

Д.А. Кошелева, В.В. Вольхин

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

Е.И. Курбатов

ООО «Торговый дом «Биопрепарат»» (г. Москва)

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ЕЕ ГИДРОЛИЗА

Исследовано влияние предварительной термохимической обработки на результаты кислотного и ферментативного гидролиза березовой древесины. Согласно данным ИК-фурье-спектроскопии и метода дифракции рентгеновского излучения, термохимическая активация и последующий гидролиз оказывают значительное воздействие на структуру древесины и приводят к повышению ее реакционной способности по отношению к целлюлазным ферментам. Предложенный метод позволяет сократить продолжительность автоклавной обработки сырья и улучшить его ферментативную конверсию в растворимые сахара.

Последние десятилетия отмечены бурным развитием технологий производства альтернативных видов топлива. Необходимость перехода к топливам нового поколения обусловлена рядом причин: дисбалансом между растущими объемами энергопотребления и исчерпаемостью природного сырья, ежегодным увеличением цен на нефть, высокими затратами на обустройство новых месторождений, экологическими проблемами.

В мировой практике широко применяются биотоплива различных видов, среди которых признанным лидером считается биоэтанол [1]. В качестве сырья для его производства наиболее часто используют пищевые ресурсы, что порождает проблему гуманитарного характера [2]. В связи с этим актуальны идеи получения биотоплива из возобновляемого непищевого сырья, важнейшим из которых является растительная биомасса [2–4]. Ежегодно на планете синтезируется в среднем 170–200 млрд т

сухого вещества растений, что в пересчете на нефтяной эквивалент составляет около 70–80 млрд т [3]. Только на территории России произрастает более 20 % мировых запасов леса, при этом значительная часть древесных ресурсов используется нерационально [3, 4]. Отходы и растительная биомасса в целом обладают большим потенциалом, с точки зрения получения биотоплива.

Вместе с тем на пути производства биоэтанола из лигноцеллюлозного сырья имеется немало проблем [2, 5], связанных, в первую очередь, с особенностями строения этих биополимеров. Лигноцеллюлозный материал представляет собой сложный комплекс, состоящий из трех ключевых компонентов – целлюлозы (40–50 %), гемицеллюлоз (25–35 %) и лигнина (15–30 %) [5]. Гемицеллюлоза и лигнин, формирующие между собой разветвленные межмолекулярные эфирные связи, образуют защитную оболочку вокруг волокон целлюлозы. Кроме того, от 50 до 90 % самой целлюлозы обладают высокой кристалличностью [5]. Эти и другие факторы обуславливают крайне низкую реакционную способность биомассы по отношению к ферментативному гидролизу. Показано, что степень ферментативной конверсии лигноцеллюлозы не превышает 10–15 % [5, 6]. Поэтому для повышения скорости ферментативного гидролиза целлюлозы проводят предварительную обработку лигноцеллюлозного сырья [7, 8].

В настоящее время применяются различные методы предварительной обработки, направленные на разрушение лигноцеллюлозного комплекса с выделением из него гемицеллюлоз и лигнина, разрыхление кристаллоподобной структуры целлюлозы и др. [6]. Ни один из существующих методов не является универсальным, но весьма приемлемой считается химическая предобработка лигноцеллюлозы [9].

Нами ранее [10] проведено сравнительное исследование двух методов химической предобработки древесины березы – кислотного (раствором 1–2 % H_2SO_4) и щелочного (раствором 1 % $NaOH$) гидролиза. Результаты ИК-спектроскопического анализа структуры образцов до и после предобработки и кинетические зависимости выхода редуцирующих веществ (РВ) в раствор указали на предпочтительность использования кислотного катализатора. Но, как показали результаты исследования, процесс кислотного гидролиза древесины имеет серьезный недостаток – длительность и, следовательно, высокие энергозатраты. При этом требуется использовать весьма дорогостоящее автоклавное оборудование, работающее под давлением.

В связи с этими обстоятельствами нами предложено использовать предварительную термохимическую обработку древесины березы в качестве метода ее активации применительно к кислотному гидролизу в автоклаве. Преимущества указанной предобработки заключаются в сокращении энергических затрат при проведении гидролиза древесины в автоклаве. Положительный результат достигается за счет проведения предобработки в более простом, недорогом и безопасном оборудовании. Одновременно с этим появляются возможности для получения из древесины и ее компонентов ряда ценных продуктов [4, 11–12].

Цель данного исследования – изучить влияние условий предварительной термохимической обработки березовой древесины на протекание кислотного гидролиза в автоклаве и последующую ферментативную конверсию предобработанной древесины.

Методики эксперимента. Растительные субстраты. Объектами исследования служили лесопильные отходы березовой древесины (размер фракций – 2–4,5 мм). Анализ состава образцов древесины выполняли в соответствии с методиками, принятыми в химии растительного сырья [5, 13]. Содержание основных компонентов в древесине березы следующее (мас. %): легкогидролизуемые полисахариды – 28,0, трудногидролизуемые полисахариды – 44,0, пентозаны – 25,0, лигнин – 24,0, экстрактивные вещества – 2,5. Полученные результаты оказались весьма близкими к литературным данным [5].

Предварительная обработка древесины. Обработку древесины выполняли, используя следующие типы образцов: пропитанные 1 % (мас.) H_2SO_4 ; пропитанные 1 % H_2SO_4 и высушенные при 60 °С; без пропитки H_2SO_4 (исходный опил). Обработку древесины проводили в реакторе объемом 100 мл, погруженном в нагретый термостат. Температуру варьировали от 150 до 170 °С. Продолжительность обработки составляла 15–45 мин.

Скорость гидролиза полисахаридов разбавленными кислотами зависит от площади соприкосновения катализатора (H_2SO_4) с древесиной. Для облегчения диффузии кислоты в глубь субстрата и повышения ее гидролизующей способности проведены эксперименты с использованием образцов древесины, пропитанных 5 и 1 % (мас.) H_2SO_4 , соответственно. С образцами, пропитанными 5 % H_2SO_4 , проводили нагревание в аналогичных условиях, но при 130 °С в течение 30 мин. Образцы, пропитанные 1 % H_2SO_4 , подвергли трехциклической обработке. Каждый цикл осуществляли при 150 °С в течение 25 мин, после которого образцы

пропитывали новой порцией 1 % H₂SO₄. Избыток кислоты после пропитки древесины удаляли фильтрованием.

Описанные эксперименты выполнены в инертной атмосфере (N₂) во избежание окисления древесины кислородом воздуха при нагревании.

Далее проводили гидролиз древесины, включая образцы без и после термохимической обработки, с использованием 1 % (мас.) H₂SO₄ в автоклаве ВК-75 при соблюдении условий: гидромодуль Г = 8, 121 °С, время гидролиза 40 мин (табл. 1). Суспензии после гидролиза фильтровали на воронке Бюхнера со стеклянным пористым фильтром (класс пор 160). В гидролизатах определяли концентрацию РВ эбулиостатическим методом [13]. Твердые остатки после фильтрования промывали горячей водой до отрицательной реакции по метиловому оранжевому, высушивали на воздухе в течение суток и исследовали методами ИК-фурье-спектроскопии и рентгенофазового анализа [5, 14, 15].

Таблица 1

Условия подготовки и предварительной обработки древесины березы

Подготовка образцов	Нагревание		Гидролиз с 1 % H ₂ SO ₄ в автоклаве (Г = 8, 121 °С, 40 мин)	Условное обозначение образцов
	T, °С	t, мин		
Исходный опил	–	–	–	А
Исходный опил	–	–	+	Б
Исходный опил	150	15	+	В-150-15
	150	30	+	В-150-30
	150	45	+	В-150-45
	160	15	+	В-160-15
	170	15	+	В-170-15
Пропитка 1 % H ₂ SO ₄	150	15	+	Г-150-15
	150	30	+	Г-150-30
	150	45	+	Г-150-45
	160	15	+	Г-160-15
	170	15	+	Г-170-15
Пропитка 1 % H ₂ SO ₄ , сушка при 60 °С	150	15	+	Д-150-15
	150	30	+	Д-150-30
	150	45	+	Д-150-45
	160	15	+	Д-160-15
	170	15	+	Д-170-15
Пропитка 5 % H ₂ SO ₄	130	30	+	Е-130-30
Пропитка 1 % H ₂ SO ₄	150	25*3	+	Ж-150-25*3

Примечание: «–» – отсутствие обработки; «+» – наличие обработки; *3 – трехциклическая обработка

Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-2 (излучение $\text{CuK}\alpha$) со скоростью 4 град/мин, в диапазоне углов $2\theta = 9\text{--}35^\circ$. Изменение структуры древесины до и после обработки характеризовали индексом кристалличности (ИК), который вычисляли по формуле [5, 6, 15]:

$$\text{ИК} = \frac{I_{002} - I_a}{I_{002}} 100 \%,$$

где I_{002} и I_a – расстояние от базовой линии до вершины пика при углах дифракции $2\theta \approx 22^\circ$ и $2\theta \approx 19^\circ$, соответственно.

Запись ИК-спектров проводили с помощью ИК-фурье-спектрометра Nicolet 380 (ThermoScientific, США), снабженного приставкой однократного неполного внутреннего отражения, с кристаллом ZnSe, в диапазоне волновых чисел от 4000 до 600 см^{-1} . При этом не требовалась специальная подготовка образцов.

Ферментативный гидролиз субстратов. После предварительной обработки выполняли гидролиз древесины с использованием ферментного комплекса «Целлозим ультра» с целлюлазной активностью 520 ед/г (производитель – ДП «Энзим», Украина), любезно предоставленного ООО «Торговый дом “Биопрепарат”» (г. Москва). Реакцию проводили при температуре 55 °С, рН 5,5 (0,2 М ацетатный буфер) и постоянном перемешивании реакционной смеси со скоростью 200 об/мин. Концентрация субстрата в смеси составляла 75 г/л (в пересчете на сухое вещество). Ферментный препарат добавляли в количестве 3,0 % от массы субстрата. Контрольным служил эксперимент, в котором вместо раствора ферментного препарата добавляли соответствующее количество буферного раствора. Через 24 ч гидролиза субстраты отделяли от растворов фермента фильтрованием на воронке Бюхнера со стеклянным пористым фильтром (класс пор 160) и высушивали на воздухе. Далее с субстратами проводили повторный ферментативный гидролиз в тех же условиях, но с добавлением свежей порции фермента. В гидролизатах измеряли концентрацию РВ, как указано выше.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Поскольку основными компонентами гидролизата являются сахара, поэтому в качестве параметра, контролирующего течение гидролиза древесины, принимали выход РВ из твердой фазы в раствор. Результаты предварительной обработки древесины представлены в табл. 2. Выход РВ выражен в процентах от массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.).

Влияние термохимической обработки древесины на выход РВ

Образцы	Выход РВ, % от а.с.д.	Образцы	Выход РВ, % от а.с.д.	Образцы	Выход РВ, % от а.с.д.
Б	4,72				
В-150-15	3,96	Г-150-15	6,00	Д-150-15	7,80
В-150-30	5,86	Г-150-30	9,59	Д-150-30	2,78
В-150-45	6,30	Г-150-45	8,91	Д-150-45	1,28
В-160-15	4,23	Г-160-15	8,16	Д-160-15	6,16
В-170-15	4,25	Г-170-15	6,88	Д-170-15	3,78

Как показывают полученные данные, термическая обработка (ТХО) по-разному влияет на исследуемые образцы. Так, в образцах серии В эффект ТХО слабо выражен ввиду отсутствия кислотного катализатора. Тем не менее с увеличением продолжительности обработки выход РВ повышается на 20–30 % (при 150 °С). Скорее всего, это связано с частичным удалением влаги, содержащейся в сырье, что облегчает проникновение кислоты в поры древесины. Для более значимого скачка РВ, вероятно, требуется большее время ТХО, не исключается также возможность применения более высоких температур (200 °С и более) при обработке биомассы.

Наилучший эффект, с точки зрения выхода РВ в раствор, достигнут в образце Г-150-30 при 150 °С и 30-минутной ТХО (количество РВ составило 9,59 %, что в 2 раза выше по сравнению с контролем). Данные химического анализа свидетельствуют в пользу того, что для образцов серии Г основным процессом термокаталитических превращений в диапазоне исследуемых температур и в присутствии H₂SO₄ является гидролиз полисахаридов. Положительное воздействие ТХО на гидролиз с учетом особенностей подготовки образцов может быть объяснено следующим образом. Как известно, одним из методов предобработки биомассы является паровой взрыв, который обычно проводят путем нагревания материала до 160–260 °С (при соответствующем давлении) в течение короткого времени, после чего давление резко сбрасывают до атмосферного. При этом происходит разрыв связей в структуре лигноцеллюлозной матрицы, наблюдается разложение гемицеллюлоз и трансформация лигнина [16, 17]. Можно предполагать, что ТХО позволяет спровоцировать картину, напоминающую паровой взрыв, т.е. влага древесины (раствор кислоты в воде), переходя в состояние насыщенного пара при повышенных температурах, создает давление в капиллярах материала, что способствует гидролизу полисахаридов [17].

Для образцов серии Д характерна обратная ситуация – выход РВ уменьшается с повышением температуры обработки. По-видимому, во время предварительной сушки биомассы, пропитанной H_2SO_4 , содержание кислоты в порах древесины существенно возрастает. В результате происходит гидролиз биомассы под действием более концентрированной кислоты. Но высокая концентрация H_2SO_4 в сочетании с повышенной температурой ускоряет реакцию дегидратации углеводов, что порождает процессы обугливания и распада образующихся сахаров и, соответственно, понижает выход РВ.

Для облегчения диффузии H_2SO_4 внутрь древесины и повышения эффективности ТХО проведено исследование влияния концентрации H_2SO_4 , выбранной для пропитки, и числа циклов ТХО на изменение выхода РВ при кислотном гидролизе. Результаты эксперимента показаны на рис. 1. Выход РВ выражен в процентах от массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.).

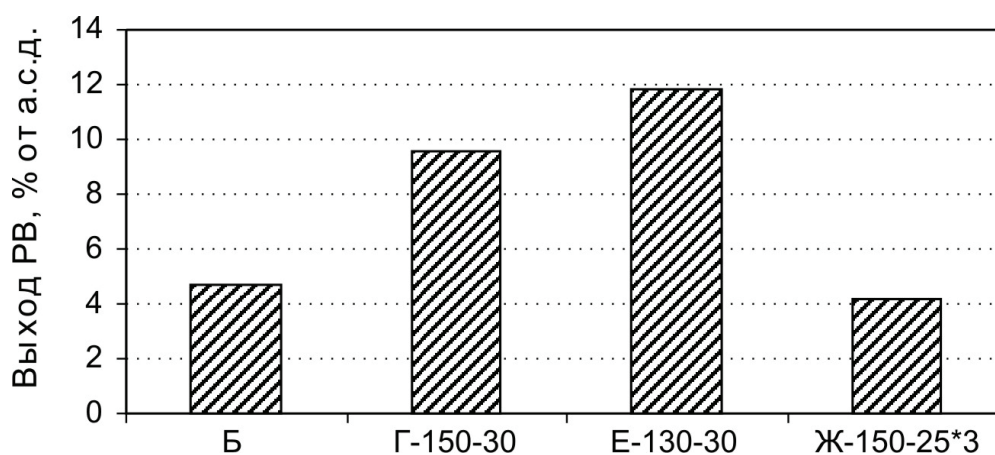


Рис. 1. Выход РВ при химической обработке образцов березовой древесины

Согласно представленной гистограмме, использование для пропитки древесины раствора H_2SO_4 более высокой концентрации (5 %) повышает способность биомассы к гидролизу – выход РВ возрастает в 2,5 раза по сравнению с обычным автоклавным гидролизом (образец Б). При этом обработка древесины, пропитанной 5 % H_2SO_4 , не приводит к обугливанию полисахаридов, о чем свидетельствует интенсивное образование сахаров.

Необычными оказались результаты, полученные при использовании трехциклической ТХО древесины. Так, выход РВ в древесине, прошедшей 3 цикла ТХО (образец Ж-150-25*3), оказался ниже в 2,3 раза по сравнению с древесиной, подвергнутой 1 циклу ТХО (образец Г-150-30).

Предположительно, каждый цикл ТХО древесины приводил к частичной потере материалом гемицеллюлоз, так как эти полисахариды распадаются в кислой среде при 100 °С. Следовательно, во время автоклавной обработки происходил гидролиз лишь остаточных гемицеллюлоз, еще сохранившихся в сырье после ТХО. Скорее всего, по этой причине зафиксирована весьма низкая концентрация РВ в растворе, полученном после автоклавного гидролиза многократно обработанной древесины.

Для выявления изменений в составе и структуре березовой древесины, произошедших в результате воздействия на нее повышенных температур, был проведен ИК-спектроскопический анализ материала до и после предварительной обработки. ИК-спектры исследуемых образцов древесины березы приведены на рис. 2 (длинноволновая часть спектра не показана).

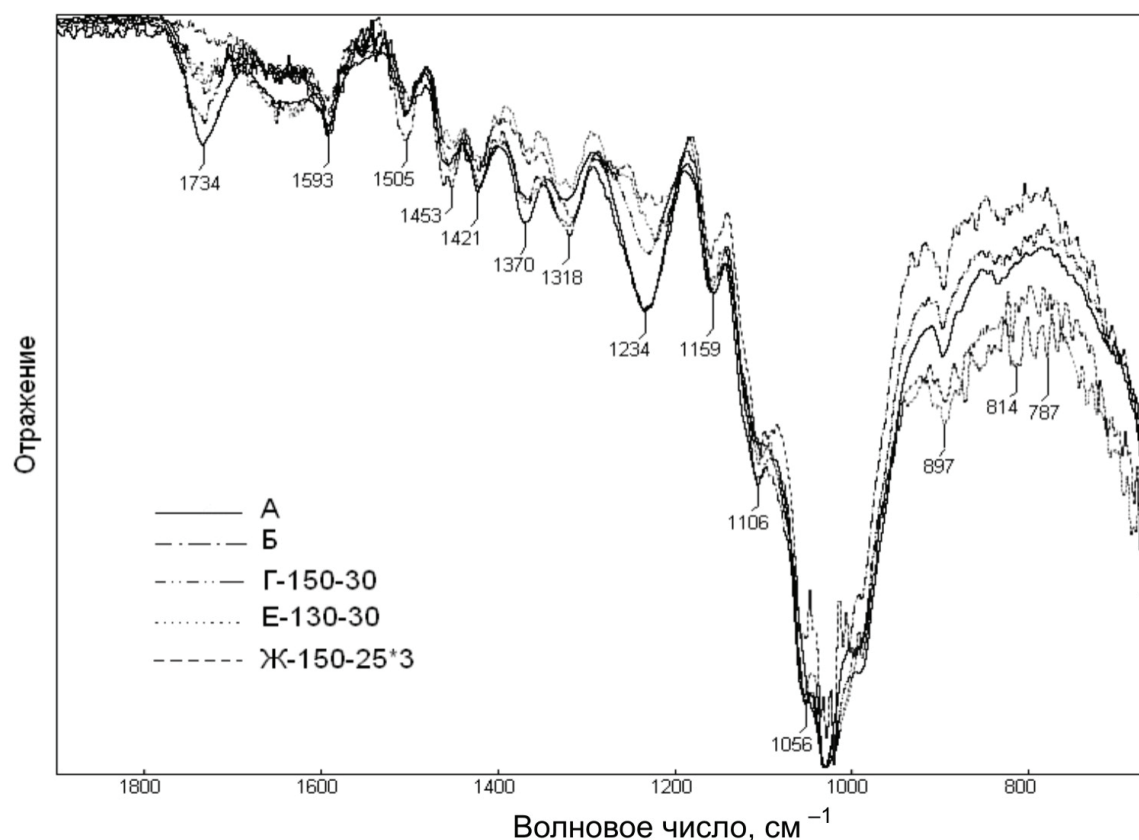


Рис. 2. ИК-фурье-спектры образцов березовой древесины

Основные изменения в представленных образцах сводятся к следующему. Во-первых, ТХО древесины приводит к значительному снижению в ней доли ксилана. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности полосы при 1734 см⁻¹, характеризующей колебания С=О-связей в сложноэфирной группе уроновых кислот, в образцах

Г-150-30, Е-130-30, Ж-150-25*3. Более того, в образце Ж-150-25*3 происходит почти полное погашение данной полосы. Помимо этого ослабляется полоса при 1370 см^{-1} , свойственная колебаниям в ацильных группах (минимальная интенсивность зафиксирована в образцах Е-130-30, Ж-150-25*3). Выявленные изменения согласуются с выводами, сформулированными по результатам химического анализа, т.е. увеличение выхода РВ в раствор при ТХО обусловлено экстракцией гемицеллюлоз, а именно ксилана. Нетрудно заметить, что указанные изменения практически не проявляются в образцах, подвергнутых автоклавному гидролизу без его предварительной активации. Это позволяет говорить о том, что именно за счет ТХО древесины достигается наиболее полный переход ксилана из твердой фазы в раствор.

Во-вторых, в ИК-спектре образцов древесины, прошедших ТХО, несколько понизилась интенсивность полос, свойственных целлюлозе, в области $1455\text{--}1453$ и при 1421 см^{-1} (особенно в образцах Е-130-30, Ж-150-25*3). В то же время происходит усложнение спектра в области $950\text{--}770\text{ см}^{-1}$ с одновременным усилением интенсивности полосы при 897 см^{-1} (прежде всего, в образцах Е-130-30, Ж-150-25*3), что, как правило, наблюдается при химической и механической модификации целлюлозы. Сравнивая интенсивности полос при 1421 и 897 см^{-1} , нельзя однозначно говорить об аморфизации целлюлозы. По-видимому, наблюдаемые изменения отражают процессы, затрагивающие лигноцеллюлозный комплекс в целом. На наш взгляд, ТХО приводит к разрушению стойкой лигноцеллюлозной матрицы, что способствует разрыхлению структуры древесины. По этой причине в ИК-спектрах происходит одновременное снижение интенсивности полосы «кристалличности» (1421 см^{-1}) и повышение интенсивности полосы «аморфности» (897 см^{-1}) [14].

В-третьих, претерпевает определенные перестройки структура лигнина. Об этом свидетельствует снижение интенсивности полос при 1593 и 1505 см^{-1} , отражающих колебания в сирингильных и гваяцильных единицах лигнина, соответственно. Более того, происходит выравнивание этих полос по интенсивности, что говорит об изменении окружения бензольного кольца в молекуле лигнина. Также происходит резкое уменьшение полосы при 1234 см^{-1} , отражающей колебания сирингильного кольца, что, возможно, связано с его деметилированием [14]. Описанные эффекты в наибольшей степени проявляются в образцах Г-150-30, Е-130-30, Ж-150-25*3, что, вероятно, связано с глубиной протекания в них термokatалитических превращений.

Поскольку кристалличность биомассы является одним из важных факторов, влияющих на реакционную способность субстрата при ферментативном гидролизе, поэтому рассмотрено влияние предварительной обработки на изменение структурной упорядоченности древесины. На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов березовой древесины до и после применения различных видов предварительной обработки.

Рентгенограммы исследованных образцов содержат четко выраженный пик при угле дифракции $2\theta \approx 22^\circ$, который служит индикатором кристаллического состояния целлюлозы и характеризует долю регулярно упакованных молекул [15]. Кроме этого максимума наблюдаются частично наложенные друг на друга пики, располагающиеся при углах дифракции $2\theta = 13; 16; 25^\circ$. Такие особенности представленных дифракционных картин могут быть обусловлены чередованием аморфных и кристаллических участков в целлюлозе, а также наличием межмолекулярных взаимодействий с другими компонентами древесины – гемицеллюлозами и лигнином.

На основании полученных рентгенограмм определены значения индекса кристалличности (ИК) для анализируемых образцов: А – 54, Б – 74, Г-150-30 – 67, Е-130-30 – 64, Ж-150-25*3 – 65.

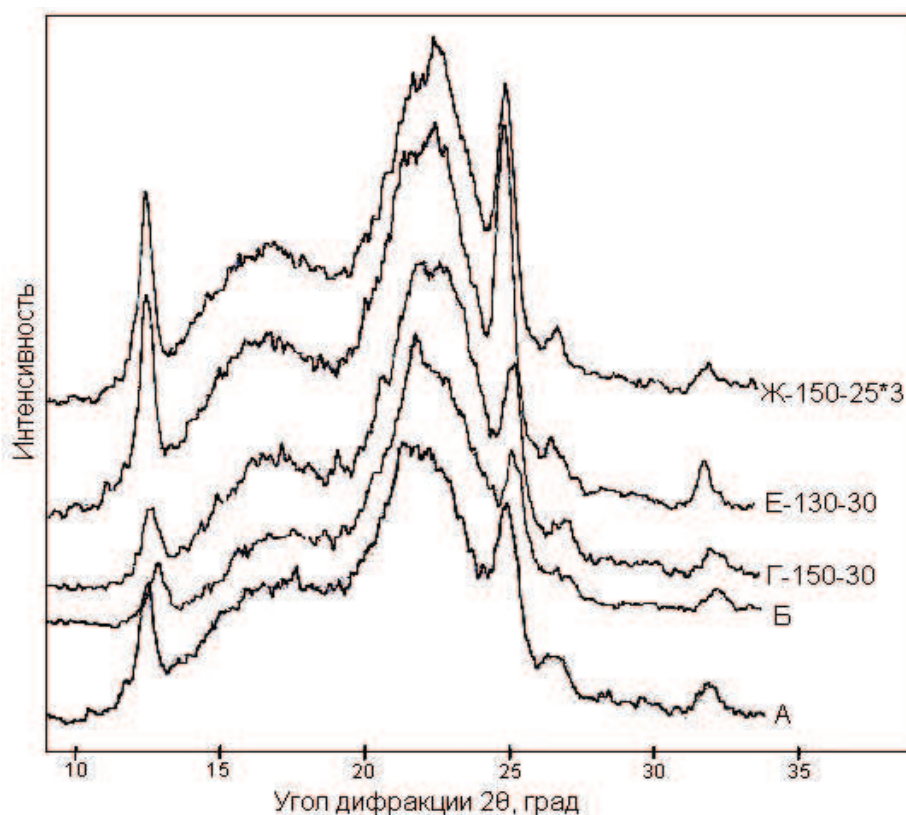


Рис. 3. Рентгенограммы образцов березовой древесины

Результаты рентгенофазового анализа показывают некоторое увеличение степени кристалличности в древесине, подвергнутой предварительной обработке (образцы Б, Г-150-30, Е-130-30, Ж-150-25*3) по сравнению с исходной древесиной, не прошедшей обработку (образец А). Кроме того, в случае применения ТХО степень кристалличности оказалась практически одинаковой (ИК = 64–67 %), но меньшей, чем при использовании обычного автоклавного гидролиза древесины без его предварительной термической активации (ИК = 74 %). Явление повышения кристалличности биомассы после предварительной обработки отмечалось в ряде других работ [18]. Согласно данным химического и ИК-фурье-спектроскопического анализов, главный эффект ТХО древесины заключается в гидролизе ксилана и трансформации в составе лигнина. Оба этих компонента обладают аморфной структурой по отношению к целлюлозе. Очевидно, что вывод о повышении кристалличности на основе дифракционных картин может быть связан с удалением из состава древесины более аморфных компонентов – гемицеллюлоз и лигнина во время предварительной обработки и повышением относительного содержания кристаллического компонента – целлюлозы [15, 16]. Кроме того, возможна и частичная рекристаллизация самой целлюлозы, в результате которой происходит ее переход в высокоупорядоченное состояние за счет перераспределения водородных связей в структуре [5]. Но, несмотря на повышение доли кристаллических фрагментов в древесине за счет ТХО, разрушается экран вокруг волокон целлюлозы, образованный гемицеллюлозами и лигнином, который препятствует проникновению ферментов в субстрат, и устранение его, в конечном счете, повышает ферментативную конверсию биомассы.

Для оценки способности древесины подвергаться ферментативной конверсии проводили ферментативный гидролиз растительных субстратов (без и после предварительной обработки). В качестве предобработанных субстратов выбраны образцы Е-130-30 и Ж-150-25*3, так как в их структуре зарегистрированы наиболее глубокие изменения при ТХО. В качестве критерия осахаривающей способности ферментного препарата принимали выход РВ в раствор после 24 ч гидролиза. Результаты осахаривания образцов древесины представлены на рис. 4.

Из полученных данных видно, что исходная древесина, не прошедшая предварительную обработку, подвергается ферментативному гидролизу лишь в небольшой степени. Этого можно было ожидать, так как ассоциация полисахаридов друг с другом и с лигнином препятству-

ет ферментативной конверсии древесной целлюлозы. Кроме того, молекулы ферментов могут сорбироваться на лигнине, что снижает их активность. Уменьшение скорости ферментативного гидролиза может также происходить в результате образования продуктов, ингибирующих протекание ферментативных реакций.

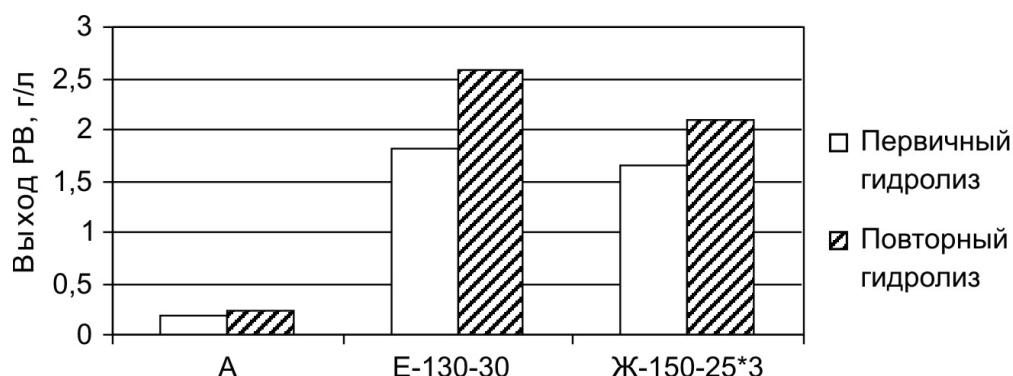


Рис. 4. Выход РВ при ферментативном гидролизе образцов березовой древесины

Однако ТХО древесины повышает ее реакционную способность. В частности, в обработанных образцах E-130-30 и Ж-150-25*3 выход РВ повышается в 9,5 и 8,7 раза, соответственно, по сравнению с исходной древесиной. Согласно проведенным исследованиям, после ТХО наиболее эффективно протекает кислотный гидролиз – из древесины высвобождается значительная доля гемицеллюлоз в виде ксилана, нарушается целостность лигнина, что, в конечном счете, способствует разрыхлению лигноуглеводной структуры. Очевидно, эти трансформации не могут не улучшить доступность биомассы для ферментов.

Вместе с тем концентрация РВ в полученных гидролизатах при выбранной продолжительности процесса оказалась низкой. Предположительно, такие результаты связаны с характеристиками используемого ферментного препарата, а именно с его слабой целлюлазной активностью, недостаточной для эффективного гидролиза древесины в условиях проведения эксперимента. Поэтому был проведен повторный ферментативный гидролиз исследуемых образцов. Как и следовало ожидать, выход РВ при осахаривании необработанной древесины не изменился. Напротив, в случае гидролиза образцов E-130-30 и Ж-150-25*3, подвергнутых ТХО, выход РВ после повторного ферментативного гидролиза увеличился на 43 и 27 %, соответственно, по сравнению с результатами первичного ферментативного гидролиза данных образцов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что, во-первых, ТХО оказывает поло-

жительное воздействие на структуру березовой древесины и может служить методом ее подготовки к ферментативной конверсии и, во-вторых, для дальнейшего роста выхода РВ требуется препарат, обладающий более высокой целлюлазной активностью по отношению к субстрату.

Таким образом, проведенное исследование показало, что метод ТХО древесины позволяет сократить продолжительность предобработки сырья в автоклаве в несколько раз благодаря интенсификации процессов гидролиза полисахаридов, а также достигнуть большей эффективности подготовки биомассы к осахариванию и конверсии в этанол.

Список литературы

1. Balat M. Global Bio-fuel Processing and Production Trends // *Energy Exploration and Explortation*. – 2007. – Vol. 25, № 3. – P. 195–218.

2. Kumar R., Singh S., Singh O.V. Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives // *Ind. Microbiol. Biotechnol.* – 2008. – Vol. 35. – P. 377–391.

3. Успехи и проблемы производства альтернативных источников топлива и химического сырья. Пиролиз биомассы / Д.Л. Рахманкулов [и др.] // *Башкир. хим. журн.* – 2008. – Т. 15, № 2. – С. 36–52.

4. Кузнецов В.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2004. – Т. XLVIII, № 3. – С. 4–20.

5. Сеницын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. – 224 с.

6. Голязимова О.В., Политов А.А., Ломовский О.И. Механическая активация ферментативного гидролиза лигноцеллюлозы // *Химия растительного сырья*. – 2009. – № 2. – С. 59–63.

7. Mosier N. Futures of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass // *Bioresource Technology*. – 2005. – Vol. 96. – P. 673–686.

8. Silverstain R.A. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks // *Bioresource Technology*. – 2007. – Vol. 98. – P. 3000–3011.

9. Hamelinck C.N., G. van Hooijdonk, Faaij A.P.C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term // *Biomass and Bioenergy*. – 2005. – Vol. 28. – P. 384–410.

10. Кошелева Д.А., Вольхин В.В. Выбор метода и условий предобработки отходов березовой древесины при их подготовке к процес-

су биоконверсии в этанол // Вестник ПГТУ. Химия и биотехнология. – Пермь, 2009. – № 10. – С. 5–15.

11. Ефремов А.А., Первышина Г.Г. Получение леволиновой кислоты из лигноцеллюлозного сырья в присутствии катализаторов кислотного типа // Химия растительного сырья. – 1999. – № 4. – С. 61–75.

12. Исследование процессов каталитической переработки растительного сырья в целлюлозу и ароматические оксиальдегиды / И.А. Козлов [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 213–226.

13. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

14. Методы исследования древесины и ее производных / под ред. Н.Г. Базарновой. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. – 160 с.

15. Барышников С.В., Шарыпов В.И., Жижаев А.М. Изменения структурной упорядоченности древесины осины в процессе ее механохимической активации и гидролиза // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2. – 2010. – № 3. – С. 120–127.

16. New process of maize stalk amination treatment by steam explosion/ Hongzhang Chen [et al.] // Biomass and Bioenergy. – 2005. – № 28. – P. 411–417.

17. Optimization of the Thermal Dry Treatment To Enhance the Enzymatic Hydrolysis of a Spent-Sawdust Matrix Used for *Grifola frondosa* Cultivation/ Akihiro Hiden [et al.] // Energy & Fuels. – 2008. – Vol. 22, № 1. – P. 120–122

18. Tae Hyun Kim, Yoon Y. Lee. Pretreatment and fractionation of corn stover by ammonia recycle percolation process // Bioresource Technology. – 2005. – № 96. – P. 2007–2013.

Получено 2.06.2011