С. 1658.
16. Мамлеева Н.А., Шумянец А.В., Харланов А.Н. // Там же. 2021. Т. 95. № 4. С. 534.
17. Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Шумянец А.В. и др. // Там же. 2021. Т. 95. № 3. С. 577.
18. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В. // Там же. 2019. Т. 93. № 12. С. 1901
19. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В. // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1337.
20. Agarwal U.P. // Frontiers in plant science. 2014. V. 5. Article 490.
<https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00490>
21. Zhe Ji, Jianfeng Ma, and Feng Xu // Microsc. Microanal. 2014. V. 20. P. 566.
22. Kihara M., Takayama M., Wariishi H., Tanaka H. // Spectrochim. Acta. Part A, 2002. V. 58. P. 2211.
23. Lupoi J.S., Singh S., Parthasarathi R. et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 49. P. 871.
24. Billa E., Koutsoula E., Koukios E.G. // Bioresource Technology 67 (1999). P. 25.
25. Заказов А.Н., Чунка Э.И. // Химия древесины. 1983. № 2. С. 52.

26. *Donaldson L.* / International Association of Wood Anatomists (IAWA), 2013. Published by Koninklijke Brill NV, Leiden.
<https://doi.org/10.1163/22941932000000002>
27. *Чунка Э.И., Бурлаков В.М.* // Химия древесины. 1984. № 2. С. 31.
28. *Albinsson B., Li S., Lundquist K., Stomberg R.* // J. Mol. Struc. 1999. V. 508. P. 19.
29. *Radotić K., Kalauzi A., Djikanović D. et al.* // J. Photochem. Photobiol. B. 2006. V. 83. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2005.12.001>
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., Боголицын К.Г.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1185.
32. *Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.* / Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
33. *Разумовский С.Д.* / Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. С. 219.