

Obtaining Arabinogalactan, Dihydroquercetin and Microcrystalline Cellulose Using Mechanochemical Activation

S. A. KUZNETSOVA, B. N. KUZNETSOV, N. B. ALEKSANDROVA, V. G. DANILOV and A. M. ZHIZHAEV

УДК 581.192+547.914

Получение арабиногалактана, дигидрокверцетина и микрокристаллической целлюлозы с использованием механохимической активации

С. А. КУЗНЕЦОВА, Б. Н. КУЗНЕЦОВ, Н. Б. АЛЕКСАНДРОВА, В. Г. ДАНИЛОВ, А. М. ЖИЖАЕВ

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)*

E-mail: ksa@icct.ru

Аннотация

Осуществлен подбор условий механохимической активации древесины лиственницы сибирской и водной экстракции, обеспечивающих максимальный выход арабиногалактана (АГ) и дигидрокверцетина (ДКВ). Показана возможность переработки экстрагированной древесины лиственницы в микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) с использованием процесса органосольвентной делигнификации смесью уксусная кислота – вода – пероксид водорода в присутствии сернокислого катализатора. Предложена схема комплексной переработки древесины лиственницы в АГ, ДКВ, МКЦ и низкомолекулярный лигнин.

ВВЕДЕНИЕ

Лиственница является одной из основных лесообразующих пород в Сибирском регионе [1]. Хотя ресурсы лиственницы очень велики, в силу некоторых особенностей древесины (высокая плотность, повышенное содержание экстрактивных веществ) ее использование в целлюлозно-бумажном и гидролизном производствах ограничено. В то же время из древесины лиственницы можно получать такие ценные экстрактивные вещества, как флавоноиды (преимущественно дигидрокверцетин) и арабиногалактан, которые находят применение в различных областях промышленности [2–4]. Для увеличения масштабов использования древесины лиственницы разрабатываются методы комплексной переработки ее основных компонентов с получением ассортимента ценных продуктов.

Известны технологии комплексной переработки лиственницы с выделением арабиногалактана (АГ) и дигидрокверцетина (ДКВ) и последующим гидролизом древесного ос-

татка с получением кристаллической глюкозы или спирта [5]. Также известен способ переработки лиственницы, включающий стадию получения биофлавоноидов и технического углерода [6].

Совершенствование способов выделения экстрактивных веществ из древесины лиственницы и дальнейшей переработки в ценные продукты древесного остатка процесса экстракции имеет актуальное значение. Для интенсификации процессов переработки растительного сырья успешно применяются механическая и механохимическая активация [7–10]. Использование механических способов активации позволяет повысить степень извлечения сырья без изменения его химического состава, значительно увеличить поверхность контакта сырья с растворителем и снизить диффузионное ограничение процесса экстракции. В работе [10] проанализировано измельчение древесины в шаровой, планетарной и виброцентробежной мельницах. Показано, что выбор соответствующего вида мельницы зависит от поставленной задачи. Так, исполь-

зование энергонапряженных планетарных мельниц (10–60 g) наряду с разрушением клеточных стенок приводит к изменению химического состава растительного сырья в результате разрыва наиболее слабых химических связей и протекания химических реакций с участием образовавшихся активных частиц. Механоактивация в планетарных мельницах часто приводит к деградации органических материалов, разрыву полимерных цепей, разрушению компактированных ароматических полимерных фрагментов [7]. В результате валовый выход водорастворимых продуктов из органической массы увеличивается. Однако деструкция до низкомолекулярных фрагментов нежелательна при получении сложных природных полимеров, к которым относится АГ. При обработке растительного сырья немаловажное значение имеет регулирование механической нагрузки, что гораздо проще осуществляется в менее энергонапряженных вибрационных мельницах. Кроме того, эффект механоактивации в этом случае легко масштабируется при переходе от лабораторных к пилотным испытаниям.

Помимо механоактивации в мельницах различной конструкции [7–11], к числу наиболее эффективных способов активации растительных полимеров относится и обработка перегретым водяным паром в неизобарных условиях [12–13].

Для переработки твердых остатков, образующихся после извлечения из древесины лиственницы ДКВ и АГ, могут применяться процессы гидролиза, делигнификации, пиролиза и сжигания. Путем органосольватной делигнификации древесного остатка можно получать химически чистую целлюлозу или микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) по методике, описанной для древесины осины и пихты [14, 15]. Микрокристаллическая целлюлоза находит широкое применение в качестве биологически активных добавок, наполнителя и стабилизатора лекарственных препаратов, для концентрирования микробных суспензий, очистки и выделения целлюлоз [16].

Технологии производства МКЦ из древесины основаны на использовании традиционных методов получения целлюлозы и последующих стадиях ее механического размола, кислотной или щелочной гидролизной обра-

ботки, фильтрации, промывки и сушки [17]. Эти технологии многостадийны и энергоемки, а применение соединений серы, хлора и минеральных кислот в качестве реагентов делает производство экологически опасным.

Новые методы каталитической органосольватной делигнификации в среде уксусной кислоты и пероксида водорода позволили получить из опилок пихты и березы химически чистую целлюлозу с очень низким содержанием остаточного лигнина, пригодную для получения МКЦ [18, 19].

В настоящей работе изучено влияние предварительной активации древесины лиственницы в вибрационной мельнице, а также перегретым водяным паром на выход водорастворимых веществ. Осуществлен подбор условий переработки экстрагированного древесного остатка в микрокристаллическую целлюлозу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовали древесину лиственницы сибирской (*Larix Sibirica*) в виде стружки размером 30 × 10 × 1 мм и опилок (фракции размером 2–5 и 0.5–2 мм). В ряде экспериментов фракции сырья подвергали механохимической активации в вибрационной мельнице и перегретым водяным паром в течение 1–10 мин.

Химический состав исходной древесины, % от массы абсолютно сухой древесины: целлюлоза 34.5, лигнин 26.1, гемицеллюлозы 27.2, экстрактивные вещества 13.0.

Арабиногалактан и дигидрохверцетин выделяли экстракцией горячей водой. Параметры процесса экстракции: температура 100 °С, продолжительность 15–360 мин, гидромодуль 4 : 1–15 : 1. Водный экстракт отделяли фильтрацией от древесного остатка, затем путем адсорбции на полиамидном сорбенте выделяли ДКВ с последующей десорбцией при обработке полиамидного сорбента водно-ацетоновой смесью (массовое соотношение 70 : 30 %) при температуре 60 °С. После адсорбции ДКВ и фильтрации из экстракта выделяли АГ путем выпаривания части экстракта и осаждения АГ в этиловом спирте с последующей перекристаллизацией.

Процесс получения МКЦ включал стадии органосольвентной делигнификации древесного сырья и сольволиза целлюлозного продукта. Стадия делигнификации осуществлялась в среде уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора по методике, описанной в [15].

Механохимическую активацию древесины проводили в периодическом режиме в вибрационной мельнице СВУ-2 с вместимостью камеры 5 л, полностью заполненной мелющими телами (стальные стержни диаметром 25 мм и высотой 165 мм). Отсутствие свободного пространства резко ограничивало ударные воздействия. Продолжительность обработки составляла от 1 до 5 мин. Масса единичного мелющего стержня (около 500 г) обеспечивала гарантированное дезинтегрирование при контакте обрабатываемого материала независимо от его крупности (0,5–30 мм) до фракции <100 мкм за 10–15 с. Навеска материала ввиду его малой плотности составляла 100 г, отношение массы мелющих тел к загрузке составляло более 100 : 1.

Активацию древесины лиственницы водяным паром осуществляли при температурах 200–240 °С и давлении 1,2–3,4 МПа в течение 3–10 мин в металлическом реакторе вместимостью 0,8 л по методике, описанной в [20].

Анализ химического состава проводили по общепринятым в химии древесины методикам [21]. Элементный анализ выполняли на приборе

FlashEATM 1112 компании ThermoQuest (Италия). При физико-химическом исследовании активированной древесины лиственницы использовали методы Фурье ИК-спектроскопии (спектрометр Vector-22, фирма Bruker) и дифрактометрии (ДРОН-4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние активирующих обработок на содержание основных компонентов древесины лиственницы

Данные о влиянии предварительной активации древесины лиственницы путем ее механической обработки в вибрационной мельнице и перегретым водяным паром на содержание основных компонентов представлены в табл. 1. Из полученных результатов следует, что предварительная активация изменяет соотношение основных химических компонентов древесины лиственницы.

Обработка древесины в вибромельнице снижает содержание целлюлозы и увеличивает количество водорастворимых веществ в активированной древесине. При механической обработке твердых веществ лигноуглеводная матрица древесного сырья разрушается, облегчая тем самым экстракцию водорастворимых веществ и частичное разрушение аморфной части целлюлозы. В результате происходит высвобождение водорастворимых углево-

ТАБЛИЦА 1

Содержание основных компонентов в исходной и активированной древесине лиственницы

Компоненты	Условия активации			
	Исходная древесина	Обработка в вибромельнице, 3 мин*	Обработка паром, 240 °С**, в течение, мин	
			3	10
Целлюлоза	32,98	28,59	42,98	44,94
Лигнин	29,04	28,27	42,60	47,66
Редуцирующие вещества	0,13	0,19	0,18	0,15
Легкогидролизуемые полисахариды	12,89	17,24	39,69	28,92
Водорастворимые вещества	22,97	29,72	17,93	22,73

* % от массы абсолютно сухой древесины.

** % от массы абсолютно сухой активированной древесины.

ТАБЛИЦА 2

Влияние продолжительности обработки древесины лиственницы в вибромельнице на содержание редуцирующих и легкогидролизуемых веществ, % от массы абсолютно сухой древесины

Время, мин	Редуцирующие вещества	Легкогидролизуемые вещества
0	0.13	12.89
1.5	0.30	32.56
2.0	0.27	23.58
2.5	0.25	21.91
3.0	0.19	17.24

дов. Помимо этого, содержание водорастворимых продуктов в механоактивированной древесине возрастает за счет увеличения поверхности раздела твердой и жидкой фаз, что улучшает условия растворения ранее недоступных низкомолекулярных компонентов древесных клеток. Данные по содержанию редуцирующих веществ (РВ) и легкогидролизуемых (ЛГ) продуктов в древесине лиственницы после ее измельчения в вибромельнице представлены в табл. 2.

Содержание ЛГ и РВ служит показателем воздействия механохимической обработки на глубину деструкции углеводной части древесины. Данные по влиянию продолжительности обработки в вибромельнице на содержание ЛГ и РВ представлены в табл. 3. Как следует из полученных результатов, измельчение в вибромельнице в течение 1.5 мин приводит к значительному (в 2.5 раза) увеличению содержания ЛГ веществ. Увеличение продолжительности обработки до 3 мин приводит к снижению доли ЛГ веществ до значений, близких к таковым для исходной древесины. Вероятно, при длительной обработке возрастает вклад процессов полимеризации и

ТАБЛИЦА 3

Влияние гидромодуля на выход АГ и ДКВ, экстрагируемых водой при 100 °С в течение 1 ч, % от массы абсолютно сухой древесины

Гидромодуль экстракции	АГ	ДКВ
4 : 1	10.61	0.23
5 : 1	15.80	0.27
8 : 1	16.83	0.59
10 : 1	16.31	0.28

поликонденсации реакционноспособных частиц с образованием веществ, которые не гидролизуются в растворе слабых кислот.

При активации древесины лиственницы перегретым водяным паром наблюдаются более заметные изменения содержания целлюлозы и лигнина (см. табл. 1). Под воздействием водяного пара и органических кислот, образующихся в процессе активации, происходит ослабление связей в лигноуглеводном комплексе древесины. Кроме того, имеют место процессы гидролиза гемицеллюлоз и деполимеризации лигнина, которые сопровождаются существенным увеличением количества лигниновых веществ. Последнее обусловлено образованием так называемого псевдолигнина за счет химического взаимодействия реакционноспособных продуктов деструкции целлюлоз (как между собой, так и с лигнином). Этот процесс усиливается с увеличением продолжительности обработки древесины водяным паром. В увеличение относительно содержания целлюлозы и лигнина в активированной паром древесине определен вклад вносят и реакции, способствующие образованию легколетучих веществ, которые выносятся из реактора в процессе активации. Совокупность химических превращений, протекающих при обработке паром при 240 °С, приводит к увеличению содержания целлюлозы до 43–45 %, лигниновых веществ до 42.6–47.7 %, легкогидролизуемых полисахаридов до 29.0–39.7 % от массы абсолютно сухой активированной древесины. В зависимости от условий активации количество водорастворимых веществ в активированной древесине либо совпадает, либо меньше, чем в исходной.

Аналогично полученным в работе [22] результатам наблюдалось повышение содержания водорастворимых веществ после активации древесины лиственницы водяным паром при температурах 200–220 °С.

Влияние механохимической активации древесины лиственницы и условий экстракции на выход АГ и ДКВ

Данные о выходе АГ и ДКВ, извлекаемых из древесины лиственницы кипящей водой при вариации гидромодуля, приведены в табл. 3. Из полученных результатов следует,

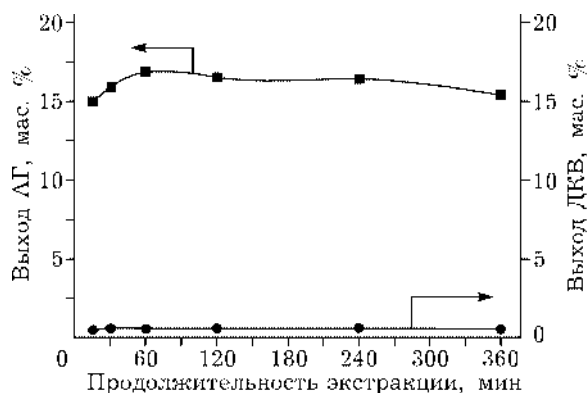


Рис. 1. Выход арабиногалактана (АГ) и дигидрокверцетина (ДКВ) при различной продолжительности экстракции древесины лиственницы водой при 100 °С и гидромодуле 8 : 1.

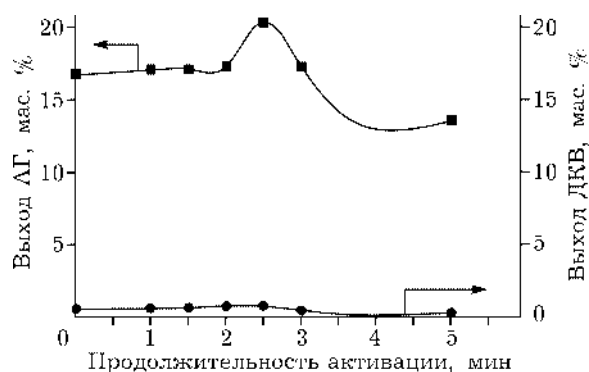


Рис. 2. Выход арабиногалактана (АГ) и дигидрокверцетина (ДКВ), экстрагируемых водой из древесины лиственницы, активированной в вибрмельнице. Условия экстракции: 100 °С, продолжительность 1 ч, гидромодуль 8 : 1.

что наиболее высокие выходы АГ (16.83 %) и ДКВ (0.59 %) наблюдаются при гидромодуле экстракции 8 : 1. Снижение выхода ДКВ при гидромодуле 10 : 1, очевидно, связано с возрастающими потерями ДКВ на стадиях адсорбции и элюирования с большого количества полиамидного сорбента (соотношение к реагенту 10 : 1) и с понижением концентрации экстрагируемых веществ в экстракте. Наблюдаемое снижение выхода АГ при гидромодуле 10 : 1, по-видимому, обусловлено усилением реакций его гидролиза. Косвенным подтверждением этого предположения служит тот факт, что количество пентозанов в растворе по сравнению с их концентрацией при гидромодуле 8 : 1 увеличивается.

Влияние продолжительности водной экстракции древесины лиственницы на выход АГ и ДКВ показано на рис. 1. Видно, что выход АГ и ДКВ мало изменяется при вариации продолжительности экстракции в выбранных режимах процесса. Максимальный выход АГ достигается при экстракции в течение 60 мин, а ДКВ — после 30 мин. Повышение продолжительности экстракции до 3 ч приводит к небольшому снижению выхода обоих продуктов, вероятно, вследствие их частичной деструкции при повышенной температуре.

Характерной особенностью процесса механохимической активации является значительное повышение реакционной способности целлюлозных материалов после размол. Хороший размол древесины обеспечивает полноту проникновения реагентов, сокращает продол-

жительность экстракции продуктов и способствует более полному извлечению.

Изучена возможность использования механохимической активации древесины лиственницы для повышения выхода экстрагируемых кипящей водой АГ и ДКВ. Процесс экстракции осуществляли при подобранных условиях, обеспечивающих максимальный выход этих продуктов из неактивированной древесины (температура 100 °С, гидромодуль 8 : 1, продолжительность 1 ч).

Влияние продолжительности активации древесины лиственницы в вибрационной мельнице на выход АГ и ДКВ показано на рис. 2. Видно, что с ростом продолжительности механохимической обработки сырья с 1 до 2.5 мин выход этих продуктов возрастает. Известно, что на первых минутах механоактивации наблюдается значительное уменьшение размеров частиц растительных полимеров [9]. Это приводит к существенному повышению поверхности контакта твердой и жидкой фаз в процессе экстракции, облегчает диффузию реагентов и продуктов, способствует более полному переходу водорастворимых веществ в экстракт. При более продолжительном измельчении наблюдается снижение выхода АГ и ДКВ. Вероятные причины этого связаны с усилением процессов их деструкции при длительной механохимической обработке сырья, а также с возможной ассоциацией дисперсных частиц измельченной древесины в более крупные агломераты.

Исходя из полученных данных (см. табл. 1–3, рис. 1, 2), можно сделать вывод

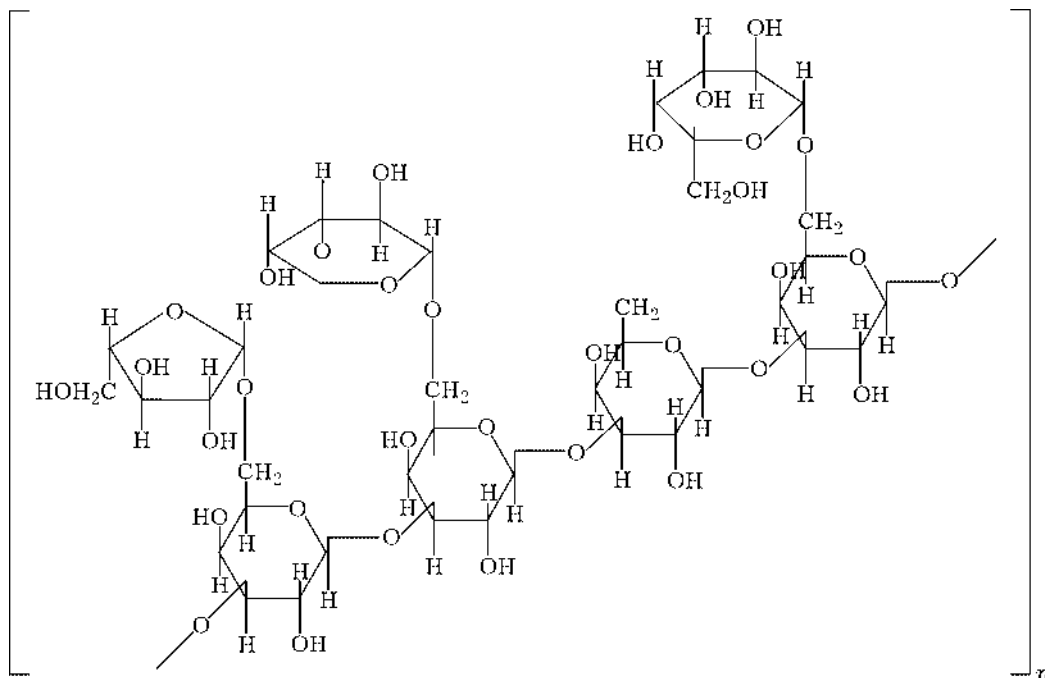


Рис. 3. Фрагмент структуры арабиногалактана.

о том, что оптимальные условия одновременного извлечения арабиногалактана и дигидрокверцетина из измельченной древесины лиственницы кипящей водой следующие: гидромодуль 8 : 1, продолжительность экстракции 1 ч, предварительная активация в вибрационной мельнице в течение 2.5 мин.

Идентификацию выделенного АГ осуществляли по данным элементного анализа, по содержанию пентозанов в его составе, а также с помощью метода ИК-спектроскопии.

Сравнение данных элементного анализа АГ сибирской лиственницы на углерод, водород и кислород с аналогичными данными для АГ, выделенного из даурской лиственницы, позволяет предположить, что в составе АГ сибирской лиственницы находится около 88 % галактозы и 12 % арабинозы, что соответствует формуле, приведенной на рис. 3.

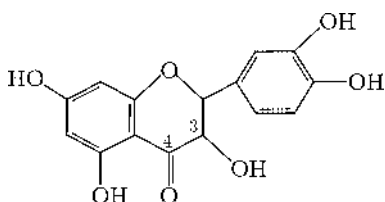


Рис. 4. Структура дигидрокверцетина.

Арабиногалактан представляет собой разветвленный полисахарид, в главной цепи которого остатки β-D-галактопиранозы связаны между собой в положении 1–3 (см. рис. 3). Главная цепь имеет ответвления – остатки β-L-арабинофуранозы, которые связаны с ней в положении 1–6. Анализ ИК-спектров позволяет предположить, что выделенный АГ является смесью продуктов с содержанием основного из них до 90 %. Температура плавления очищенного ДКВ составляет 235–242 °С, что соответствует данным работы [23]. Установлено, что его ИК-спектр соответствует спектру эталонного ДКВ. Структура ДКВ представлена на рис. 4.

Переработка твердого остатка экстракции древесины лиственницы

Изучена возможность делигнификации твердого остатка, образующегося после экстракционного выделения АГ и ДКВ из древесины лиственницы, смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора.

В ранее выполненном исследовании [15] процесс делигнификации древесины пихты с использованием этой смеси оптимизирован по

ТАБЛИЦА 4

Выход и степень полимеризации (СП) МКЦ, полученной из экстрагированной древесины лиственницы при различных температурах делигнификации и сольволиза (гидромодуль 15 : 1, продолжительность 2 ч, концентрация CH_3COOH 24.5 %, H_2O_2 6.4 %)

Образец	Температура делигнификации, °С	Температура сольволиза, °С	Выход МКЦ***, %	СП МКЦ
1*	130	130	90/33.4	134
2**	120	120	89/31.2	96

* Фракция $2 < d < 5$ мм после водной экстракции.

** Фракция $2 < d < 5$ мм после обработки в вибромельнице (5 мин.) и последующей водной экстракции.

*** В числителе выход МКЦ на а.с. целлюлозный продукт, в знаменателе – на а.с. древесину.

температуре, составу смеси, гидромодулю, продолжительности и концентрации катализатора. Установленные для древесины пихты оптимальные режимы использованы в процессе делигнификации экстрагированной древесины лиственницы (температура 120–130 °С, концентрация уксусной кислоты 21.5–26.4 %, пероксида водорода – от 4.2 до 6.4 %, серно-кислотного катализатора – 2 %, гидромодуль 10 : 1–15 : 1).

В указанных условиях с выходом 34.6 % от массы абсолютно сухого сырья образуется волокнистый продукт, содержащий 82.8 % целлюлозы и 3.8 % остаточного лигнина. Полученный целлюлозный продукт с низким содержанием остаточного лигнина содержит кристаллическую и аморфную целлюлозу. Для его переработки в МКЦ использована сольволизная обработка смесью уксусной кислоты и пероксида водорода, способствующая гидролитичес-

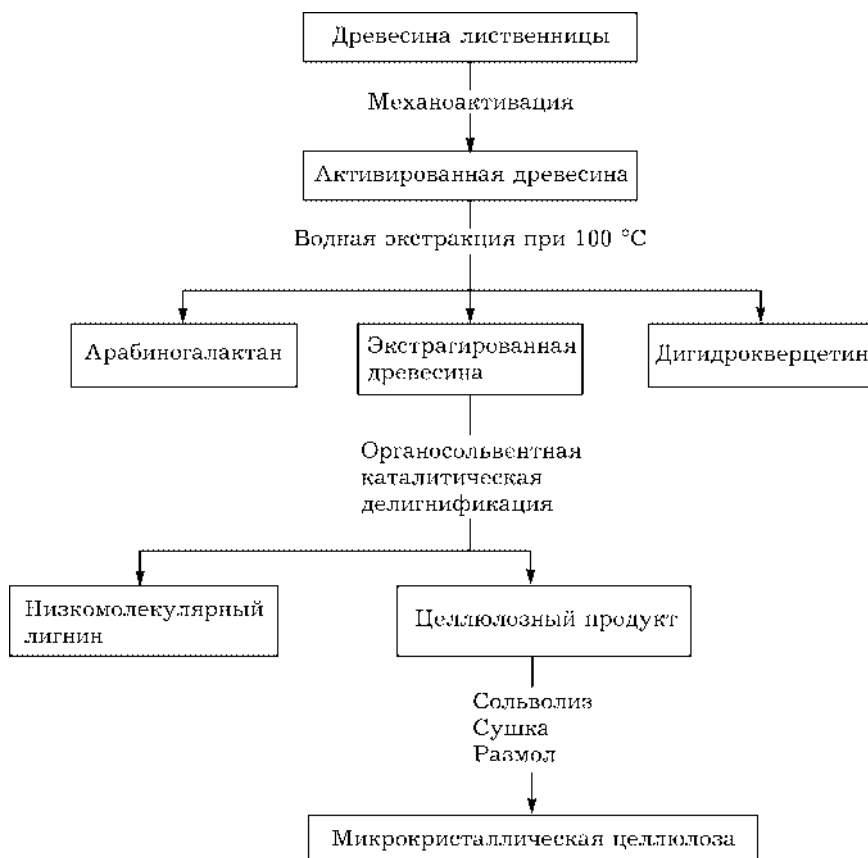


Рис. 5. Схема комплексной переработки древесины лиственницы в арабиногалактан, дигидрокверцетин, микрокристаллическую целлюлозу и низкомолекулярный лигнин.

кому расщеплению аморфной целлюлозы. Данные о влиянии температуры процессов делигнификации и сольволиза экстрагированной древесины лиственницы, а также ее механохимической активации на выход и степень полимеризации (СП) МКЦ приведены в табл. 4.

Как следует из полученных данных, выход МКЦ составляет 31.2–33.4 % от массы абсолютно сухой древесины лиственницы. Степень полимеризации МКЦ варьируется от 96 до 134 и соответствует СП МКЦ из хлопка.

Механоактивация экстрагированной древесины лиственницы в вибромельнице в течение 5 мин позволяет снизить температуру процессов получения МКЦ со 130 до 120 °С без существенного уменьшения ее выхода, а также снизить степень полимеризации МКЦ до 96. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии и Фурье ИК-спектроскопии, надмолекулярная структура полученной МКЦ аналогична структуре товарной МКЦ, получаемой из хлопкового сырья и высококачественной древесной целлюлозы.

В процессе каталитической делигнификации древесины лиственницы смесью $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ образуются низкомолекулярный лигнин (НМЛ) и разнообразные фенольные соединения. Изучение их состава и потенциальных областей применения является предметом дальнейшего исследования.

На основании результатов выполненного исследования предложена схема комплексной переработки древесины лиственницы в АГ, ДКВ, МКЦ и НМЛ (рис. 5).

При использовании оптимальных условий стадий водной экстракции, делигнификации и сольволиза выход продуктов составил, % от массы абсолютно сухой древесины: АГ 20.3; ДКВ 0.81; МКЦ 31.2; НМЛ 12.1. Получаемый низкомолекулярный лигнин химически более активный, чем лигнин гидролизных производств, и перспективен для использования в процессах производства фенолформальдегидных смол и пластиков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана целесообразность применения способов активации древесины лиственницы, основанных на кратковременной обработке

сырья в вибромельнице и перегретым водяным паром для повышения степени извлечения водорастворимых веществ.

Установлено, что активирующая обработка изменяет соотношение основных компонентов древесины. Наиболее значительное влияние на химический состав древесины оказывает активация перегретым паром. Обработка древесины в вибромельнице снижает содержание целлюлозы, в то время как обработка паром при 240 °С увеличивает содержание целлюлозы и лигниновых веществ в активированной древесине.

Осуществлен подбор условий активации древесины лиственницы и ее последующей водной экстракции, обеспечивающих максимальный выход АГ и ДКВ.

Показана возможность переработки экстрагированной древесины лиственницы в МКЦ с использованием процесса органосольвентной делигнификации смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора. По своим характеристикам полученная микрокристаллическая целлюлоза близка к товарной МКЦ, производимой из хлопкового сырья и высококачественной древесной целлюлозы.

Предложена схема комплексной переработки древесины лиственницы в АГ, ДКВ, МКЦ и фенольные продукты, в которой отсутствуют экологически опасные реагенты.

Авторы выражают благодарность программе «Университеты России» (проект УР № 05.01.012) и Интеграционной программе СО РАН (проект № 33) за финансовую поддержку выполненного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 С. Я. Долгодворова, Г. Н. Черняева, Биологические ресурсы лесов Сибири, изд. Ин-та леса и древесины СО АН СССР, Красноярск, 1980.
- 2 В. К. Колхир, Н. А. Тюкавкина, В. А. Быков, *Хим.-фармацевт. журн.*, 9 (1995) 61.
- 3 А. Е. Clarke, R. U. Anderson, V. A. Stone, *Phytochemistry*, 18 (1979) 521.
- 4 Е. Н. Медведева, В. А. Бабкин, Л. А. Остроумова, *Химия древесины*, 1 (2003) 27.
- 5 В. А. Бабкин, Л. А. Остроумова, С. Г. Дьячкова и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 5 (1997) 105.
- 6 Пат. 2165416 РФ, 2000.
- 7 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1979.
- 8 А. В. Душкин, *Химия в интересах устойчивого развития*, 12 (2004) 251.

- 9 О. И. Ломовский, Там же, 2 (1994) 473.
- 10 И. В. Микушина, А. Б. Троицкая, А. В. Душкин, Н. Г. Базарнова, Там же, 10 (2002) 443.
- 11 И. В. Микушина, А. Б. Троицкая, А. В. Душкин и др., Там же, 11 (2003) 365.
- 12 Н. R. Bungay, M. A. Garcia, B. E. Foody, *Biotechnol. Bioeng.*, 25 (1983) 121.
- 13 Н. Н. Brownell, E. K. Yu, J. N. Saddler, *Ibid.*, 28 (1986) 792.
- 14 В. N. Kuznetsov, S. A. Kuznetsova, V. G. Danilov *et al.*, *Catal. Today*, 75 (2002) 211.
- 15 С. А. Кузнецова, В. Г. Данилов, Б. Н. Кузнецов и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 11 (2003) 141.
- 16 Г. А. Петропавловский, Н. Е. Котельников, *Химия древесины*, 6 (1979) 3.
- 17 С. Vasiliu-oprea, J. Nicoleanu, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 32 (1993) 181.
- 18 S. A. Kuznetsova, V. G. Danilov, N. B. Alexandrova *et al.*, Proc. 12th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Madison, USA, 2003, pp. 135–139.
- 19 В. N. Kuznetsov, V. G. Danilov, S. A. Kuznetsova *et al.*, *Ibid.*, pp. 139–143.
- 20 В. N. Kuznetsov, A. A. Efremov, V. A. Levdansky *et al.*, *Bioresour. Technol.*, 58 (1996) 181.
- 21 А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович, Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы, Экология, Москва, 1991.
- 22 Н. Н. Трофимова, В. А. Бабкин, М. М. Черемиз, *Химия растительного сырья*, 2 (2002) 53.
- 23 G. V. Nair, E. Rudloff, *Canad. J. Chem.*, 38 (1960) 177.